

Fizykochemiczna charakterystyka układów rozdrobnionych w mineralurgii i biologii

Jan Drzymała

Janina Grodzka

Andrzej Pomianowski



Jan Drzymała
Janina Grodzka
Andrzej Pomianowski

**Fizykochemiczna charakterystyka
układów rozdrobnionych
w mineralurgii i biologii**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2008

Wydanie monografii finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
Decyzja 2077/B/T02/2007/33

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej

Recenzent
Paweł Nowak

Opracowanie redakcyjne
Agnieszka Ściepuro

Korekta
Alina Kaczak

Skład i łamanie
Danuta Szyszka

Projekt okładki
Danuta Szyszka

Zdjęcie na okładce
Monika Dzierżanowska

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez pisemnej zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

© Copyright by Jan Drzymała, Janina Grodzka, Andrzej Pomianowski, Wrocław 2008

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficwyd.pwr.wroc.pl>; e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-451-0

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej

Spis treści

Od autorów	6
CZĘŚĆ I. PROBLEMATYKA STAŁYCH MATERIAŁOWYCH	
<i>Andrzej Pomianowski</i>	
1. Ekspozycja podstaw problematyki.....	9
1.1. Wprowadzenie	9
1.2. Materia	11
1.3. Oddziaływania	15
1.4. Generowanie stałych materiałowych	17
1.5. Zasady klasyfikacji stałych materiałowych.....	22
1.6. Podsumowanie	29
2. Układy koloidalne.....	29
2.1. Wprowadzenie, pojęcia hydrofilowości, hydrofobowości i nieodwracalności	29
2.2. Podstawy teorii koagulacji	37
2.3. Koloidy hydrofilowe i micelizacja	37
2.4. Micele odwrócone.....	39
2.5. Mikroemulsje	40
2.6. Koloidy hydrofobowe	44
2.7. Materia miękka	46
3. Wybrane zagadnienie szczegółowe. Materia w stanach nadkrytycznych	50
3.1. Wprowadzenie	50
3.2. Właściwości powierzchniowe materii w stanach nadkrytycznych.....	53
Literatura.....	54
CZĘŚĆ II. KOLOIDY ŻYWEGO ORGANIZMU	
<i>Janina Grodzka</i>	
1. Wprowadzenie i ogólna refleksja na temat koloidów żywego organizmu	59
2. Aminokwasy	61
3. Białka	62
4. Pompa sodowo-potasowa jako przykład procesu sterowania	63
5. Rzędowość struktur białek (Angielski, 1985)	64
6. Internetowy bank danych białek	66
7. Struktura wody związanej w białku	68
8. Denaturacja białek	71
9. Komórka i jej otoczenie w organizmie	75
9.1. Cytoplazma	75
9.2. Schemat budowy błony komórkowej	76
9.3. Jądro komórkowe (<i>nucleus</i>)	77
10. Tkanka	78
10.1. Tkanka nabłonkowa	78
10.2. Tkanka łączna	82

10.3. Tkanka mięśniowa	85
10.4. Tkanka nerwowa	86
10.5. Krew	87
11. Płyny ustrojowe	91
Literatura	93

CZĘŚĆ III. UKŁADY ZDYSPERGOWANE W PROCESACH SEPARACJI

Jan Drzymała

Zestawienie symboli, ich definicje i wymiary fizyczne	97
1. Wprowadzenie	100
2. Zawiesiny	100
3. Separacja	105
3.1. Charakterystyka i struktura separacji	106
3.2. Składniki układu separacji	108
3.3. Cechy składników	109
3.4. Stratyfikacja	110
3.5. Rozdział na produkty	112
3.6. Analiza procesu separacji	112
3.6.1. Analiza separacji jako wzbogacanie	114
3.6.2. Analiza separacji jako klasyfikacja	123
3.7. Ocena i porównywanie wyników separacji	126
3.8. Piramidowa struktura cechy głównej wykorzystywanej do separacji	127
Literatura	131

Od autorów

Interdyscyplinarne opracowanie, które oddajemy Czytelnikom, powstało w wyniku współpracy trójki autorów specjalizujących się w odmiennych dyscyplinach naukowych. Opracowanie to, oprócz przekazania usystematyzowanych informacji dotyczących stanu wiedzy na temat szeroko pojętych stałych materiałowych w opisie fizykochemicznych procesów zachodzących w układach przemysłowych i przyrodniczych z udziałem obiektów silnie rozdrobionych, ma także pokazać uniwersalność i interdyscyplinarność tych zagadnień.

Ze względu na nieco odmienne zainteresowania autorów, każda z trzech części opracowania zachowała pewną odrębność. W opracowaniu uwidoczniło się, że autorem części pierwszej pt. „Problematyka stałych materiałowych” jest fizykochemik (Andrzej Pomianowski), drugiej pt. „Koloidy żywego organizmu” – biochemik (Janina Grodzka), a trzeciej pt. „Układy zdyspergowane w procesach separacji” – mineralurg (Jan Drzymała).

Książka opisuje różne stany materii i tworzone przez nią układy przez pryzmat stałych materiałowych. Jak napisano w książce, „Stałe materiałowe to nieskończony, *otwarty* zbiór wartości liczbowych, charakteryzujących wszelkie właściwości, dowolnych układów materialnych. Teoretycznym uzasadnieniem ich istnienia jest, prawie zapomniana, zwana czasem zerową, zasadą termodynamiki. Konsekwencją jej istnienia jest, że każdy wybrany fragment materii (np. grudka ziemi) ma swoje, nieraz niezwykle złożone, równanie stanu. Oznacza to, że każdy wybrany obiekt materialny, jeśli poddamy go z zewnątrz określonej zmianie parametrów (ciśnienia, temperatury, napromieniowania itp.), nie może zareagować *dowolnie*. Musi, z określoną prawami fizyki i chemii szybkością, *zacząć* ulegać konkretnym zmianom, wynikającym z jego, – na ogół nieznanego nam, z uwagi na złożoność składu i struktury – *równania stanu*.”

Cechą charakterystyczną stałych materiałowych jest ich hierarchiczna, piramidalna struktura. Szczyt piramidy zajmują UNIWERSALNE stałe materii, jej zaś szeroką podstawą są liczbowo określone normy – doraźnie tworzone przez ludzi na potrzeby np. techniki, handlu czy medycyny.”

Celem naszego opracowania jest próba zwrócenia uwagi na szczególną grupę *właściwości obszarów powierzchniowych* układów materialnych. Nauka i praktyka starają się opisywać je zbiorem powierzchniowych stałych materiałowych. Charakterystyczny sposób tworzenia i porządkowania tych stałych ilustrujemy wybranymi, z uwagi na specjalizację autorów, przykładami z dziedziny biochemii i technologii wzbogacania.

Autorzy dziękują wszystkim, którzy przyczynili się do powstania i wydania tej książki.

CZĘŚĆ I

Problematyka stałych materiałowych

1. Ekspozycja podstaw problematyki

1.1. Wprowadzenie

Stałe materiałowe to nieskończony, *otwarty* zbiór wartości liczbowych, charakteryzujących wszelkie właściwości, dowolnych układów materialnych. Teoretycznym uzasadnieniem ich definiowania jest, prawie zapomniana, zwana czasem zerową, zasada termodynamiki. Konsekwencją jej istnienia jest, że każdy wybrany fragment materii (np. grudka ziemi) ma swoje, nieraz niezwykle złożone, *równanie stanu*. (Układy, nie znajdujące się w stanie równowagi termodynamicznej, też je mają, ale z uwagi na ogromne często bariery aktywacyjne nie mogą stanu minimum energii swobodnej samorzutnie osiągnąć). Oznacza to, że każdy wybrany obiekt materialny, jeśli poddamy go z zewnątrz określonej zmianie parametrów (ciśnienia, temperatury, napromieniowania itp.), nie może zareagować *dowolnie*. Musi, z określoną prawami fizyki i chemii szybkością, *zacząć* ulegać konkretnym zmianom, wynikającym z jego – na ogół nieznanego nam, z uwagi na złożoność składu i struktury – *równania stanu*.

Cechą charakterystyczną stałych materiałowych jest ich hierarchiczna, piramidalna struktura. Szczyt piramidy zajmują UNIWERSALNE stałe materii, jej zaś szeroką podstawą są liczbowo określone normy – doraźnie tworzone przez ludzi na potrzeby np. techniki, handlu czy medycyny.

Celem naszego opracowania jest próba zwrócenia uwagi na szczególną grupę *właściwości obszarów powierzchniowych* układów materialnych. Nauka i praktyka starają się opisywać je zbiorem powierzchniowych stałych materiałowych. Charakterystyczny sposób tworzenia i porządkowania tych stałych ilustrujemy wybranymi, z uwagi na specjalizację autorów, przykładami z dziedziny biochemii i technologii wzbogacania.

Opracowanie tak podstawowego, dla poznania *istoty* materii, zagadnienia jak natura stałych materiałowych zasługuje, naszym zdaniem, na choćby krótką refleksję quasi-filozoficzną. Nasza zdolność poznawania świata i rozwijania ludzkiej sfery uczuć wymaga sprawnie, pod względem fizjologicznym, funkcjonującego mózgu. Gwarantuje on, gromadząc i przetwarzając sygnały dostarczane przez narządy zmysłów, zarówno poznanie naukowe, jak i artystyczne, łącząc wymogi logicznego rozumowania z pięknem doznań uczuciowych (Born, 1956).

Skarbnicą całej wiedzy materialnej i analizy twórczości artystycznej stały się uniwersytety. Niektóre z nich gmachy swych władz ozdabiają – obok nazwy – napisem *Arts and Sciences*, podkreślając nierozzerwalność tych dziedzin ludzkiego poznania.

Zanim przystąpimy do właściwego tematu uważamy za właściwe zwrócenie uwagi czytelników (Born, 1956) na istnienie pewnej grupy stałych materiałowych, będących *liczbami bezwymiarowymi*, których konkretne *wartości* są uzasadnieniem filozoficznej dyskusji na temat pierwotności *abstrakcyjnych teorii*, w stosunku do wyników do-

świadczalnych, lub pierwotności *ducha* w stosunku do *materii*. Dyskusja na ten temat trwa, a wielu uważa, że tzw. przestrzeń E (liczb E) Eddingtona dowodzi pierwotności *teorii*, a zatem pierwszeństwa niematerialnego ducha ludzkiego w stosunku do materii.

W tym opracowaniu postanowiliśmy jednak *objaśniać rzeczywistość* w konwencji zgodnej z poglądami Smoluchowskiego, a także Borna, którzy za *naukowe* uznawali wyłącznie teorie oparte na obserwacjach doświadczalnych, natomiast teorie, które nie mają takiego oparcia, zaliczyli do *twórczości artystycznej*, rządzonej uznanymi – choć jedynie względnymi i zmiennymi (Tatarkiewicz, 1988) kanonami piękna!

Podjmując się opracowania konkretnego problemu, musimy zdefiniować jego cel i zakres. Najlepiej, gdy definicja istoty zagadnienia jest krótka i jasna. Niestety w przypadku stałych materiałowych (*sm*) obszarów międzyfazowych (*psm*), podanie krótkiej definicji zagadnienia jest bardzo trudne.

Zbiór pojęć, wchodzących w skład omawianej tematyki, jest złożony z uwagi na fakt, że *powierzchnie* są z reguły granicami zetknięcia różnych ośrodków. *Stale* charakteryzujące wnętrze *określonego materiału* są parametrami *właściwymi*, mającymi ściśle określone wartości. Są właściwościami jednostki masy lub objętości materiału. *Stale*, które charakteryzują obszary powierzchniowe, są natomiast uzależnione od właściwości *wszystkich*, stykających się materiałów.

Rozpoczniemy od omówienia poszczególnych pojęć występujących w tytule opracowania. Powierzchnie są, w swej istocie fizykochemicznej, *obszarami* (Pomianowski, 2007), w których stykają się materiały graniczących ze sobą faz, a ich właściwości wiążą się z faktem tego bezpośredniego sąsiedztwa. Jedynie czystym chemicznie, prostym substancjom, które graniczą wyłącznie z własną parą nasyconą, można przypisać wartości stałych jednego, *określonego* materiału. Warto już tutaj zaznaczyć, że *prężność pary nasyconej* p_i indywidualum chemicznego, o nazwie i , jest jego podstawową stałą materiałową, gdyż w określonej temperaturze T , przy ustalonej wartości iloczynu $-pV$ definiuje jego potencjał chemiczny

$$\mu_i - \mu_i^0 = kT \ln p_i / p_i^0$$

Wielkość p_i^0 jest prężnością pary nasyconej, w wybranym stanie *standardowym*, a od tego wyboru zależy *wartość* liczbowa *standardowego* potencjału chemicznego μ_i^0 .

Trzeba też pamiętać, że występujący w tej zależności symbol k , zwany stałą Boltzmann, jest jedną z podstawowych, *uniwersalnych* stałych materiałowych. Stała ta wiąże się z teorią kinetyczną materii i wynikającą z niej zasadą ekwipartycji energii. W przypadku translacyjnego ruchu cieplnego cząsteczki, według tej zasady, na każdy stopień swobody jej ruchu przypada taki sam udział energetyczny $1/2 kT$. Słowo *stale* sugeruje ich stałą, niezmienną, określoną wartość liczbową. Ściśle jednak rzecz ujmując, gdy mówimy o stałych, myślimy o parametrach. Są to więc wielkości, które dla jednoznacznie określonego układu, nazywanego w naszym opracowaniu *materia-*

lem, przyjmują dokładnie określoną wartość, ale *tylko w precyzyjnie podanych warunkach*. Co więcej, kontynuując nasze rozważania, przekonamy się, że istnieje cała piramida hierarchiczna określonych klas stałych materiałowych. Aby tę hierarchię zilustrować, musimy baczniej przyjrzeć się ostatniemu słowu tytułu opracowania, mianowicie *materiałowi*. W zasadzie można *materiał* uważać za synonim *substancji*. Z uwagi jednak na nieprzeliczalny – w praktyce – zbiór substancji, dzielimy go na substancje proste (indywidua chemiczne) oraz substancje złożone, będące mieszaninami fizycznymi lub roztworami indywiduów chemicznych. Materiałem możemy zatem nazwać nawet bardzo złożony układ. Z kolei zetknięcie się dowolnych materiałów prowadzi do powstania obszarów powierzchniowych.

Bardzo rozległym i specyficznym działem obszarów powierzchniowych są te granice fazowe, które występują w nieorganicznych oraz organicznych *układach koloidalnych*. Najbardziej rozszerza się obecnie zainteresowanie działem układów zawierających cząstki o rozmiarach rzędu nanometra. Uzasadnieniem jest rosnące znaczenie praktyczne tzw. *nanotechnologii*. Dla wspomnianych układów szczególnie charakterystyczne jest zjawisko, które nazywamy ich *samoorganizowaniem* się. Od kilku lat pojawiają się prace, upatrujące w strukturze tych układów klucz do opisu procesów życia (Martin i Russell, 2002; Chilmonczyk, 2007). Biochemia oraz biofizyka, a szczególnie charakterystyczne dla nich stałe, stanowią obecnie, obok nanotechnologii, największe wyzwanie dla postępu nauki.

1.2. Materia

Za istotny krok w historii rozwoju myśli ludzkiej należy uznać stwierdzenie, że suma materii w otaczającym nas świecie nie ulega zmianom. Hipotezę tę dzielono początkowo na dwa człony. Jeden mówił o zachowaniu sumy energii, pomimo różnych form, jakie może ona przyjmować, drugi zaś o zachowaniu masy. Zarówno odkrycie promieniotwórczości, jak też sformułowanie przez Einsteina słynnej relacji

$$E = m c^2$$

dowodzą, że możliwość przekształcenia masy spoczynkowej, w równoważną jej energię promieniowania elektromagnetycznego i/lub korpuskularnego, pozwala na uznanie *energii* za istotę *materii*. Teoria Maxwella pozwoliła natomiast na zrozumienie centralnej roli ruchu ładunków elektrycznych w sformułowaniu praw rządzących jej zachowaniem.

Równanie Einsteina zawiera następną, ważną, uniwersalną stałą materiałową c precyzującą szybkość rozchodzenia się promieniowania elektromagnetycznego w próżni.

Nieco uwagi należy w tym miejscu poświęcić *masie*. Geniusz Newtona nie pozwolił mu na oddzielne traktowanie pojęć masy i siły. Klasyczne prawa ruchu sformuło-

wane zostały przez pojęcia pędu i działania (akcji). Geniusz jego następców sprawił zaś, że rozszyfrowali, zgodnie z wynikami rozwijających się badań eksperymentalnych, iż masa jest funkcją pędu (Born, 1956). Tak więc nauka wzbogaciła się o teorię transformacji Lorentza oraz akceptację zarówno *względnego charakteru czasu*, jak też *masy*. Ruch, nieustający nawet w temperaturze zera bezwzględnego, okazał się najistotniejszą właściwością materii. Pojęcia statyczne, takie jak na przykład potencjał elektrostatyczny Coulomba, swój pełny sens ujawniły dopiero w prawach dynamiki. Rozpatrując oddziaływania elektrostatyczne, definiujemy energię potencjalną układu przez ładunki i ich odległości. Zarówno energia, jak też równoważna jej masa stawaby się nieskończenie duże dla *punktu materialnego* przy założeniu, że energia ε jest proporcjonalna do odwrotności odległości. Warto przy okazji wspomnieć, iż liniowość różnych zależności spotykanych w fizyce jest tylko pozorna. Wynika ona ze zbyt wąskiego zakresu eksperymentowania i analizy wniosków. Dopiero wtedy, gdy we wzorze Coulomba $1/r$ zastąpiono potencjałem Yukawy $e^{-r/a}/r$ (a to stała rzędu 10^{-15} m), otrzymaliśmy właściwy obraz zmienności oddziaływań, gdy rozmiary cząstek stają się bardzo małe, charakterystyczne dla jądra atomowego. (Natomiast wartość $e^{-r/a}/r \approx 1/r$, gdy $r \gg a$). Po wprowadzeniu poprawki wynikającej z potencjału Yukawy równanie falowe Laplace okazało się zgodne z doświadczeniem. Teoria kwantów Plancka i długość fali materii λ de Broglie'a (wyrażające energię cząstek przez $\varepsilon = h\nu$, ich pęd zaś przez $p = hk$, gdzie $k = 1/\lambda$) wraz z potencjałem Yukawy doprowadziły m.in. do teoretycznego uzasadnienia istnienia cząstki elementarnej, nazwanej *mezonem*.

Nie będziemy tu rozwijać koncepcji ziarnistej struktury energii, wynikającej z opracowanej przez Plancka teorii kwantów. Wystarczy przypomnieć, że energia pojedynczego kwantu energii jest iloczynem stałej Plancka h , elementarnej kwantu działania, oraz częstotliwości ν . Pojedynczy kwant energii ma jednak znaczną wartość dopiero w układach, których drgania zachodzą z bardzo dużymi częstotliwościami. W temperaturach zwykle spotykanych wartość pojedynczego kwantu ruchów termicznych cząsteczek, jak też obiektów makroskopowych, jest znikoma. Można więc praktycznie przyjąć, że energia zmienia się w tych układach w sposób ciągły, nie zaś skokowy. W opisie natomiast określonych zjawisk w skali molekularnej, jak np. widm spektralnych, kwantowy charakter przekazywania energii nabiera podstawowego znaczenia. Konieczność pamiętania o kwantowym charakterze energii przywołujemy tutaj, aby przy tej okazji zaprezentować stałą h Plancka, jako przykład następnej, *uniwersalnej stałej materiałowej*.

Przypomnijmy tu (Born, 1956), że odpowiednie wyrażenia, będące kombinacją uniwersalnych stałych materiałowych, dają ich nowy typ, wspomniane wcześniej, bezwymiarowe liczby E . Przykładem mogą być: stosunek masy protonu do masy elektronu $E_m \approx 1850$, albo $E = h c / 2\pi e^2 \approx 137$, (tu e jest ładunkiem elektrycznym elektronu). Eddington stworzył n -wymiarową *przestrzeń fazową* E , opisując ją wzorem

$$f(n) = 1/2n^2(n^2 + 1),$$

który dla liczb $n = 2, 4, 6, \dots$ itd. dawał wartości 10, 136, 366 ..., a po pewnym przekształceniu także 1847,9. Wysnuł stąd wniosek, że stałe uniwersalne są *świata materii* narzucone z *zewnątrz*, a nie pochodzą z doświadczeń.

Nie jest zadaniem tego opracowania systematyczne omawianie zagadnień chemii fizycznej, potrzebne do ścisłego zdefiniowania pojęcia materii. Jedyne *najogólniej* zajmujemy się problemem systematyzowania zbiorów. Porządkowanie może opierać się na różnych zasadach. Konkretnymi przykładami mogą być kalendarze chemiczne, encyklopedie techniczne czy też farmakopee, opisujące właściwości, a więc w istocie *stałe materiałowe*, wszystkich występujących w przyrodzie pierwiastków chemicznych, ich związków, a także mieszanin tych pierwiastków i ich połączeń.

Aby omawiać rolę stałych materiałowych, odnoszących się w szczególności do obszarów międzyfazowych, nie wystarcza jednak jeden rodzaj systematyki. Na najprostszym przykładzie możemy zilustrować, jaka jest tego przyczyna. Gdy wyznacza się podstawową właściwość ciekłej wody, taką jak jej gęstość (w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem), wystarczy dokładnie zmierzyć objętość, np. grama wody. (Warto przy tym zwrócić uwagę, jak wiele *wzorców miar fizycznych* związane kiedyś z właściwościami wody). W przestrzeni pozbawionej grawitacji gram wody, w określonej temperaturze, tworzy kulkę (o objętości ok. 1 cm^3). Kulka ta ma oczywiście określoną powierzchnię. Możemy teraz wyobrazić sobie ten sam gram wody w postaci miliarda małych kuleczek, w których gęstość wody, choć niezauważalnie, jednak się zmieni. W istocie, w małych kuleczkach, z uwagi na większą krzywiznę ich powierzchni, woda jest silniej *ściśnięta* niż w dużych, co nie ma dużego znaczenia, gdyż wartość jej współczynnika ściśliwości jest bardzo mała. W miarę rozdrobnienia zmieni się jednak także prężność nasyconej pary wodnej. W miarę coraz silniejszego zakrzywiania się powierzchni, coraz mniejszych kropelek, wzrasta nad nimi prężność pary nasyconej, co oznacza zmianę *potencjału chemicznego* ciekłej wody, wraz ze spadkiem rozmiarów cząstki. Samorzutne łączenie się drobnych kropli wynika ze spadku potencjału termodynamicznego układu, dążącego do stanu równowagi. Jest to dowód na to, że w obszarach powierzchniowych gromadzi się *nadmiarowa energia swobodna*. Ta, nadmiarowa energia swobodna powierzchni, jest *źródłem napięcia międzyfazowego*, podstawowej *stałej materiałowej* obszarów powierzchniowych.

Ścisłą definicją napięcia powierzchniowego czystej substancji γ jest, zgodnie z przedstawionym rozumowaniem, przyrost energii swobodnej Ω_i , rozpatrywanej, czystej substancji rodzaju i , towarzyszący *jednostkowemu* przyrostowi pola jej powierzchni A , przy ustalonej T oraz wartości potencjału chemicznego $\mu_i = -pV$,

$$(\partial \Omega_i / \partial A)_{T, -pV} = \gamma_i^0 = \omega_i^s.$$

O konieczności stosowania, w ścisłych rozważaniach dotyczących termodynamiki *zjawisk powierzchniowych*, potencjału Ω przypomniał niedawno Platikanov (Toshev i Platikanov, 2006).

W układzie o koloidalnym rozdrobieniu cząstek (rzędu rozmiarów 1 mikrometra) taka sama ilość substancji ma już wyraźnie podwyższony potencjał termodynamiczny. W układach o rozmiarach nanometrów zmiany te sięgają nawet kilkudziesięciu procent. Gdy dokładniej przeanalizujemy to zagadnienie, stwierdzamy, że przyczyną zależności właściwości substancji od jej rozmiarów jest istnienie *obszarów powierzchniowych*, które należy charakteryzować ich *powierzchniowymi stałymi materiałowymi*.

W dotychczasowych rozważaniach, dotyczących materii, poznaliśmy dwie *główne kategorie* stałych materiałowych.

Pierwsza z nich, to stałe *uniwersalne*, takie jak: k , c , h , które pojawiają się we wzorach opisujących właściwości dowolnego materiału, ale mają zawsze tę samą wartość. Możemy użyć tu pewnej analogii z dziedziny matematyki. Wielkość π jest ściśle zdefiniowaną liczbą, jednak jej wartość możemy wyznaczać z coraz większą precyzją, której granicą są aktualne możliwości obliczeniowe komputerów. Podobnie, na wiele sposobów możemy coraz precyzyjniej wyznaczać wartości wszystkich stałych należących do kategorii *uniwersalnych*.

Druga kategoria, to stałe materiałowe, które są pochodnymi cząstkowymi (różnych rzędów i względem rozmaitych parametrów) *potencjałów chemicznych* dowolnego rodzaju materiału, będącego w *stanie równowagi termodynamicznej* ze swym otoczeniem. Te właśnie stałe są ważnymi danymi, wypełniającymi różne tablice, kalendarze i poradniki. Najistotniejszą, decydującą dla granic faz rolę ma – należąca do tej kategorii stała materiałowa – nadmiarowa, właściwa energia swobodna obszarów międzyfazowych ω_1^s .

Trzecia, znacznie większa kategoria stałych, nie opisuje stanów równowagowych, lecz charakteryzuje materię w trakcie zachodzących w niej przemian. Z tej grupy zjawisk wyodrębniamy kategorię procesów biegnących ze stałą szybkością. Są to procesy w tzw. stanach ustalonych, czyli *stacjonarnych*.

Jako *czwartą*, ostatnią definiujemy kategorię stałych *normatywnych*.

Dwie ostatnio wspomniane grupy stałych mają szczególne znaczenie dla opisu procesów zachodzących w organizmach żywych. Procesy te badane są przez biochemików i biofizyków, a układy, w których zachodzą, należą do kategorii rozdrobnienia koloidalnego. Aby uzmysłwić czytelnikowi złożoność zagadnienia, trzeba przypomnieć jak liczne i różnorodne są procesy przemian materii w organizmach żywych. Do ich opisu potrzebujemy precyzyjnych informacji o takich układach, jak np. oddechowcy, krążenia, czy też pokarmowy. Potrzebujemy też jakościowych i ilościowych charakterystyk, dotyczących poszczególnych rodzajów tkanek oraz płynów ustrojowych.

Z naciskiem należy podkreślić, że właśnie rozwój nauk biologicznych i medycznych, wymusza obecnie, w ogromnym stopniu, szeroki i bardzo szybki postęp w podstawowych badaniach fizykochemicznych.

1.3. Oddziaływania

W dotychczasowych rozważaniach uwagę skupiliśmy na istocie materii i formach jej występowania. W rozszerzonym tytule opracowania wyraziliśmy intencję bliższego zajęcia się układami o znaczeniu praktycznym. W związku z tym, ograniczymy się do opisu tych stanów materii, które są bliskie przeciętnym, zwanym czasem normalnymi, warunkom temperatury i ciśnienia w otaczającym nas świecie przyrody i techniki. Świadomie rezygnujemy z opisu *ekstremalnych stanów materii*, a więc z omawiania zagadnień materii kosmicznej, czy też występujących, także w warunkach ziemskich, przemian jądrowych oraz procesów, zwanych potocznie wysokoenergetycznymi.

Ograniczenie to powoduje, że omawiane przez nas stałe materiałowe reprezentują tylko te właściwości materii, które wynikają ze zwykłych oddziaływań chemicznych i fizycznych, spotykanych w popularnych, licznie występujących materiałach. Zaskakujący może się przy tym wydać fakt, iż nauka w ciągu jednego tylko stulecia odeszła aż tak bardzo daleko od początkowego, ostrego podziału, odróżniającego materię nieorganiczną i organiczną, a nawet nieożywioną i ożywioną. Coraz częściej mówi się, z jednej strony, tylko o chemii węgla, albo innego, wybranego pierwiastka, a z drugiej o zdolności do samoorganizowania się materii. Początku tych zmian, w opisie otaczającego nas świata, upatrywać można w chwili, w której zdano sobie sprawę z istotnych różnic oddziaływań zwanych chemicznymi i tych, które definiujemy jako fizyczne.

Zadajmy sobie pytanie, jakie to szczególne właściwości materii umożliwiają nam przeprowadzenie jej podziału na *żywą i martwą*? Szczególnie ważne wydaje się to dlatego, że praktycznie zawsze, z rzadkimi raczej wyjątkami, mówiąc – zarówno o życiu, jak też o obszarach powierzchniowych – mamy na myśli układy zawierające wodę. A właśnie dla wody i jej roztworów zagadnienia, które poruszamy, mają kluczowe znaczenie.

Klasyczny stał się już podział, nie tyle związków, co raczej *wiązań chemicznych*, na takie, które polegają na:

- wspólnym *użytkowaniu* przez *atomy* pierwiastków niektórych ich elektronów i/lub protonów, jak w przypadku czystych, molekularnych połączeń kowalencyjnych, oraz w fazach metalicznych oraz półprzewodzących, albo:
- przeniesieniu elektronów pomiędzy atomami lub grupami atomów, z utworzeniem jonów, a w szczególności na:
- powstaniu *wiązań wodorowych*, będących odrębną, niedostatecznie jak dotąd, teoretycznie opisaną właściwością materii, polegającą na pojawieniu się *wiązania wodorowego*, jako innego niż elektron lub proton, lecz *kolektywnego* składnika materii.

Jest sprawą oczywistą, że każde z oddziaływań opisanych typów, a najczęściej ich nakładanie się, jest w każdym konkretnym związku, czy w konkretnej fazie jednorodnej, scharakteryzowane wartościami odpowiednich stałych materiałowych. W tym

sensie stałą materiałową jest orbital, lub zespół orbitali, położenie poziomu Fermiego, czy też np. szerokość strefy wzbronionej konkretnego półprzewodnika.

Do grupy, bardzo ważnych danych, dotyczących obszarów powierzchniowych, zaliczamy szczególnie interesujące nas takie stałe, jak wartość *powierzchniowego zakrzywienia* pasm walencyjnych oraz związane z tym zmiany przewodnictwa, jak też przypowierzchniowe zmiany mocy wiązania wodorowego! Każde ze wspomnianych oddziaływań fizykochemicznych wiąże się z określonym polem sił, prowadzącym do powstania wiązań o określonej energii. Możemy więc ułożyć całą skalę wartości energii wiązań chemicznych, od najsilniejszych do najsłabszych. Utało się potoczne określenie, że energia wiązań chemicznych jest *znacznie większa* niż oddziaływań fizycznych, w przeliczeniu na jeden atom czy cząsteczkę.

Obiektywną, uniwersalną miarą do porównywania wartości sił oddziaływań, a także do określania energii wiązań chemicznych, jest podawanie ich wartości, jako wielokrotności iloczynu kT .

Trwałość termiczna związków chemicznych jest ograniczona. Wraz ze wzrostem temperatury ulegają coraz silniejszej dysocjacji, przy czym ilościową miarą trwałości jest wartość odpowiedniej, *materiałowej* stałej równowagi, wspomnianej reakcji.

Na zakończenie tej części rozważań zwróćmy uwagę na fakt, że wzrost złożoności materiału wymaga dalszego rozszerzenia pojęcia stałej materiałowej. Dobrze zilustruje to przykład z dziedziny biochemii. Każdy złożony organizm możemy analizować jako bardziej lub mniej rozbudowaną strukturę. Jej podstawową cegiełką jest komórka, podobnie jak atom pierwiastka, posiadająca jeszcze swe ściśle określone, wewnętrzne fragmenty. Jako materiały, także te fragmenty mają swe stałe materiałowe. Od struktury jądra komórkowego, po składniki płynów ustrojowych. Aby jednak scharakteryzować np. krew konkretnego człowieka, trzeba zbadać i określić wiele wartości jej stałych. Czy ich wartość (np. pH) jest u wszystkich osób ściśle jednakowa? Nie, dla materiałów *złożonych* leży ona zawsze w pewnym, określonym *przedziale*. Jego szerokość zależy od ogromnej liczby czynników, *parametrów stanu*. Dokonując oceny musimy je zawsze uwzględnić.

Przedstawiony tok rozumowania uzasadnia zatem istnienie grupy stałych, które decydujemy się nazwać *normatywnymi*. Zebrane w odpowiednie zbiory norm, pozwalają przez wykonanie ściśle przepisanych procedur określić wartość *sm*, względnie *psm*, dla indywidualnego, nawet bardzo złożonego materiału. Jedna, lub wiele takich wartości, pozwala scharakteryzować *materiał* dowolnej natury (materiałem jest w tym znaczeniu także żywy organizm lub jego element). Istnienie tak pojmowanych *stałych normatywnych* jest niezwykle istotne we wszystkich dziedzinach życia. Pozwalają one rozróżnić np. *jakość* lub *stan* bardzo nieraz ważnych w praktyce układów. Rozpatrywanym *układem* jest zarówno żywy organizm, urządzenie techniczne, a nawet przebiegające w nich *procesy*. Prócz tak popularnych parametrów, jak temperatura, objętość czy ciśnienie, te właśnie parametry, *stałe normatywne*, są podstawą *stałych procesowych*. Wartości tych wielkości opisują zatem globalnie przebieg dowolnych zdarzeń w badanych, mniej lub bardziej złożonych układach.

Zajmiemy się obecnie zasadami, które należy przestrzegać, albo brać pod uwagę w definiowaniu i doświadczalnym wyznaczaniu popularnych stałych materiałowych układów będących w stanie równowagi termodynamicznej.

1.4. Generowanie stałych materiałowych

Symbole stosowane w wyrażeniach definiujących stałe

$\Omega_{T, V, -pV}$	energia swobodna układu otwartego,
$\Omega_i, T, V, -pV$	energia swobodna czystej substancji (i),
$\Omega_0, T, V, -pV$	energia swobodna czystego rozpuszczalnika,
$\Omega_i, T, V, -pV$	parcjalna (właściwa) energia swobodna składnika (i) układu otwartego,
$\mu_i = (\partial\Omega / \partial N_i)_{T, V, N_{j \neq i}}$	potencjał chemiczny składnika (i) układu otwartego,
$\mu_i^0 = \mu_i - kT \ln p_i / p_i^0$	standardowy potencjał chemiczny zależny od wyboru standardowej wartości prężności pary składnika (i),
N_i	liczba moli składnika (i) układu (roztworu) dwuskładnikowego,
$N - N_i$	liczba moli rozpuszczalnika,
N	całkowita liczba moli składników roztworu,
$x_i = N_i / N$	ułamek molowy składnika (i) w roztworze,
$x_{\text{rozp}} = 1 - x_i$	ułamek molowy rozpuszczalnika układu dwuskładnikowego,
x_{\pm}	średnie stężenie roztworu elektrolitu,
$[x_{\pm}]$	średnia aktywność elektrolitu,
$[x_s]$	aktywność roztworu, gdy składnikiem jest sól,
$f(\mu_i, T)$	współczynnik aktywności,
M_i	masa cząsteczkowa składnika (i),
$\bar{M}_n = m / n = (\sum_i n_i M_i) / (\sum_i n_i)$	liczbowo średnia masa cząsteczkowa,
$\bar{M}_m = \sum_i (m_i / m) M_i$	masowo średnia masa cząsteczkowa,
$m = \sum_i m_i$	masa próbki materii,
$(\partial\Omega / \partial A)_{T, V, -pV} = \gamma$	nadmiarowa energia swobodna powierzchni układu otwartego, czyli (napięcie międzyfazowe),
$\gamma_i^0 = (\partial \Omega_i / \partial A)_{T, -pV} = \omega_i^s$	napięcie powierzchniowe czystego składnika (i)
$s^s = -(\partial\gamma / \partial T)_{\mu}$	nadmiarowa, cząstkowa (właściwa) entropia powierzchni,
γ^0	napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika,

$\pi = -\Delta\gamma = -(\gamma - \gamma^0)$	ciśnienie powierzchniowe roztworu,
$(\partial\gamma/\partial\mu_i)_T = F_i$	nadwyżka powierzchniowa Gibbasa składnika (i),
$\Gamma = -d\gamma/d\mu_s = -d\gamma/2RT d \ln [x_s]$	równanie adsorpcji Gibbasa,
$-d\gamma/d[x_s] = 2RT\Gamma/[x_s]$	alternatywny zapis równania adsorpcji Gibbasa,
$(\partial S/\partial t)_T$ oraz $(\partial s/\partial t)_T$	źródło i gęstość źródła entropii,
$d\Omega = (\partial\Omega/\partial T)_\mu d\mu + (\partial\Omega/\partial\mu)_T dT$	podstawa relacji Maxwella,
$d\mu/dT = (\partial\Omega/\partial\mu)_T / (\partial\Omega/\partial T)_\mu$	relacja Maxwella,
$T = pV/R$, $R = k N_A$	równanie stanu gazów doskonałych, N_A – stała Avogadra,
$\bar{l}^2 = 2Dt$	średnie kwadratowe przesunięcie dyfuzyjne,
$D = kT/6\pi\eta r$	współczynnik dyfuzji kulistych cząstek o promieniu r .

Stałe materiałowe mogą być generowane na różne sposoby. Zależy to, między innymi, od rozpatrywanego układu oraz liczby zmiennych parametrów układu. Dla przykładu, w tym rozdziale zdefiniujemy wielkości psm (powierzchniowych stałych materiałowych), powiązane ze stałymi materiałowymi roztworu. Opiszemy napięcie międzyfazowe roztworów soli γ , w zależności od takich parametrów stanu układu, jak temperatura T , stężenie w postaci ułamka molowego x_s oraz współczynnik aktywności f . Aktywność soli definiuje wyrażenie $[x_s] = f x_s$. Musimy tu uwzględnić fakt, że współczynnik aktywności f zależy zarówno od typu elektrolitu, temperatury, jak też od stężenia roztworu. (Typ elektrolitu determinuje liczbę moli jonów z 1 mola soli).

Typ elektrolitu	Stężenie roztworu	Aktywność roztworu	Aktywność soli
	x_{\pm}	x_{\pm}	x_s
1–1 2–2 3–3	x_s	$f_{\pm} x_s$	$f_{\pm}^2 x_s^2$
1–2 2–1	$4^{1/3} x_s$	$4^{1/3} f_{\pm} x_s$	$4 f_{\pm}^3 x_s^3$
1–3 3–1	$27^{1/4} x_s$	$27^{1/4} f_{\pm} x_s$	$27 f_{\pm}^4 x_s^4$
3–2 2–3	$108^{1/5} x_s$	$108^{1/5} f_{\pm} x_s$	$108 f_{\pm}^5 x_s^5$

Uwzględnimy zależność Gibbasa, zgodnie z którą zmiana nadmiarowej entropii powierzchniowej s^s , przy stałym (w całym układzie, wraz z obszarem powierzchniowym) potencjale chemicznym $\mu_{i=sól} (\mu_s)$, jest pochodną cząstkową napięcia międzyfazowego γ względem temperatury T :

$$s^s = -(\partial\gamma/\partial T)_{\mu_s}.$$

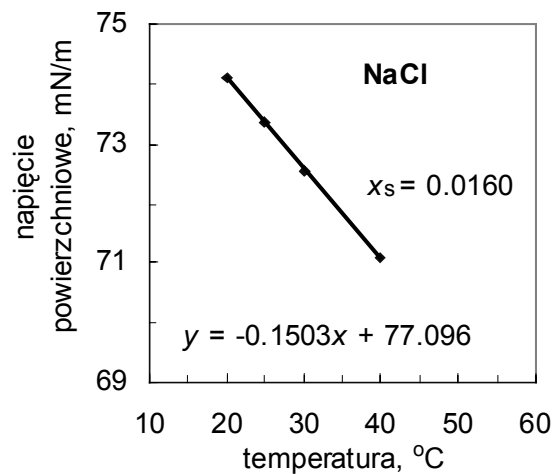
(Pamiętajmy, że w układzie dwuskładnikowym (soli 1–1 wartościowej) stężenie $x_{sól} = (1 - x_{sól})_{woda}$).

W równaniu tym mamy do czynienia z zależnością pomiędzy dwiema psm , to jest: napięciem powierzchniowym γ oraz nadmiarową entropią powierzchniową s^s . Bezpośrednie skorzystanie z podanego równania jest trudne, gdyż potencjał chemiczny zale-

ży od składu roztworu oraz od współczynnika aktywności, a ten z kolei zależy także od typu elektrolitu, oraz od temperatury roztworu. Zaczynamy od wyznaczenia zmian temperaturowych γ roztworu przy stałym stężeniu soli, tzn. stężeniowej nadmiarowej entropii powierzchniowej

$$s^{x_s} = -(\partial\gamma / \partial T)_{x_s}.$$

Zależność ta dla wielu roztworów jest łatwa do wyznaczenia wtedy, gdy w omawianych obszarach stężeń soli, w roztworach wodnych o ustalonym składzie, związek pomiędzy γ i T jest liniowy (rys. I.1). Dlatego wyznaczanie *aktywnościowej* termodynamicznej entropii nadmiarowej s^s rozpoczęliśmy od wyznaczenia *stężeniowej* nadmiarowej entropii powierzchniowej s^{x_s} .



Rys. I.1. Zależność napięcia powierzchniowego wodnego roztworu soli (NaCl) od temperatury dla stężenia roztworu, wyrażonego za pomocą ułamka molowego, wynoszącego $x_s = 0,0160$.
Na podstawie danych skompilowanych przez Abrazona i Gauchberga (1993)

Rozpatrując stan równowagi w układach otwartych, jedynych, które gwarantują prawidłowy opis właściwości obszarów międzyfazowych, musimy mieć pewność, że charakteryzujące je wielkości są funkcjami stanu. Oznacza to, iż wartość każdej rozpatrywanej wielkości nie zależy od drogi, na której rozpatrywany układ *wybrany stan* osiągnął. Aby ten stan roztworu jednoznacznie opisać, musimy precyzyjnie znać jego temperaturę T oraz skład, opisany potencjałem chemicznym μ_s (związanym jednoznacznie z potencjałem chemicznym rozpuszczalnika przez równanie Gibbsa–Duhema).

Skład roztworu dwuskładnikowego jest jednoznacznie określony ułamkiem molowym soli x_s , natomiast aktywność $[x_s]$ wymaga dodatkowo znajomości współczynnika

aktywności f (który jedynie w roztworach rozcieńczonych ma stałą wartość, zwyczajowo przyjmowaną za 1). Ogólnie jednak $\gamma = f(T, \mu_s)$. W języku matematycznym fakt, że dana wielkość jest funkcją stanu, wyrażamy tym, że posiada ona różniczkę zupełną.

Napięcie powierzchniowe zatem musi mieć różniczkę zupełną $d\gamma$, będącą sumą różniczek, uwzględniających wartości związane ze wszystkimi pochodnymi cząstkowymi (tu – względem temperatury i potencjału chemicznego soli)

$$d\gamma = (\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s} dT + (\partial\gamma / \partial \mu_s)_T d\mu_s.$$

skąd
$$d\gamma = (\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s} dT + (\partial\gamma / \partial \mu_s)_T d\mu_s$$

albo
$$d\gamma / dT = (\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s} + (\partial\gamma / \partial \mu_s)_T d\mu_s / dT.$$

W stanie równowagi warunek całkowalności (Eulera) wymaga równości tzw. pochodnych krzyżowych, czyli:

$$(\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s} / d\mu_s = (\partial\gamma / \partial \mu_s)_T / dT,$$

co fizycznie sprowadza się do takiego powiązania zmian pochodnych cząstkowych, względem parametrów stanu, aby w stanie równowagi wzajemnie się kompensowały.

W przedstawionych równaniach w sposób wyraźny widać *brak autonomiczności* obszarów powierzchniowych. Ich stałe materiałowe (psm), takie jak zdefiniowane już wcześniej nadmiarowa entropia powierzchniowa:

$$s^s = -(\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s},$$

oraz nadwyżka powierzchniowa soli:

$$\Gamma = -(\partial\gamma / \partial \mu_s)_T,$$

zawsze są powiązane ze stałymi materiałowymi sąsiadujących faz objętościowych, takich jak prężność pary nasyconej rozpuszczalnika, która definiuje jego aktywność, oraz z wielokrotnie już wspomnianym składem roztworu, określającym jego różne właściwości, m.in. gęstość.

Z definicji potencjału chemicznego roztworu soli złożonej z dwu jednowartościowych jonów (gdy $\nu = 2$) mamy:

$$\mu_s = \mu_s^0 + 2RT \ln f x_s$$

gdzie f jest średnim współczynnikiem aktywności soli, w pełni zdysocjowanego silnego elektrolitu, a *ułamek molowy* sumy jonów $x_{k+} + x_{a-} = 2 x_s$, jest dwa razy większy niż soli.

Dla $T = \text{const}$:

$$\Gamma = - d\gamma / d\mu_s = - d\gamma / 2RT d \ln [x_s]$$

czyli

$$- d\gamma / d[x_s] = 2RT\Gamma / [x_s].$$

Obecność jonów w roztworze oraz ich hydratacja wpływają w sposób istotny na zmniejszanie prężności pary wody nad roztworem, a zatem także na *aktywność* rozpuszczalnika.

W przypadku soli, które nie dysocjują całkowicie, oraz soli niesymetrycznych (rozpadających się na ν jonów, ale o *różnych wartościowościach*), odpowiednie wzory matematyczne komplikują się, zgodnie z podaną wcześniej tabelką.

Ponieważ w praktyce, do opisu stanu roztworów stosuje się *niesymetryczny* układ współczynników aktywności, o dwu różnych wartościach f (tzn. $f_{\text{wody}} \neq f_{\text{soli}}$), największą trudnością eksperymentalną jest gromadzenie bardzo *precyzyjnych* danych w obszarach o najmniejszych i największych stężeniach soli.

Podane poprzednio równania są dwiema postaciami znanego *równania adsorpcyjnego* Gibbsa. Pozwala ono wyznaczać nadwyżki powierzchniowe (względnie niedobory) każdego ze składników roztworu. W dwuskładnikowym roztworze symetrycznej soli, zawierającej jony jednowartościowe, ułamek molowy wody (a więc rozpuszczalnika) wynosi $1 - x_{\text{soli}}$, zatem już pojedyncza seria doświadczeń dla roztworów o różnych składach pozwala określić izotermy adsorpcji (a zatem zależności nadwyżek powierzchniowych od stężenia), zarówno dla soli, jak też wody.

Szczególnie ważnym zagadnieniem jest precyzyjne wyznaczanie psm , będącej nadmiarową entropią powierzchniową roztworu

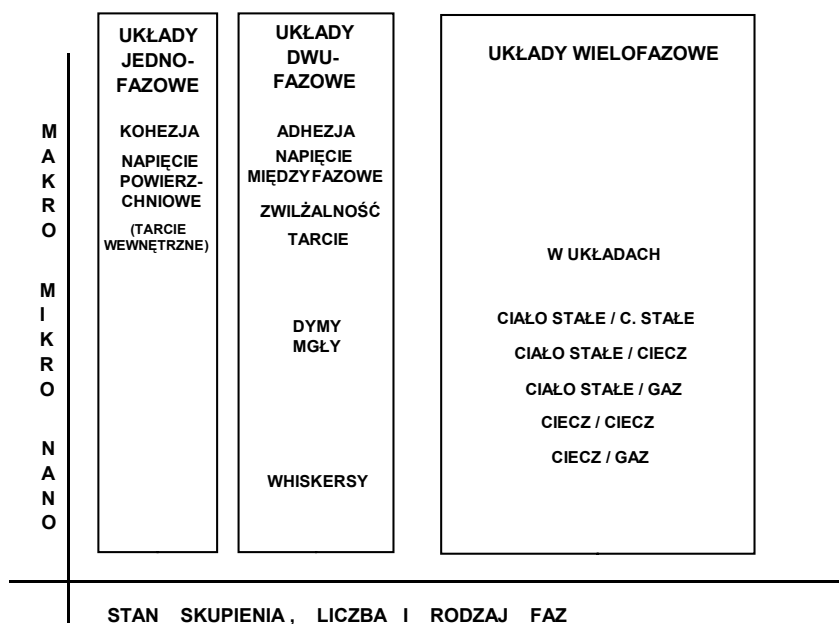
$$s^s = - (\partial\gamma / \partial T)_{\mu_s}$$

gdyż dopiero ona daje pełną możliwość określenia *typu izotermy adsorpcji* badanej substancji. Wartość energii swobodnej adsorpcji roztworu, którego nadwyżki powierzchniowe zmieniają się ze zmianą *stężenia*, zgodnie z izotermą Langmuira, jest w pełni określona *konfiguracyjną* składową entropową. Gdy opis możliwy jest dopiero po zastosowaniu równania Frumkina, prócz *idealnej* składowej entropowej, musimy uwzględnić składową entalpową, pochodzącą od sił oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi na powierzchni cząsteczkami.

Eksperymenty stają się bardzo pracochłonne wtedy, gdy prócz pomiarów napięcia powierzchniowego w różnych temperaturach, sami musimy wyznaczać współczynniki aktywności soli. Niekiedy jest to zabieg uciążliwy, szczególnie w silnie stężonych roztworach.

1.5. Zasady klasyfikacji stałych materiałowych

Istnieje wiele sposobów klasyfikacji stałych materiałowych. Jeden z możliwych przedstawiono na rys. I.2.



Rys. I.2. Jeden z możliwych schematów klasyfikacji stałych materiałowych. Wszystkie ujęte na rysunku układy można rozpatrywać w trzech sytuacjach: a) w stanach równowagi, b) w stanach stacjonarnych, c) w stanach nieustalonych. Od tego wyboru zależy charakter parametrów opisujących układ (Grodzka i inni, 2008)

Zaproponowana na rys. I.2 *klasyfikacja układów*, których właściwości są charakteryzowane różnymi stałymi materiałowymi, opiera się na *dwu* parametrach opisujących ich stan rozdrobnienia oraz skupienia.

Łatwo zauważyć, że *powierzchniowe stałe materiałowe*, a zatem te, których opis jest podstawowym zadaniem naszego opracowania, muszą odgrywać coraz większą rolę w układach o wzrastającym stopniu rozdrobnienia. Wynika to ze wzrostu stosunku pola powierzchni do otaczanej przez nią objętości.

Aby naszkicować związane z tą prawidłowością komplikacje badawcze, posłużymy się przykładem powstawania na powierzchni ciał stałych, w kontakcie z roztworami (szczególnie wodnymi) – podwójnych warstw elektrycznych

Szczególnie dużym zainteresowaniem badaczy cieszy się krzemionka w roztworach o różnych pH (Kosmulski, 2001). Opracowano więc zarówno modelowe opisy równowa-

gi, które służą do objaśniania mechanizmu powstawania *ładunku powierzchniowego* na krzemionce, jak też do doświadczalnego wyznaczenia powierzchniowych stałych materiałowych *psm*, służących do jego charakteryzowania. Nie budzi wątpliwości fakt, że podstawowymi jonami, decydującymi o ładunku krzemionki, są (wiążące się z jej powierzchnią i modyfikujące jej strukturę) jony hydroksylowe. (Jony te nazywamy w takich przypadkach *potenjalotwórczymi*). Miareczkując odważone próbki rozdrobionej krzemionki roztworami silnych kwasów oraz zasad i powtarzając tę procedurę wielokrotnie, można określić, w jakim pH dana powierzchnia osiąga zerową wartość gęstości ładunku, czyli wartość *pzł* krzywej elektrokapilarnej. Trzeba jednak pamiętać, że ze wzrostem pH wzrasta rozpuszczalność krzemionki i jej skłonność do tworzenia roztworów koloidalnych! (W klasycznych pomiarach elektrokapilarności rtęci mierzy się wprost lub pośrednio zmiany napięcia powierzchniowego związane z potencjałem polaryzacji).

Ogromne rozszerzenie możliwości badania zarówno struktury powierzchni ciał stałych w skali molekularnej, jak też powiązania zachodzących na niej przemian ze sposobem wstępnego jej przygotowania dało wprowadzenie ok. 1994 roku badań metodą spektroskopii sił atomowych – AFM (Furtak, 1994).

Na dowolnych ciałach stałych parametrem związanym z *pzł* jest zwilżalność ich powierzchni. Łatwo jednak wykazać zależność tej wartości od obecności w roztworze innych, niż jony hydroksylowe, substancji. Co więcej, także *przepływ* roztworu, powoduje zmianę gęstości ładunku powierzchni.

Prowadzi to do konieczności zdefiniowania innej jeszcze wartości *psm*. Jest nią *iep* *wartość potencjału punktu izoelektrycznego*. Teoria *efektów* elektrokinetycznych zakłada, że efekty te zanikają, gdy tzw. *płaszczyzna poślizgu*, pomiędzy dwoma, noszącymi ładunki elektryczne ośrodkami, przyjmuje zerową wartość potencjału $\zeta = 0$. Najnowsze prace prowadzone w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (Bratek-Skicki, 2008) uściślają definicję pojęć i wyjaśniają ostatecznie problem zależności ζ od szorstkości powierzchni.

Niezależnie od położenia określonej stałej w hierarchii ich ważności oraz od zagadnienia klasyfikacji stałych materiałowych, należy zwrócić uwagę na istnienie szczególnego ich typu, mianowicie na stałe bezwymiarowe. Bliższe rozpatrzenie problemu liczbowych wartości stałych prowadzi do wniosku, iż w większości konkretnych *właściwości materii* wybieramy określony jej stan jako *standardowy* i dopiero do niego odnosimy stałe określane dla *innych* wartości parametrów stanu. Tak określone wartości bezwymiarowych stałych nazywamy *względny*. Wartości bezwzględne otrzymujemy mnożąc stałe względne, przez ich wartość standardową, z reguły posiadającą określone wymiary fizyczne.

Zdefiniowane wcześniej, różne typy stałych materiałowych są potrzebne do opisywania stanów i przemian materii w bardzo różnorodnych układach. Systematyczne ich omawianie wymaga dokonania takiej klasyfikacji, która podkreśli związek między złożonością układu a typem, czyli położeniem definiowanej stałej w hierarchii ich ogólności.

Jedną z możliwych propozycji klasyfikacji pokazaliśmy na rys. I.2, przedstawiającym podział rozpatrywanych układów oparty na *trzech kryteriach*:

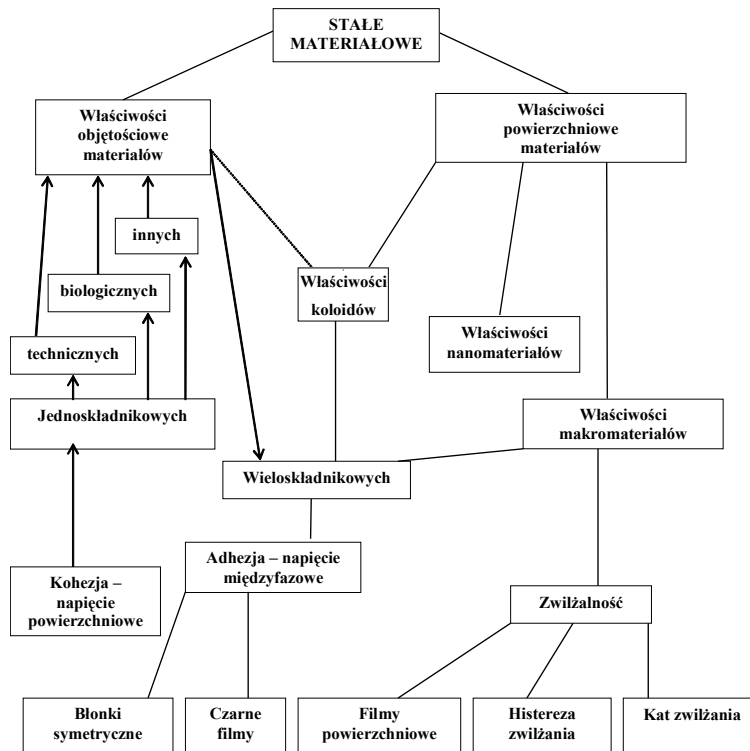
- 1) stanie rozproszenia, a więc *rozdrobnienia*,
- 2) stanie *skupienia* materii,
- 3) *odległości* od stanu *równowagi*.

Ad. 1) Rozproszenie materii może sięgać skali *rozmiarów* pojedynczych atomów i cząsteczek albo obejmować ich skupiska o rozmiarze nano-, mikro- i w końcu makrometrycznym.

Ad. 2) Jako stany skupienia wyróżniamy: gazowy, ciekły i krystaliczny (zwany materią twardą). Rozszerzamy niekiedy ten podział, mówiąc o stanach koloidalnych, a także o układach o strukturze domenowej (które nie mają uporządkowania *dalekiego zasięgu*) i objęte są szerszym pojęciem *materii miękkiej*.

Ad. 3) Wśród układów odbiegających od stanu równowagi, wyróżniamy takie, które znajdują się w stanach o *ustalonej dynamice*, zwanych stacjonarnymi.

Na rysunku I.2 nie wyróżniliśmy rozdrobnienia atomowego i cząsteczkowego, gdyż przy obecnym stanie wiedzy wszystkie właściwości izolowanych atomów i cząsteczek dają się, *w zasadzie*, opisać metodami mechaniki kwantowej, przy użyciu stałych uniwersalnych.



Rys. I.3. Inny możliwy schemat klasyfikacji stałych materiałowych

Na drugim schemacie (rys. I.3) pokazujemy, że powierzchniowe stałe materiałowe są tylko jedną z możliwych podgrup *ogólnego zbioru* stałych materiałowych, utworzoną dla specjalistycznych potrzeb fizykochemików, prowadzących badania podstawowe i stosowane, w dziedzinach chemii, biochemii, farmacji, medycyny, czy też technologii i inżynierii chemicznej.

W układach jednofazowych, bez względu na ich stan skupienia, stałymi materiałowymi decydującymi o wartości ich powierzchniowych stałych (napięć powierzchniowych) jest *energia kohezji*, związana z ich oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, w objętości fazy. Nie można oczywiście określić wartości napięcia powierzchniowego gazu, w warunkach które nie pozwalają na utworzenie trwałej granicy faz, pomiędzy gazem a próżnią. Istnieją jednak szczególne przypadki układów w stanach nadkrytycznych, oraz bliskich obszarom krytycznym, w których fazy stają się gazem o ogromnej gęstości, a inne ich właściwości zbliżają się do charakterystycznych dla cieczy. W tych warunkach pojawiają się nowe typy przemian i obszarów międzyfazowych (Mc Hugh, 1986; Randall, 1982; Cabanas i in., 2005). Niezwykle przydatny opis takich stanów równowagowych daje termodynamika układów otwartych, charakteryzująca je stałością iloczynu $-pV$ w procesach technicznych, separacji i wzbogacania.

Jeszcze istotniejsze staje się zwrócenie uwagi na fakt, że napięcie międzyfazowe (o wartości wynikającej z maksymalnej pracy kohezji) możemy dla czystej chemicznie substancji zmierzyć precyzyjnie jedynie na granicy z jej parą nasyconą. W praktycznych pomiarach, które prowadzi się z reguły w obecności *rozpuszczonych gazów* (szczególnie dotyczy to wody), *ich* wpływ jest trudny do przewidzenia. Często – zwłaszcza w układach koloidalnych – bardzo silnie zaburza on właściwości czystych obszarów międzyfazowych.

Przypomnijmy, że z definicji napięcie powierzchniowe czystej chemicznie substancji równa się połowie wartości pracy maksymalnej kohezji, związanej z utworzeniem jednostki jej swobodnej powierzchni. W stałej temperaturze napięcie powierzchniowe jest nadmiarową, właściwą zmianą potencjału termodynamicznego substancji. Jego precyzyjna definicja wymaga dodatkowej decyzji czy proces tworzenia powierzchni rozpatrujemy w warunkach stałej objętości, stałego ciśnienia, czy też stałego potencjału ($-pV$) układu. Trudno doświadczalnie zauważalne, różnice tych wartości, łatwo wprawdzie zdefiniować, ale zwykle nie są one bezpośrednio mierzalne. O ile dla cieczy, jej nadmiarowa energia swobodna ma pojedynczą, ściśle określoną wartość, o tyle dla ciał krystalicznych, na ścianach o różnych wskaźnikach krystalograficznych, ma ona różne wartości.

Inną, ważną stałą materiałową jednoskładnikowego materiału jednofazowego jest związane z jego gęstością *tarcie wewnętrzne*, zwane lepkością. Aby stwierdzić obecność oraz zmierzyć wartość tej wielkości, musimy w fazie gazowej lub ciekłej wywołać dający się obserwować przepływ, a ogólniej – ruch cząsteczek. Z uwagi na nieustający, w stanie równowagi, ruch cieplny drobin we wnętrzach faz płynnych, wartości tej stałej potrzebne są do opisu ich właściwości objętościowej, jaką jest *sa-*

modyfuzja. Klasyczny pomiar lepkości polega na przykład na mierzeniu szybkości stacjonarnego przepływu płynów, w odpowiednio zbudowanych wiskozymetrach. Z dotychczasowych rozważań wynika, że – w odróżnieniu od stałych materiałowych opisujących materię w stanie równowagi termodynamicznej – lepkość oraz inne stałe procesów stacjonarnych opisują materię w szczególnych stanach nierównowagowych, zwanych ustalonymi. Powstała nawet odrębna gałąź *termodynamiki stanów stacjonarnych*, która od stanów równowagowych odróżnia się koniecznością uwzględniania dodatkowego parametru stanu, popularnie nazywanego *czasem*. Podstawowym postulatem odróżniającym procesy nierównowagowe od równowagowych jest pojęcie zmiany entropii układu. Istota związku, pomiędzy entropią układów i nieodwracalnością zachodzących w nich procesów, została w sposób bardzo obszerny omówiona w książce Werlego (1957). O ile wartość entropii układu w stanie równowagi jest zawsze stała, o tyle w procesach nierównowagowych pojawia się tzw. źródło entropii. Wartość entropii (określonego układu) w procesach nieodwracalnych ulega zmianom. W procesach tych wartość entropii układu zawsze rośnie. Charakteryzują się one dodatnią wartością *źródła entropii* $(\partial S/\partial t)_T$, gdzie t jest czasem, w którym przebiega zmiana entropii układu. Podobnie jak w przypadku termodynamiki układów równowagowych definiujemy wielkości odnoszące się do jednostki masy lub mola substancji, zapisując je jako *gęstości źródła entropii* $(\partial s/\partial t)_T$. Jeśli badanym *układem* jest materiał, a mierzymy zmienność jego entropii w określonym przedziale czasu, to źródło entropii jest jego stałą materiałową, będącą funkcją wszystkich parametrów stanu, opisujących *warunki przechowywania* tego materiału. Ażeby jednak ilościowo wykorzystać wzory termodynamiki stanów stacjonarnych, musimy znać *równowagowy* stan początkowy i końcowy układu, a badane przemiany, a zatem przepływy, muszą zachodzić na tyle powoli, aby można uznać je za nieprzerwany ciąg stanów quasi-równowagowych. Takie stany pośrednie, lokalne i chwilowe, w *strumieniu* przepływu, opisujemy jako układy metastabilne. Ich parametry termodynamiczne wyznaczamy jednak zgodnie z regułami, właściwymi dla trwałych stanów równowagowych. Słowa: *powolne zmiany* parametrów należy rozumieć w ten sposób, że charakteryzują omawiane stany, jeśli wartości *lokalnych, chwilowych* odchyłeń rozpatrywanych parametrów stanu są zanedbywalnie małe, w porównaniu z ich wartościami bezwzględnymi.

Pierwszym pojęciem koniecznym do opisu stanów stacjonarnych jest *bodziec*, to znaczy ten rodzaj parametru, który wywołuje przepływ pomiędzy zbiornikami, w których utrzymujemy układ w stanach równowagi. Drugim *strumień*, czyli wielkość wyrażająca *intensywność* przepływu. Do wywołania przepływu *ciepła* potrzebujemy bodźca *temperaturowego* (zatem różnicy temperatur pomiędzy zbiornikami), a na przykład dla przepływu *ładunku elektrycznego* bodźcem jest *potencjał elektryczny*. Każdemu przepływowi, a ogólniej ruchowi, towarzyszą związane z nim zjawiska, wynikające ze specyfiki oporów ośrodka, w którym ruch się odbywa. Istotą przepływów jest też, związany z naturą ośrodka, fakt sprzężenia przepływów. Pokażemy, jakie są ogólne prawa, wiążące między sobą wszelkie przepływy w rozpatrywanym układzie. Warto też zwró-

cić tutaj uwagę na rozmaity charakter *pól siłowych*, wywołujących w ośrodkach powstanie konkretnych bodźców. Od charakteru tych pól zależy łatwość *pomiaru* i opisu, w badanym układzie, indywidualnych, pojedynczych przepływów.

Ogromna różnorodność *stacjonarnych* stałych materiałowych jest związana z charakterem *pól siłowych*, decydujących o naturze bodźców, oraz z charakterem *oporów*, na jakie w ośrodkach materialnych natrafiają strumienie przepływów. Wiemy, że pole elektryczne wywołuje w przewodniku przepływ ładunków, a z kolei konkretne właściwości tego pola powodują, że pojawia się, sprzężone z nim, ściśle określone pole magnetyczne.

Jakie czynniki decydują o nieodwracalnym charakterze procesów, w szczególności zaś procesów stacjonarnych? Wiemy dobrze, że układy równowagowe nie są statyczne. Charakteryzują się ogromną dynamiką ruchów materii, ale tylko w skali atomowej, molekularnej. Wiemy, że ruchy te nie ustają nawet w temperaturze zera bezwzględnego. Charakteryzujemy je wartościami energii drgań w stanie zwanym podstawowym. Tak wielki uczyony jak Clausius postawił nawet hipotezę śmierci cieplnej wszechświata, opierając ją na fakcie wzrostu entropii układów, rozpraszających swą energię w nieodwracalnych procesach, przez przekazywanie jej *na sposób* ciepła otoczeniu. W odróżnieniu od energii układu, jej *dawki* przekazywane *na sposób* pracy lub ciepła, nie są funkcjami *stanu*. Oznacza to fizycznie, że nawet najmniejsze jej porcje nie są różniczkami zupełnymi, a wartości tych dawek zależą od drogi, na której zachodzi przemiana. Energia wewnętrzna albo swobodna układu, jako funkcje stanu, nie zależą od drogi przemiany. (Natomiast np. praca mechaniczna, wykonana przez bodziec określonej, niezmiennej siły, jest tym większa, im dłuższa jest droga. Uogólniamy ten sposób wyrażania się, mówiąc np., że pomiędzy dwoma, określonymi stanami, reakcje chemiczne mogą przebiegać na wielu *drogach*, na których bodźcami są różne gradienty potencjałów chemicznych, a strumieniami różne liczby postępu reakcji).

Często, za istotę odwracalności procesu uważa się jego quasi-statyczność, czyli przejście przez określony ciąg stanów stacjonarnych, dających się opisać wzorami, których używamy do opisu stanów równowagowych. Jednak do pełnej definicji konieczne jest uwzględnienie faktu istnienia dwu różnych *typów* ruchów materii. Jedne z nich decydują o strukturze materii, w postaci drgań związanych z wewnątrz- oraz międzyatomowymi poziomami energetycznymi. Nie ustają one nawet w temperaturze zera absolutnego i mają charakter *niedysypatywny*, to znaczy nie towarzyszy im rozpraszanie energii na drodze zamiany na chaotyczne ruchy cieplne. Natomiast procesy, które nazywamy *dysypatywnymi*, rozpraszającymi, mają skończone wartości oporów, nawet w trakcie osiągnięcia przez układy ich równowag dynamicznych. Do ostatniego typu należy przede wszystkim molekularna dyfuzja, a także opór tarcia mechanicznego lub oporność omowa przewodników. Na drodze tych procesów wyrównują się wprawdzie w układzie potencjały chemiczne, ale następuje dysypacja ciepła. Należy tutaj przypomnieć, że prócz fenomenologicznego związania zmian entropii z tzw. *wymianą ciepła* między układem i jego otoczeniem, istnieje interpretacja statystyczna, wiążąca wartość entropii z prawdopodobieństwem realizacji, a zatem z *liczbą* dróg, na

których można zrealizować określony stan układu. Mówimy wtedy o entropii konfiguracyjnej układu. Dana konfiguracja jest tym bardziej prawdopodobna, im więcej dróg prowadzi do jej realizacji. W tym sensie, postulat śmierci cieplnej wszechświata nie da się udowodnić. Dotychczasowe sposoby określania *wielkości* wszechświata prowadzą raczej do wniosku, iż wszechświat rozszerza się i kurczy periodycznie, z określoną, olbrzymią – w skali ludzkiego życia – stałą czasową. Można zatem określić, jedynie *chwilowe* kierunki przebiegu ewolucji tego układu. Układy bardzo skomplikowane, o ogromnej liczbie elementów, zbliżają się do granicy, gdzie statystycznie, przebieg procesu w obu kierunkach, staje się w sąsiadujących, lokalnych elementach, równoprawdopodobny. Czy doprowadzi on do ustalenia się dynamicznej równowagi przez niedysypatywne, dynamiczne procesy, czy też do zmian nieodwracalnych, zależy od charakteru istniejących w układzie oporów. Klasyczna mechanika newtonowska, w układach praktycznie pozbawionych tarcia, oraz klasyczna elektrostatyka ładunków w próżni, w swoim ujęciu statystycznym, doprowadziły do mechaniki kwantowej, pozwalając teoretycznie postawić znak równości, między wnioskami płynącymi z zasad termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej, zarówno w stanach stacjonarnych, jak i dla układów równowagowych.

Stany stacjonarne wymagają wnikliwego rozpatrzenia oporów rozpraszających energię i podania ilościowej miary, stałych materiałowych, tego rozpraszania. Taki opis umożliwiło *wprowadzenie* do termodynamiki parametru *czasu* i zdefiniowanie źródła gęstości entropii. Powstały tym samym warunki do tego, aby stałe materiałowe zdefiniować podobnie jak w termodynamice równowagowej. Każda pochodna cząstkowa objętościowego źródła entropii pozwala określić wartość stałej materiałowej. Stałą *powierzchniową* jest ona wtedy, gdy utworzona zostanie jako pochodna wielkości źródłowych, *nadmiarowych*, funkcji obszarów powierzchniowych.

Budując zasady systemowe klasyfikacji stałych, trzeba zwrócić uwagę, że w dziedzinie termodynamiki stanów stacjonarnych, znana jest zasada Onsagera, która stanowi odpowiednik relacji Maxwella termodynamiki układów równowagowych. Obie odnoszą się do tzw. *efektów krzyżowych* pomiędzy pochodnymi cząstkowymi, różniczek zupełnych. Omawialiśmy już taki przykład, rozpatrując różniczkę zupełną entropii dS .

W stanie równowagi z relacji Maxwella wynika jak zmienia się potencjał Ω . Dla obszaru o określonej objętości V mamy

$$\Omega = f(T, \mu), \text{ więc } d\Omega = (\partial\Omega/\partial T)_\mu dT + (\partial\Omega/\partial\mu)_T d\mu,$$

potencjał chemiczny, *wybranego* składnika układu, zmienia się zatem w zależności od wartości zmian składu w stałej temperaturze i zmian temperaturowych, przy ustalonym składzie

$$d\mu/dT = (\partial\Omega/\partial\mu)_T / (\partial\Omega/\partial T)_\mu.$$

Trzeba tylko pamiętać, że np. w układzie dwuskładnikowym

$$\omega = x_i \omega_i + (1 - x_i) \omega_{\text{rozp}} \text{ oraz } (\partial\omega/\partial x_i)_{T,V} = \mu_i.$$

1.6. Podsumowanie

Gradyenty intensywnych parametrów stanu układu są bodźcami lub siłami termodynamicznymi, które wywołują przepływy zawartych w układzie elementów. Bardzo obszernym i kompetentnym opracowaniem, zawierającym szczegółowe dane – ujęte we wzory i tabele – jest monografia Adamczyka (2006). Możemy znaleźć w niej doskonale wprowadzenie w teorię procesów osadzania cząstek ze strumieni, opływających powierzchnie o rozmaitych kształtach, jak również metodykę pomiarów w tych układach. Dysypatywne opory ośrodka, które decydują o wartościach współczynników fenomenologicznych przepływów, są istotą *źródła entropii* nieodwracalnych procesów, które zachodzą w badanych układach. Najistotniejszym zjawiskiem, tak zdefiniowanej *nieodwracalności*, są dyfuzyjne przepływy *składników* układu, wywoływane gradientami ich potencjałów chemicznych, oraz przepływy *energii, na sposób ciepła*, pod wpływem gradientów temperatury.

Przy opracowaniu stałych materiałowych, w dziedzinie makroskopowych przepływów stacjonarnych, szczególnie często stosujemy charakterystyczne, *bezwymiarowe stałe materiałowe*, takie jak dla przykładu – liczby Reynoldsa (charakteryzujące w konkretnych warunkach, stosunek sił bezwładności do sił oporu lepkościowego). Szerokie omówienie tych zagadnień podał Adamczyk (2006).

Dotychczas jako składniki układów rozpatrywaliśmy atomy i pojedyncze cząsteczki. Jeśli jednak składnikami tymi będą *cząstki*, których przynajmniej jeden wymiar leży w granicach pomiędzy 10 Å a 1 μm (a zatem makrocząsteczki, odwracalne agregaty lub asocjaty cząsteczek lub ziarna i krople zdyspergowanych faz skondensowanych), to układy nazywamy koloidami.

2. Układy koloidalne

2.1. Wprowadzenie, pojęcia hydrofilowości, hydrofobowości i nieodwracalności

Praktycznie wszystkie układy, jakimi zamierzamy się zajmować, zawierają jako istotny składnik *wodę*. Wodzie zatem, jej właściwościom i strukturze, a także wpływowi różnych czynników na zmianę jej struktury, musimy poświęcić w naszym opracowaniu szczególną uwagę.

Omawiane tu pojęcia bardzo często kojarzone są, jako synonimy, z procesami makroskopowego zwilżania wodą, lub jej roztworami, powierzchni ciał stałych. Prowadzi to w konsekwencji do wielu nieporozumień, z których najczęstszym i utrud-

niającym właściwe rozumienie tych pojęć, jest *uzależnianie* stopnia hydrofobowości od wartości kątów zwilżania, które obserwujemy *makroskopowo* (Toshev i Platikanov, 2006).

W swej istocie hydrofilowość i hydrofobowość są konsekwencją molekularnych oddziaływań między cząsteczkami wody a dowolnymi cząsteczkami innych substancji. Nie można zatem prawidłowo rozpatrywać tych pojęć, bez wprowadzenia trzeciego, mianowicie *amfifilowości*. Regułą bowiem, a nie wyjątkiem jest sytuacja, że różne *fragmenty* konkretnej (szczególnie dużej) cząsteczki mają bardzo różne *powinowactwa* do małych drobin wody.

Trzeba pamiętać, że w odróżnieniu od wielu substancji, których cząsteczki pomiędzy sobą, a także z innymi działają jedynie przez kombinację oddziaływań kowalencyjnych i jonowych, woda tworzy *mostki* i *wiązania wodorowe*, dotąd nie opisane jeszcze poprawnie. O ile energetyka większości oddziaływań międzycząsteczkowych określona jest ilościowo przez teorię DLVO, o tyle z danych doświadczalnych wiemy, że moc wiązań wodorowych, zależnie od struktury fazy, w której występują, jest bardzo różnaita. Wyrażona w jednostkach kT na jedno wiązanie, zmienia się od kilku kT do ich wielu tysięcy.

Z uwagi na zależność energii wiązania wodorowego od charakteru fazy, nie można zagadnień hydrofilowości i hydrofobowości rozpatrywać w oderwaniu od zagadnień rodzaju, *wielkości* i *kształtów* faz. Kluczem do prawidłowego zdefiniowania wszystkich dotąd wymienionych pojęć są właściwości substancji zwanych *surfaktantami*. Doskonałym wprowadzeniem w systematykę układów, w którym omówiono różne sposoby i opisy modelowania wiązań wody są na przykład opracowania Blumberga i Stanleya (1984) oraz Grasso i innych (2002) lub Schmida (2001). Rozszerzenie tych danych poza lata 2001/2 daje lektura stron internetowych Chaplina (2008). Uzasadniono tam, w sposób bardzo przekonujący *klasterowy* model struktury wody. Woda w momencie przejścia ze stanu krystalicznego w stan ciekły traci jedynie uporządkowanie *dalekiego* zasięgu. Tetragonalne uporządkowanie *bliskiego* zasięgu pozostaje praktycznie niezmiennie, również tylko nieznaczna *liczba*, z czterech wiązań wodorowych każdej z molekuł, zostaje (*statystycznie*) zerwana, a średnie odległości środków atomów tlenu nawet maleją. Powoduje to większą gęstość cieczy w równowadze z lodem. Woda nie jest cieczą o rozdrobnieniu molekularnym. Obejmuje ona szybko przemieszczające się, w dynamicznej sieci, *kolektywne* wiązania wodorowe pomiędzy atomami tlenu. Tworzą one chwilowe agregaty, od kilkunastu, do 280 drobin, znacznie różniące się *symetrią*, w zależności od temperatury, ciśnienia oraz obecności ścian naczynia, i/lub rozpuszczonych substancji. Podstawowymi elementami, dynamicznych klasterów, są bryły dwudziesto- oraz dwunastościanu. Ciekła woda, w porównaniu z lodem, zyskuje dodatkowy element, pięciokrotną oś symetrii, niezwykle często spotykaną w strukturze organizmów żywych. Należy się spodziewać, iż w najbliższych latach różnice *hydrofobowości* zostaną opisane w sposób ilościowy, przesunięciem równowagi struktur ES i CS.

Symbolizują one wodę o maksymalnej (ES) i obniżonej (CS) symetrii klastrów. Im większa hydrofobowość, tym większa symetria jej struktury.

Podobnie jak w układach o rozdrobnieniu molekularnym, podstawą nieodwracalności zjawisk w dziedzinie koloidów, są dysypatywne opory ruchu ich elementów, a zatem *cząstek*. Za kryterium nieodwracalności zjawisk przyjmujemy, jak zwykle, samorzutność ich zachodzenia w określonym kierunku. Z przytoczonych względów, rozpatrywanie właściwości układów koloidalnych rozpoczniemy od zagadnienia ich trwałości. Procesem, który w układzie o rozproszeniu koloidalnym prowadzi do powstawania coraz większych agregatów, skłonnych do koagulacji i tworzenia osadów, jest dyfuzja cząstek. Prawidłowości, dotyczące dyfuzji cząstek, przenosimy z opisu i praw opracowanych dla *dyfuzji molekularnej*. Usprawiedliwieniem takiego przeniesienia stały się badania ruchów Browna, jako skutku chaotycznych, „*samodyfuzyjnych*” w stanie równowagi, ruchów cieplnych drobin. Ruchy cieplne w skali atomowo-molekularnej opisane są statystycznie, klasyczną mechaniką newtonowską. Niedysypatywny charakter tych ruchów umożliwił zdefiniowanie podstawowego parametru wszelkich układów materialnych, temperatury *absolutnej* T , jako parametru opisującego stan energetyczny gazów idealnych, wynikający z elastycznych zderzeń atomów, traktowanych jak *punkty materialne* o określonych pędach. (Teoria kinetyczna materii prowadzi do równania gazów doskonałych, $T = pV/k$, jeśli w objętości V znajduje się jeden atom czy molekula, lub $T = pV/R$, gdy liczba atomów wynosi N_A czyli jest równa liczbie Avogadra). Przejście od opisu ruchów *punktów materialnych*, do właściwości oraz praw *cząsteczek i cząstek rzeczywistych* wymaga podania ich konkretnych rozmiarów i kształtów. W nauce o koloidach, z uwagi na łatwość obliczeń, najprostsze jest założenie kulistości ich cząstek. Dodatkową trudność stanowi jednak zagadnienie polidispersyjności układów.

Posłużymy się przykładem preparatu konkretnego polielektrolitu. Z reguły zawiera on mieszaninę makrocząsteczek, różniących się stopniem polimeryzacji, a zatem masami cząsteczkowymi. (Masa cząsteczkowa M_i , jest z definicji masą $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek typu i . Skład całego preparatu określamy, podając wartości ułamków molowych x_i poszczególnych jego frakcji, o masach M_i . Stosujemy na ogół dwa sposoby obliczania średnich. Najczęściej charakteryzujemy układ jego *liczbowo średnią* masą cząsteczkową \tilde{M}_n

$$\tilde{M}_n = m / n = (\sum_i n_i M_i) / (\sum_i n_i).$$

Właściwości roztworów polielektrolitów często nie zależą od składu molowego, lecz od ułamków wagowych jego frakcji: w_i . Dlatego zdefiniowano również *wagowo średnią* masę cząsteczkową polielektrolitu \tilde{M}_m

$$\tilde{M}_m = \sum_i (m_i/m) M_i,$$

gdzie m_i oznacza masę frakcji o masie cząsteczkowej M_i , m zaś masę całej próbki

$$m = \sum_i m_i.$$

Dla mieszanin o skrajnie różnych wartościach składów, różnice wartości *liczbowo* średnich i *wagowo* średnich mas cząsteczkowych są bardzo duże.

Po zapoznaniu się z najistotniejszymi właściwościami układów koloidalnych powróćmy do zagadnienia ich trwałości. W latach 1905/6, rozważając istotę ruchów Browna, niezależnie od siebie, Einstein (1905 i 1906) i Smoluchowski (1906) opisali związek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji D a średnią wartością kwadratu przesunięcia \bar{l}^2 cząstki koloidalnej, w określonym kierunku, w jednakowych odstępach czasu

$$\bar{l}^2 = 2Dt .$$

Perrin (1909 i 1910), potwierdzając tę zależność doświadczalnie dowiódł, że *niewidzialne* molekuly rzeczywiście istnieją. Zakładając kulistość cząstek koloidu Einstein wyprowadził związek ich promienia ze współczynnikiem tarcia wewnętrznego, a więc lepkości ośrodka, w którym są rozproszone. Strumień dyfuzji cząstek wywołany jest gradientem ich potencjału chemicznego w badanym układzie. Stan stacjonarny przepływu ustala się, gdy wywołana istniejącym gradientem potencjału chemicznego μ_i , siła działająca na cząstkę (i)

$$f_{\text{dyf}} = -1/N_A d\mu_i/dz = -RT/N_A d \ln x_i/dz \approx - (kT/c_i) dc_i/dz$$

zostaje zrównoważona siłą oporu ośrodka, zależną od wartości jego lepkości η , promienia cząstki r i stacjonarnej szybkości jej ruchu v

$$f_i = 6\pi\eta r v .$$

(Tylko w przybliżeniu możemy, bez uszczerbku dla ścisłości naszych rozważań, zastępować *aktywności* stężeniowe kulistych cząstek x_i ich *stężeniami* c_i).

Od momentu zrównoważenia sił, biorąc pod uwagę wprowadzone uproszczenie, mamy

$$- (kT/c_i) dc_i/dz = 6\pi\eta r v \quad \text{skąd} \quad dc_i/dz = - v c_i (6\pi\eta r) / kT$$

co oznacza przepływ stacjonarny, czyli ruch cząstek o stężeniu c_i ze stałą szybkością v

$$v c_i = - (kT/6\pi\eta r) dc_i/dz .$$

Wspominaliśmy, że do zdefiniowania stanu stacjonarnego potrzebne jest rozpatrzenie przepływu strumienia, o stałej szybkości, między dwoma zbiornikami, o *niezmiennym* w czasie stanie, tzn. temperaturze i ciśnieniu hydrostatycznym. Połączmy kanalikiem o długości z , a przekroju 1 cm^2 , dwa takie zbiorniki. Jeden zawierający koloid o stałym stężeniu c_i , a drugi wypełniony zawsze czystym rozpuszczalnikiem. W kanaliku wymuszamy w ten sposób ustalenie się stałego gradientu stężenia dc_i/dz , a strumień cząstek jest limitowany tarcie wewnętrznym ośrodka, w którym poruszają się, dyfundujące w nim cząstki.

Strumień dyfuzji kulistych cząstek koloidu opisuje pierwsze prawo Ficka

$$j_i = -D \, dc_i/dz.$$

Współczynnik dyfuzji D jest współczynnikiem fenomenologicznym λ , natomiast gradient stężenia bodźcem przepływu koloidu w teorii Onsagera. Łatwo (dla cząstek kulistych) pokazać, że ponieważ

$$dc_i/dz = -j_i / D,$$

zaś

$$j_i = v \, c_i,$$

więc

$$D = kT/6\pi\eta r,$$

a więc jak wspominaliśmy, współczynnik dyfuzji kulistych cząstek koloidu jest funkcją lepkości ośrodka.

Pod wpływem zadanego gradientu stężenia (jeśli obliczenia wykonujemy w jednostkach układu cgs), w przeciągu jednej sekundy, przez kanał o przekroju 1 cm^2 , przepłyną wszystkie cząstki roztworu, o stężeniu c_i , zajmujące objętość $v \text{ cm}^3$.

Różnorodność powierzchniowych stałych materiałowych omawianych układów jest ogromna, z uwagi na fakt istnienia dwu odrębnych grup koloidów. Mówiliśmy, jak niezwykle ważną cechą jest ich trwałość. Właściwości trwałych termodynamicznie koloidów, takich jak micelle oraz niektóre mikroemulsje typu Winsor (Miller i Neogi, 1985), nie zależą od czasu. Większość koloidów ulega natomiast samorzutnej, wolniejszej lub szybszej agregacji, zwanej koagulacją lub starzeniem. Badając procesy stacjonarne, wywołane różnymi siłami, musimy więc zawsze pamiętać, o możliwości nakładania się, procesu nieodwracalnej agregacji, na wywołane określonymi bodźcami przepływu. Zanim zajmiemy się metodami badania oraz klasyfikacją różnych stanów stacjonarnych, przedstawimy zarys teorii koagulacji koloidów, uwzględniając doniosłą rolę, jaką odgrywają obecne na cząstkach koloidalnych ładunki. Ładunek elektryczny powstaje na cząstkach koloidów za sprawą różnych, konkretnych mechanizmów, zarówno przez dysocjację elektrolityczną cząsteczek wchodzących w skład koloidu, jak i przez sorpcję jonów z otaczającego cząstki roztworu. Od tego, jaki jest typ przewodnictwa cząstek, zależy łatwość przemieszczania się ładunków w ich objętości oraz na ich powierzchni.

Od tej właściwości (polaryzowalności materiału cząstki) zależy także, jak ładunek cząstki i jej potencjał zachowują się pod wpływem zbliżania się naładowanych cząstek do siebie. Problemy te wymagają przypomnienia podstawowych właściwości podwójnej warstwy elektrycznej (*pwe*). Prócz potencjału i ładunku należy do nich jeszcze, zależna – podobnie jak dwie poprzednie, od właściwości ośrodka – pojemność różniczkowa *pwe*. Szczegółowe rozważania pozwoliły ilościowo opisać jedynie skrajne przypadki, zbliżania kulistych cząstek koloidu, w warunkach stałości ich ładunku, albo stałości panującej między nimi różnicy potencjału. Staranny dobór odpowiednich

układów pomiarowych pozwolił potwierdzić prawidłowość ścisłych rozważań teoretycznych. Jednak układy rzeczywiste, z reguły mniej lub bardziej złożone, odbiegają swym zachowaniem od warunku stałości ładunku lub potencjału i trzeba opisywać je zależnościami, które zawierają szereg parametrów dobieralnych.

Zanim zajmiemy się bliżej układami w stanach stacjonarnych, przypomnijmy, że omawiając układy równowagowe, rozróżniliśmy dwa typy parametrów. *Intensywne*, o wartościach niezależnych od wielkości układu, jednakowe w każdym jego miejscu, oraz *ekstensywne*, zależne od wielkości układu. (Pierwsze, to np. T lub p , drugie N_i lub V). Również w układach stacjonarnych wyróżniamy dwa typy parametrów. Jedne z nich mają charakter sił, wywołujących w układzie przepływy jego składników, dlatego nazywamy je *bodźcami*, drugie są natomiast *czynnikami* materialnymi ruchu i tworzą *strumienie* przepływającej materii. Bodźce termodynamiczne są gradientami intensywnych parametrów stanu, a gdy pojawiają się w układzie, powodują nieodwracalne przepływy, które zmierzają do przywrócenia w nim stanu równowagi. Intensywność dowolnego *strumienia czynnika* j_r zależy od wartości określonego, r -tego *bodźca* w_r , określając zmianę gęstości źródła entropii

$$\partial S_w / \partial t = 1/T \sum_r j_r w_r.$$

Zasada Onsagera sprowadza się do stwierdzenia, że strumień dowolnego czynnika r jest liniową superpozycją, w postaci sprzężonych w danym układzie bodźców

$$j_r = \sum_m \lambda_{rm} w_m,$$

gdzie λ_{rm} oznaczają fenomenologiczne współczynniki, zależne od tego sprzężenia, definiującego tzw. *efekty krzyżowe* wzorem

$$\partial j_r / \partial w_m = \partial j_m / \partial w_r,$$

który mówi, że przyrost strumienia j_r wywołany jednostkową zmianą bodźca w_m jest taki sam, jak strumienia j_m pod wpływem bodźca w_r . (Wzorów wynikających z relacji Onsagera nie można stosować w układach, w których zależność intensywności przepływów, od wywołujących je bodźców, przestaje być liniowa).

W dowolnym, realnym układzie dyfuzja jego składników, sprzężona jest z rozpraszaniem ciepła, co decyduje o tym, że przebieg zjawiska jest nieodwracalny. Dyfuzją nazywamy przemieszczanie się składnika układu, z miejsc, gdzie jego potencjał chemiczny ma wartość większą, do takich, w których ma on wartości mniejsze. Jeśli ruch ten jest uporządkowany, mówimy o ustalonym strumieniu dyfuzji. Rozpraszanie ciepła następuje natomiast dzięki przepływowi energii, w postaci (albo: *na sposób*) ciepła, od *miejsc* o temperaturze wyższej, w których ruchy cieplne są intensywniejsze, do obszarów o temperaturach niższych, o mniejszych wartościach kT . Ścisły

opis procesów termodyfuzyjnych ma ogromne znaczenie, zarówno poznawcze, np. dla wykazania granic lokalnej odwracalności procesów, w momencie zrównania się prawdopodobieństw różnych konfiguracji elementów układu, jak też praktyczne, np. przy termodyfuzyjnym rozdziale izotopów promieniotwórczych. Statystyczną podstawą fenomenologicznej zasady Onsagera jest zasada Tolmana, która stwierdza, że w stanie równowagi każdy mikroskopowy proces – oraz proces do niego odwrotny – zachodzą z takimi samymi, średnimi prędkościami. Na tej właśnie zasadzie opiera się tak oczywiste dla chemików przekonanie, że stan dynamicznej równowagi reakcji chemicznej polega na równoczesnym jej przebiegu, w obu kierunkach, z jednakową szybkością. (Nie wyjaśnia to jednak dokładnych *mechanizmów* reakcji złożonych).

Relacje Onsagera (Werle, 1957) opisują *zjawiska symetrii*, występującej pomiędzy określonymi procesami nieodwracalnymi. Podstawą opisów jest zależność opisująca istotę efektów krzyżowych.

Rozpatrzmy bliżej prawidłowości, opisujące termodyfuzyjne procesy stacjonarne, w dwuskładnikowym układzie gazowym, zawierającym N_1 cząstek składnika, który nas interesuje, oraz N_2 drobin różniących się ciężarem drobinowym. Dla uproszczenia założymy jeszcze, że gradienty pól siłowych występują jedynie równoległe do osi z układu. Jeśli w jednym, z dwu połączonych rurką zbiorników, zmienimy temperaturę wywołując jej gradient, to wytworzymy też gradient gęstości, a więc potencjałów chemicznych składników. Wzory Onsagera dadzą się zapisać odpowiednimi strumieniami czynników j_r i sił termodynamicznych, bodźców w_r

$$j_1 = \lambda_{11}w_1 + \lambda_{12}w_2 + \lambda_{13}w_3$$

$$j_2 = \lambda_{21}w_1 + \lambda_{22}w_2 + \lambda_{23}w_3$$

oraz

$$j_3 = \lambda_{31}w_1 + \lambda_{32}w_2 + \lambda_{33}w_3$$

przez j_1 , j_2 oraz j_3 oznaczamy odpowiednio składowe wektorów gęstości strumieni, *składników* (1 i 2) oraz *gęstości energii ruchów cieplnych*, dziewięć wartości λ oznacza współczynniki fenomenologiczne, przy odpowiednich gradientach, potencjałów chemicznych składników (1 oraz 2) oraz temperatury (3). Bodźce w_1 oraz w_2 są gradientami potencjałów chemicznych dwu składników układu, natomiast w_3 jest gradientem temperatury. Definiują je wzory:

$$w_1 = -T d(\mu_1/T) / dz,$$

$$w_2 = -T d(\mu_2/T) / dz,$$

$$w_3 = T d(1/T) / dz .$$

Pozornie, aby opisać w podany sposób proces termodyfuzji, musielibyśmy poznać aż dziewięć stałych materiałowych λ ! Zasada symetrii w sprzężonych procesach stacjonarnych redukuje jednak ich liczbę. Po ustaleniu się stanu stacjonarnego strumienie dyfuzyjne składników stają się równe $j_1 = j_2 = 0$, a pozostaje tylko gradient temperatury $j_3 \neq 0$, co daje po przekształceniach

$$w_1 = [(\lambda_{23} \lambda_{12} - \lambda_{13} \lambda_{22}) / (\lambda_{11} \lambda_{22} - \lambda_{21} \lambda_{12})] w_3,$$

$$w_2 = [(\lambda_{13} \lambda_{21} - \lambda_{23} \lambda_{11}) / (\lambda_{11} \lambda_{22} - \lambda_{21} \lambda_{12})] w_3.$$

W powyższych wyrażeniach, zgodnie z zasadą Onsagera, te współczynniki fenomenologiczne, które występują w sprzężonych przepływach, mają takie same wartości, czyli np. $\lambda_{12} = \lambda_{21}$, co oznacza równość oporów stawianych przepływowi każdego ze składników, przy zmianie wzajemnego położenia ich cząstek.

Warto zauważyć, że skuteczność rozdziału składników w strumieniu stacjonarnym zależy zarówno od różnic w ich ciężarach drobinowych, jak też od wartości gradientu temperatury.

Wcześniej pokazane równania możemy przekształcić do prostszej postaci

$$(d/dz) (\mu_1/T) = u_1^* (d/dz) (1/T),$$

oraz

$$(d/dz) (\mu_2/T) = u_2^* (d/dz) (1/T),$$

skąd, ogólnie

$$d \mu_i / dz = RT d \ln x_i / dz - s_i dT / dz,$$

co w końcu możemy zapisać jako

$$d \ln x_i / dz = \{(\mu_i + T s_i - u_i^*) / RT^2\} (dT / dz),$$

gdzie s_i jest cząstkową molową entropią i -tego składnika układu.

$$u_i^* - \mu_i - T s_i = u_i^* - h_i = q_i^*$$

q_i^* nazywamy (dającym się zmierzyć) *ciepłem transportu* i -tego składnika.

Pokazane tu zależności zawierają stałe materiałowe u_i^* oraz q_i^* , które wyznaczamy jako funkcje parametrów stanu badanych układów.

W układach o rozdrobnieniu koloidalnym, dzięki efektowi symetrii, występuje bardzo wiele procesów sprzężonych, jak np. wszystkie zjawiska elektrokinetyczne.

2.2. Podstawy teorii koagulacji

Wspominaliśmy, iż różnego rodzaju procesy powodują, że w roztworach wodnych na *cząstkach* koloidalnych powstają ładunki elektryczne. Omawiane procesy zależą od natury fizykochemicznej cząstek, a także od składu roztworów, i decydują o znaku i wartości ładunku. W układach koloidalnych przeważnie potrafimy wyróżnić określone cząstki, jako fazę rozproszoną, oraz ośrodek, w którym są rozproszone. Przedmiotem naszego zainteresowania, jako ośrodek rozpraszający, będzie rozpatrywana wyłącznie woda. Jednak gdy, w *stężonych* układach, objętości obu wymienionych faz stają się podobne, wyróżnianie takich elementów układu jak *rozpuszczalnik*, traci sens. Koloid uzyskuje wiele nowych właściwości, z których szczególnie *dwuciągłość* ma duże znaczenie poznawcze i praktyczne. (Dwuciągłość oznacza, że w *całej objętości* układu można, z wybranego w każdym z dwu ośrodków punktu, nie opuszczając tego ośrodka, przemieścić się w pobliże dowolnego, innego punktu układu).

Różnice w oddziaływaniach cząstek z wodą doprowadziły do podziału koloidów na dwie skrajne grupy, *hydrofilowych* i *hydrofobowych*, które różnią się stanem uwodnienia powierzchni, a ściślej mówiąc obszaru dzielącego *wnętrze* cząstki od ośrodka *rozpraszającego*. W ostatnich dopiero latach, dzięki rozwojowi technik pomiarowych i informatyki, stał się możliwy bardziej precyzyjny opis tych obszarów. Zagadnieniem budzącym ogromne zainteresowanie jest, związany z istnieniem ładunków powierzchniowych, rozkład potencjału elektrycznego pomiędzy punktami pomyślanymi w obrębie cząstki i w otaczającym je ośrodku. Nie budzi wątpliwości fakt, że poprzedzające koagulację zbliżenie cząstek napotyka w rozpatrywanym ośrodku na opór, wynikający z jednoimiennosci, zgromadzonych na nich ładunków. Jednak ilościowe określenie sił wynikających z tych oddziaływań, wymaga w *stężonych* układach koloidalnych, sformułowania wielu jeszcze zależności i poznania wartości występujących w nich stałych materiałowych.

Rozcieńczony roztwór koloidalny, o małej gęstości i lepkości, nazywamy zolem, natomiast jego formę *stężoną*, o strukturze galarety określamy jako żel. Przejście z formy zol w żel jest zarówno funkcją natury, jak też stężenia składników i temperatury układu.

2.3. Koloidy hydrofilowe i micelizacja

Typowe koloidy hydrofilowe otrzymujemy, sporządzając roztwory substancji, które nazywamy *surfaktantami*. Ich *amfifilowe* cząsteczki mają w swej strukturze organiczną grupę hydrofobową i resztę polarną o większym lub mniejszym powinowactwie do wody. W szerokim przedziale temperatur, powyżej temperatury Krafta (a nawet powyżej temperatury krytycznej), w dostatecznie stężonym roztworze nastę-

puje samorzutny proces, prowadzący do powstania termodynamicznie trwałego roztworu koloidalnego. Proces zwiemy *micelizacją*, a pierwotnie powstające *micele* są kulistymi agregatami cząsteczek surfaktantu, którego łańcuchy węglowe stanowią wnętrze, grupy polarne zaś *powłokę* zewnętrzną, zwróconą ku otaczającemu ośrodkowi. Jako próbę teoretycznego opisu wpływu stężenia jonowego surfaktantu na zmianę struktury micel należy wskazać prace (Halle i in., 1988 i Eriksson, Ljunggren, 1990). Dalszy dodatek surfaktantu nie powoduje w roztworze zauważalnego wzrostu stężenia monomeru, rośnie natomiast stężenie micel kulistych. Nie dochodzi jednak do stanu nasycenia, tymi tylko micelami. Przy odpowiednim (dla określonego układu) stężeniu, micle zmieniają swój kształt. Ubywa kulistych, a wzrasta stężenie *cyldrycznych*. Te z kolei przechodzą w *plaskie*. W każdym układzie micelarnym może się pojawić wiele takich przemian konfiguracyjnych. Przeciętna micela *kulista* zawiera od kilkudziesięciu do kilku setek molekuł surfaktantu. Pojawienie się innych kształtów sprawia, że coraz większe obszary układu ulegają uporządkowaniu. Stała równowagi micelizacji wynika z *minimalnej energii swobodnej* całego układu. Minimum to osiąga on dzięki kompensacji składowej entropii konfiguracyjnej z sumą składowych entalpowych. (Entropia dzięki wzrostowi obszarów uporządkowania elementów układu – maleje, entalpia kompensuje to, na skutek zastąpienia, we wnętrzach poszczególnych micel oddziaływań grup hydrofobowych pojedynczych cząsteczek surfaktantów z wodą, ogromną liczbą oddziaływań grup węglowodorowych między sobą).

Na konferencji naukowej w Berlinie, prof. Reh binder (1966) zwrócił uwagę na fakt, że sama tylko obecność w strukturze cząsteczek fragmentów o różnej hydrofobowości nie wystarcza, aby miały one zdolność tworzenia roztworów micelarnych. Używając terminologii niemieckiej, zaproponował zarezerwowanie nazwy: *pełnowartościowe* lub rzeczywiste *tensydy*, tylko dla substancji zdolnych do micelizacji. (Obecnie nazywamy je *surfaktantami*). Zwrócił uwagę na fakt, że *powierzchniowa aktywność*, w sensie innego składu molekularnego granic fazowych, niż graniczących faz objętościowych jest zjawiskiem uniwersalnym. Dotyczy ono wszystkich układów. Micelizacja natomiast jest procesem powstania nowej fazy. Zachodzi on jedynie w układach spełniających szczególne warunki. Wśród *stałych materiałowych* charakteryzujących układy micelarne zasadniczą rolę odgrywa, wspomniana już, temperatura Krafta, poniżej której surfaktant ma, podobnie jak *każda* substancja, ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, ale nie ulega procesowi micelizacji.

Przemiana fazowa zwana micelizacją, staje się możliwa dopiero wtedy, gdy ogrzejemy roztwór powyżej temperatury Krafta. Reh binder analizując złożoność powinowactwa do wody różnych fragmentów cząsteczek o skomplikowanej strukturze, zwrócił uwagę na charakterystyczną cechę procesu micelizacji – małą wartość jego składowej entalpowej.

O samorzutności procesów decyduje *minimalizowanie energii swobodnej* układów. Im temperatura jest wyższa, tym większe staje się prawdopodobieństwo tej minimalizacji dzięki powstawaniu nowych faz. Lokalne sposoby uporządkowania, dzięki różnej

zależności temperaturowej składowych zmian, entropowych i entalpowych tych procesów, prowadzą do powstania struktur korzystniejszych dla osiągnięcia minimum. Sądzimy, że nie jest w tym miejscu konieczne podkreślanie faktu, że omawiamy tu układy koloidalne, które w miarę rozdrabniania elementów strukturalnych, praktycznie cały zapas swej energii gromadzą w niezwykle rozwiniętych obszarach powierzchniowych.

2.4. Micele odwrócone

Omawiając proces micelizacji, skupiliśmy uwagę na wodnych roztworach surfaktantów. Wspomnieliśmy o charakterystycznej budowie tych substancji *powierzchniowo aktywnej* (*pa*), silnie obniżających napięcie powierzchniowe wody. Substancje te, dzięki obecności w ich strukturze grup hydrofobowych, odznaczają się równocześnie większą lub mniejszą rozpuszczalnością w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Cząsteczki *pa* także w tych roztworach gromadzą się na granicach fazowych, orientując się grupami hydrofilowymi ku ośrodkom o większej polarności. Tę ich właściwość wykorzystano do otrzymania układów koloidalnych zwanych micelami odwróconymi. W ośrodku hydrofobowym proces agregacji nie zachodzi – w miarę wzrostu stężenia – tak gwałtownie jak w wodzie, sprzyja mu natomiast obecność niewielkich ilości wody. Powstające micide odwrócone mają z reguły większe średnice niż micide w ośrodku wodnym. Przyczyną jest proces *solubilizacji*, polegający na wbudowaniu określonej liczby drobin wody do wnętrza każdej miceli. Konkretna ich liczba zależy od natury grup polarnych w molekułach *pa*, skierowanych ku środkowi każdej miceli odwróconej. Znajomość wartości stałych materiałowych, charakteryzujących równowagę solubilizacji, ma ogromne znaczenie w technologii.

W formalnym opisie termodynamicznym możemy micelę traktować jak cząstkę obojętną, gdyż trwałość układu wymaga, aby *ewentualny* ładunek elektryczny jej *zjonizowanych* grup polarnych, został (w obszarze powierzchniowym miceli) w pełni zneutralizowany jonami o przeciwnych znakach ładunku. Podsumowując – jony neutralizują swe ładunki w *obrębie* miceli. Omówiony, elektrycznie obojętny układ, jest trwały w stanach określonych *stałą materiałową*, którą tutaj jest *stała równowagi* termodynamicznej procesu *micelizacji*, wyrażana przez wartość *krytycznego stężenia micelizacji*, *cmc* surfaktantu.

Wyodrębnioną, ogromnie zróżnicowaną grupę koloidów hydrofilowych stanowią białka. Nie będziemy zajmować się tutaj szczegółami struktury białek. Ograniczymy się do stwierdzenia, że podstawową cegiełką każdego białka są aminokwasy. Ogromne nieraz makromolekuły białek, zawierające nawet setki i tysiące drobin aminokwasów, możemy otrzymać, odpowiednimi metodami – w formie krystalicznej, jako indywidualia o ustalonym składzie chemicznym. W organizmach żywych występują jednak w formach zwanych *natywnymi* i tylko wtedy wykazują swą charakterystyczną

aktywność biochemiczną. Białka natywne, o skomplikowanej budowie, w której wyróżniamy poza strukturą pierwszorzędową, jeszcze struktury drugo-, trzecio- i czwartorzędowe, jedynie w środowiskach o odpowiednich dla nich składzie i obszarze temperatury, zachowują swą aktywność. Nieodpowiednia temperatura, stężenie elektrolitów, obecność dodatkowych substancji lub pH roztworu wywołują częściowy lub zupełny zanik ich aktywności, *denaturację*, która może być przejściowa albo nieodwracalna. Szerokie zainteresowanie fizykochemią białek wymusiło powstanie specjalistycznych badań, począwszy od poznawania ich podstawowych charakterystyk fizykochemicznych po badania biofizyczne, biochemiczne czy biomedyczne, zawsze jednak powiązane z poznawaniem różnych stałych materiałowych preparatów białkowych.

Szczególne miejsce w tych badaniach zajmuje zagadnienie koagulacji białek. Zapoczątkowały je obserwacje *wysalania*, objawiającego się zmętnieniem, np. roztworów białka kurzego pod wpływem różnych elektrolitów. Obserwacje te, dzięki przebadaniu wielu soli, dały uogólnienie, w postaci uszeregowania tworzących je jonów w zależności od ich zdolności wysalających. Doświadczalnie stwierdzono, że najsilniej działają jony o najwyższych wartościach ciepła hydratacji. W znacznie wyższych stężeniach (rzędu molarnych), stają się one konkurencją dla wody hydratacyjnej białek, a właśnie ta woda warunkuje trwałość koloidów hydrofilowych.

Najogólniej mówiąc, większość anionów jest znacznie silniej uwodniona niż kationy, dlatego szczególną popularność zdobyły szeregi Hofmeistera, w których aniony ustawione są w kolejności ich *sily wysalającej* (koagulującej)



Jeżeli koloidy hydrofilowe mogą tworzyć układy trwale termodynamicznie, to koloidy nazywane hydrofobowymi są, z uwagi na specyfikę swej budowy chemicznej, podatne na destabilizację. Zmiany rodzaju i (niezbyt wysokiego) stężenia elektrolitów powodują, że słabo między sobą oddziałujące, obojętne cząstki koloidu hydrofilowego, modyfikują tylko rozkład potencjału w otaczającej je podwójnej warstwie elektrycznej, ale w dość szerokim obszarze zmian parametrów układu, nie następuje jednak destabilizacja termodynamiczna. Natomiast bardzo łatwo możemy doprowadzić do *koagulacji* koloidy hydrofobowe, a zatem wywołać powstanie w układzie nowej fazy, która *wypada* z roztworu w postaci osadu.

2.5. Mikroemulsje

W odróżnieniu od szeroko znanych emulsji, układy nazywane mikroemulsjami, są stabilne termodynamicznie. Oznacza to, iż procesowi ich powstawania towarzyszy spadek energii swobodnej układu, mogą zatem powstawać samorzutnie.

Rozpatrzmy specyficzne cechy tych układów, zarówno te – wskazujące na podobieństwa, jak też te, które pozwalają odróżnić je od dotychczas omówionych koloidów, jak również od *zwykłych* emulsji.

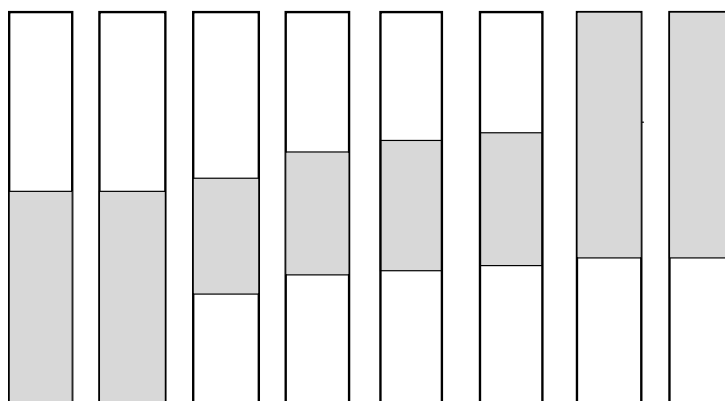
Podobnie jak emulsje, także mikroemulsje, powstają po zmieszaniu wody lub innej silnie polarnej cieczy z cieczą niepolarną, którą często nazywa się *olejem*. Olejem jest w tym znaczeniu zarówno prosty węglowodór, taki jak oktan, długołańcuchowy kwas tłuszczowy, albo węglowodór aromatyczny, pod warunkiem małego powinowactwa do cieczy polarnych. Omawiając układy koloidalne używaliśmy pojęć fazy rozpraszającej i rozproszonej. Pojęcia te są bardzo ważne dla procesu inwersji faz, charakterystycznego dla emulsji. Układy te mogą bowiem występować w dwu różnych formach: olej w wodzie, lub woda w oleju. Bez względu na te formy, wartości napięcia międzyfazowego pomiędzy kropelkami fazy rozproszonej emulsji i ośrodkiem rozpraszającym, są wyraźnie różne od zera. Dzięki temu, gdy następuje samoczynna koalescencja kropelek, zapewniająca spadek pola powierzchni międzyfazowej, energia swobodna układu znacznie maleje. Naturalnym sposobem stabilizacji układów emulsyjnych jest zatem obniżanie wartości międzyfazowych napięć, w obszarach ich granic fazowych. Osiągamy to dodając trzeci składnik, silnie zmieniający właściwości sorpcyjne układu.

Wiemy, że w prostych, dwuskładnikowych *roztworach* koloidów hydrofilowych, jak też hydrofobowych, na skutek kompensacji entropowych i entalpowych składowych energii swobodnej, ustala się stan warunkujący jej minimalną wartość. Dalsze dodawanie tego składnika, który uległ agregacji, nie powoduje już zauważalnych zmian napięcia międzyfazowego. Zmieniać może się jedynie kształt i wielkość agregatów i uzależnione od ich natury, słabiej lub silniej rozwinięte powierzchnie *struktur* układu. Decyduje to o wartości pola powierzchni granic w *fazach* koloidalnych. Wspominaliśmy już o ważnej roli trzeciego składnika, który ma zdolność dzielenia się pomiędzy obie fazy i często prowadzi do procesu solubilizacji.

Wprowadzenie trzeciego składnika, drastycznie zwiększa możliwość powstawania w układzie nowych faz, o bardzo ciekawych właściwościach, niezwykle istotnych dla zastosowań praktycznych. Jeśli wzrost sorpcji sprawia dalsze obniżenie napięcia międzyfazowego, to układ może zmniejszyć energię swobodną, dzięki tworzeniu jednej, a nawet dwu, dodatkowych faz koloidalnych! O ile w omawianych wcześniej układach, zawierających tylko jeden składnik ulegający agregacji, napięcie powierzchniowe roztworu koloidalnego zwykle zmniejszało się poniżej kilkunastu mN/m, o tyle w wieloskładnikowych układach mikroemulsyjnych, zmniejsza się ono do kilku, a czasem wynosi jedynie tysięczne części mN/m. Aby dokonać pomiarów tak znikomych wartości napięć, skonstruowano bardzo pomysłowe urządzenia, umożliwiające rejestrację zmiany kształtów drobnych kropelek, wprowadzanych w ruch obrotowy o ściśle regulowanej szybkości. Wyznaczanie wartości stałych materiałowych i gromadzenie ich wartości, wymagałoby dla mikroemulsji całych bibliotek i opasłych tomów encyklopedii technicznych, gdyby nie postęp metod badawczych, które umož-

liwiają obecnie bezpośrednią rejestrację komputerową obserwacji doświadczalnych. Oprogramowanie pozwala, szczególnie dla układów trójskładnikowych, na przedstawianie wykresów równowag zarówno w postaci klasycznych, izotermicznych trójkątów Gibbsa pokazujących obszary współistnienia faz, jak też w dowolnych przekrojach uwzględniających dla przykładu ewolucję składu fazowego, towarzyszącą zmianom temperatury.

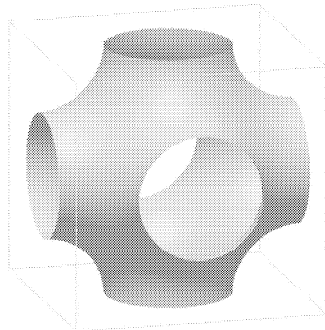
Dla zilustrowania zagadnienia szkicowo przedstawiono na rys. I.4 podręcznikowy przykład (Miller i Neogi, 1985) wieloskładnikowego układu mikroemulsyjnego: woda, surfaktant anionowy, krótko łańcuchowy alkohol, olej, chlorek sodu. Układ ten, w zależności od składu i temperatury może, w polu grawitacyjnym, rozpaść się na dwie lub trzy, różniące się gęstościami, fazy. Gdy, ze wrastającymi ilościami soli, wytrząsamy równe objętości oleju i jednoprocentowego wodnego roztworu alkoholu, zawierającego anionowy surfaktant, widzimy, jak w dwufazowym początkowo układzie pojawia się, a następnie znowu zanika *trzecia* faza. Tradycyjnie nazwano ją *fazą pośrednią*.



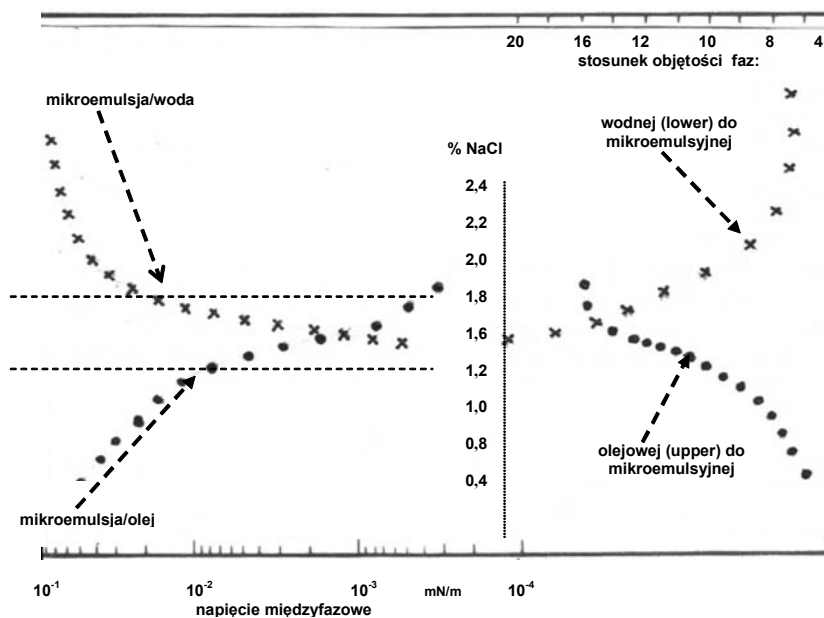
Rys. I.4. Schematyczny obraz układu zawierającego mikroemulsję. Na czterech, środkowych próbkach ujawnia się obecność fazy pośredniej, która tworzy się, gdy układ zawiera od ok. 1,5 do ok. 1,8 % NaCl

W fazie górnej – ośrodkiem rozpraszającym jest olej – w dolnej – woda. Typową fazą mikroemulsyjną jest faza pośrednia zwana też *surfaktantową*, którą można wyodrębnić, oddzielić od reszty układu, tylko wtedy, gdy zawiera on określoną, nieznaczną ilość elektrolitu.

Przeźroczyste fazy tworzą: *górną* (upper) olej, *dolną* (lower) roztwór wodny soli. Cały praktycznie surfaktant gromadzi się natomiast w fazie pośredniej (middle), o niewyjaśnionej jeszcze w pełni strukturze. Zakłada się, że wzrostowi zasolenia towarzyszy przejście mikroemulsji od struktury, w której ciągła jest faza wodna, do takiej w której fazą rozpraszającą jest olej. Przy zasoleniu, zwanym optymalnym, zakłada się powstawanie fazy *dwuciągłej*, o schematycznie pokazanej na rys. I.5 strukturze.



Rys. I.5. Schemat struktury fazy dwuciągłej



Rys. I.6. Charakterystyka układów mikroemulsyjnych (według Millera i Neogi, 1985)

Z uwagi na praktyczne znaczenie, przy usuwaniu z ropośnych złóż śladowych nawet ilości olejów, omawiane tutaj układy są przedmiotem intensywnych badań fizykochemików, którzy specjalizują się w problemach przeróbki i wzbogacania.

Na rysunku I.6 zaznaczono zakresy stężeń soli, w których fazy: olejowa (upper), mikroemulsyjna (surfactantowa middle) oraz wodna (lower) mogą ze sobą pozostawać w równowadze termodynamicznej. Z wykresu można odczytać, że w układach dwufazowych napięcie międzyfazowe nie zmniejsza się poniżej wartości setnych, natomiast w układach trójfazowych obniża się nawet do dziesięciotysięcznych części mN/m.

Streszczone tu wyniki badań układów mikroemulsyjnych uzasadniają ogromne zainteresowanie technologów, którzy przez dokonanie nieznacznej zmiany składu mogą doprowadzić do bardzo efektywnego rozdzielania składników mieszanin, dzięki siłom kryjącym się w rozwiniętych granicach fazowych układów koloidalnych.

2.6. Koloidy hydrofobowe

Koloidy hydrofobowe są w odróżnieniu od hydrofilowych, termodynamicznie niestabilne. Tylko stosując dodatkowe zabiegi, można je (czasem w dość szerokich granicach warunków), stabilizować. Jeden z takich zabiegów, polega na upodobnieniu powierzchni ich fazy rozproszonej, do powierzchni koloidu hydrofilowego. Można tego dokonać np. przez umieszczenie małej, hydrofobowej cząstki we wnętrzu odpowiednio utworzonej miceli. Wspominamy o tym, gdyż tworzenie takich, pomysłowych układów, staje się obecnie domeną prac, mających podstawowe znaczenie dla rozwoju *nanotechnologii*.

Po tych dygresjach zajmiemy się istotą badań stabilności koloidów hydrofobowych. Koloidalną cząstkę hydrofobową, w danym ośrodku rozpraszającym, stabilizuje ładunek jej powierzchni. Im większa jest jego wartość, tym trudniej przypadkowym ruchom cieplnym doprowadzić do zderzenia dwu cząstek. Pole elektryczne, opisane prawem Coulomba, powoduje wzrastające w miarę ich zbliżania się, odpychanie cząstek. Zmiany wartości odpychania zależą od stałej dielektrycznej (współczynnika przenikalności elektrycznej) ośrodka i stężenia jonów. Do bezpośredniej kolizji może dojść jedynie wtedy, gdy energia kinetyczna, nadana ruchem cieplnym, konkretnej parze cząstek, przekroczy energię potencjalną odpychania. Dopiero przy bezpośrednim zetknięciu dwu ciał, szczególnie obdarzonych dużą energią kohezji, mogą dojść do głosu blisko zasięgowe siły oddziaływań przyciągających, stając się zaczątkiem koagulacji.

Podstawy teorii stabilności opisują tzw. koagulację elektrolityczną, gdyż właśnie od natury i stężenia elektrolitów w badanym ośrodku, zależy energia pola elektrycznego pomiędzy cząstkami. Od początkowego okresu badań układów koloidalnych prowadzono je na dwa sposoby. Tworzono doświadczalne reguły opisujące wpływ elektrolitów na trwałość układów, oraz rozwijano teorię zjawiska. Podstawy teoretyczne tzw. teorii *szybkiej koagulacji* dali niezależnie od siebie Einstein oraz Smoluchowski, który utrzymywał kontakty z Zsigmondym, potwierdzającym odpowiednimi doświadczeniami jego przewidywania teoretyczne.

Najbardziej znane reguły opisujące jakościowo zachowanie koloidów sformułowali Hardy i Schultze. Przewidują one, że działanie koagulacyjne wykazują jony, których ładunek ma przeciwny znak niż potencjał elektrokinetyczny koloidu, a stężenia jonów wywołujące koagulację zmieniają się proporcjonalnie do szóstej potęgi odwrotności ich wartościowości. Duże jony organiczne nie mogą spełniać tych reguł.

Koagulację koloidu możemy obserwować, śledząc proces sedymentacji. Rozpoczyna się on, gdy trwałe agregaty małych cząstek osiągają tak duże masy, że ich ruchy Browna nie mogą zachodzić na tym poziomie, na którym poruszają się ruchami cieplnymi, mniejsze cząsteczki płynu, *fazy rozpraszającej*. (Zgodnie z *formułą barometryczną*, gęstość fazy ciekłej jest – w stanie równowagi – funkcją siły grawitacji, a zatem wysokości. Nawet tak małe zmiany gęstości fazy gazowej, jakie występują w nasyconej parze wodnej, pomiędzy poziomem podłogi i sufitu łatwo jest zmierzyć metodą ebuliometryczną. Czułym wskaźnikiem jest bowiem wartość temperatury wrzenia wody. W niektórych fizykochemicznych rozważaniach trzeba to uwzględnić).

Po tej dygresji rozpatrzmy układ, będący zbiornikiem, zawierającym monodispersyjny roztwór koloidu hydrofobowego, zawierający cząstki idealnie kuliste. Podsumujmy w tym celu rozważania Smoluchowskiego, który przyjął, że w określonym czasie, $t = 0$, w całej objętości układu zaczyna się proces agregacji pojedynczych cząstek. Każde zetknięcie pojedynczych cząstek prowadzi *natychmiast* do ich trwałego połączenia. Również, początkowo rzadkie, zetknięcie pojedynczej cząstki, z dowolnej wielkości agregatem cząstek, powoduje jej trwałe dołączenie do agregatu. Rozpatrując wzrost agregatów, pomijamy inne zderzenia, z uwagi na małe wartości ich prawdopodobieństw i energetykę. Łatwo zauważyć, że wraz z upływem czasu maleje w układzie, aż do zera, stężenie monomerów. Także widoczny jest chwilowy wzrost stężenia dimerów, które po określonym czasie osiągną swe maksymalne stężenie, gdyż obok procesu powstawania, zanikają w reakcji dwu monomerów oraz wtedy, gdy z kolejnym monomerem tworzą trimer. Opisana sekwencji reakcji opiera się na *bezbarierowej* agregacji (reakcjach, które nie wymagają energii aktywacji). Proste obliczenia wykonane przez Smoluchowskiego, przy założeniu takiego modelu koagulacji, pokazały, że po czasie t sedymentacji stężenie agregatów zawierających k cząstek monomeru c_k wyniesie

$$c_k = c_0 (t/\tau)^{k-1} / (1+t/\tau)^{k+1}$$

gdzie τ oznacza czas połówkowej koagulacji, a zatem czas, po którym połowa początkowej *ilości* koloidu, o stężeniu c_0 ulega agregacji.

Całkowite stężenie koloidu $c = \sum c_k$ (suma po k od 1 do ∞), zmienia się w czasie zgodnie z zależnością

$$c = c_0 / (1 + t/\tau).$$

Badania, które wykonał Zsigmondy oraz inni uczeni, potwierdziły fakt szybkiej koagulacji dla koloidów, jeśli bezwzględna wartość ich potencjału elektrokinetycznego była mniejsza od wartości krytycznej ζ_{kr} .

Jednak nie każde zderzenie z udziałem pojedynczych cząstek musi prowadzić do agregacji. Czasem proces ten wymaga od zderzających się cząstek odpowiedniego zapasu energii. Koagulacja może także być ograniczona *sterycznie*, przez nieodpo-

wiednią orientację niekulistych cząstek, w momencie ich zetknięcia. Takie procesy są z reguły wolniejsze i nazywamy je *koagulacją powolną*. Wzory, które opisują jej przebieg, wymagają odpowiedniej modyfikacji.

2.7. Materia miękka

Omawiając ogromną różnorodność układów koloidalnych, wspomnieliśmy o istotnych przesłankach, skłaniających do zdefiniowania odrębnego stanu skupienia materii, który obejmuje zarówno część koloidów, jak też tzw. ciał bezpostaciowych. Klasyczna definicja koloidów wymaga, aby przynajmniej jeden wymiar, występujących w nich cząstek, był rzędu mikrometra. Dolna granica rozmiarów nie bywa bliżej określana.

W definicji materii miękkiej za dolną granicę rozdrobnienia przyjmuje się rozmiary rzędu molekularnego, a za szczególnie interesującą grupę tych substancji uważa się polimery i polielektrolity, a także mezoskopowe ciała porowate. Wszystkie takie układy charakteryzuje (w odróżnieniu od skondensowanych faz krystalicznych), obok braku makroskopowego uporządkowania dalekiego zasięgu, obecność mniej lub bardziej ściśle uporządkowanych *domen*. Co więcej małe zmiany składu, ciśnienia i/lub temperatury prowadzą bardzo często do przemian fazowych, odznaczających się olbrzymią różnorodnością struktur domenowych.

Opisane względy uzasadniają doniosłą rolę definiowania *stałych powierzchniowych*, które pozwoliłyby jednoznacznie określać naturę i właściwości wspomnianych wyżej materiałów. Doskonałym przeglądem aktualnego stanu naszej wiedzy w tej dziedzinie, a także danych literaturowych, jest praca Hołysta (2008). Pisze w niej, że materii miękkiej nie można zaliczyć ani do płynów, ani do ciał stałych. Jako ich najistotniejsze cechy wymienia częściowe uporządkowanie orientacyjne lub translacyjne, złożoność topologiczną lub geometryczną struktur oraz związane ze złamaniem symetrii translacyjnej – lub rotacyjnej, zachowania hydrodynamiczne, np. wiskoelastyczność lub deformacje elastyczne.

Jako przykład charakterystycznych różnic wartości stałych pomiędzy ciałem stałym a *ciekłym kryształem* podaje, iż w materii miękkiej moduł Younga miewa wartości o cztery rzędy wielkości niższe! Ponieważ z reguły woda jest głównym składnikiem miękkiej materii, zakres temperatur jej istnienia leży (na ogół) w granicach jej zamarzania i wrzenia. W *klasycznych* fazach: stałej, ciekłej i gazowej dominują, omówione na początku opracowania, proste oddziaływania międzycząsteczkowe, natomiast tzw. *efekty strukturalne* pojawiają się tylko w obszarach ich powierzchni swobodnych lub w obszarach innych granic fazowych. W układach mikro-, nano- oraz mezoskopowych, oddziaływania strukturalne nabierają znacznie większego znaczenia. W szczególności jest to ważne dla opisu materii miękkiej żywych organizmów.

W układach tych występuje jej ogromne zróżnicowanie, niezależnie od problemu fluktuacji stabilnych (dynamicznie), lokalnych struktur.

We wstępnych wykładach chemii fizycznej podkreśla się, że układy równowagowe znajdują się wraz ze swym otoczeniem w stanach minimów potencjału termodynamicznego (lub energii swobodnej). Potencjały mają swe składowe energetyczne (entalpowe) i entropowe. Przywykliśmy wiązać składową entropową ze stopniem uporządkowania, a więc *strukturą* fazy. Topnienie lub parowanie, towarzyszące ogrzewaniu substancji, jednoznacznie wiążą się ze zmniejszeniem uporządkowania ruchów molekuł, a więc ze wzrostem entropii. Prawdliwość ta ulega komplikacji w *stanach skupienia* objętych definicją materii miękkiej. W konkretnych przypadkach struktur domenowych często pojawia się taka sytuacja, że przy zmianie parametrów układu, w objętości o *jednolitej* strukturze, następuje przejście fazowe i *pojawią się* dwa, lub nawet trzy, *oddzielne obszary* o różnych strukturach. W niektórych z nich uporządkowanie może wyraźnie wzrosnąć, czemu lokalnie towarzyszy spadek entropii (powiązany z lokalną zmianą entalpii). Dla całej objętości układu zasada minimum energii swobodnej zostaje jednak zawsze zachowana.

Bogactwo faz o różnych strukturach, obserwowane w materii miękkiej, wynika z ogromnej roli, jaką w tych układach odgrywają oddziaływania *strukturalne* bliskiego zasięgu, a w szczególności te, dla których przyjęto nazwę sił *hydrofobowych*. Konieczne wydaje się tu przypomnienie, że w układach zawierających wodę najistotniejszą rolę odgrywa lokalna *moc* jej *wiązań wodorowych*. W zależności od swego powinowactwa do wody, obecna w układzie cząsteczka (lub powierzchnia) zrywa lokalnie, w zależności od struktury domeny, *określoną liczbę* z czterech wiązań wodorowych, którymi w nieprzerwanej sieci swych wiązań, dysponuje *każda* molekula wody. Lokalna moc wiązań wodorowych jest dlatego podstawową stałą materiałową, charakteryzującą *konkretny rodzaj* materii miękkiej.

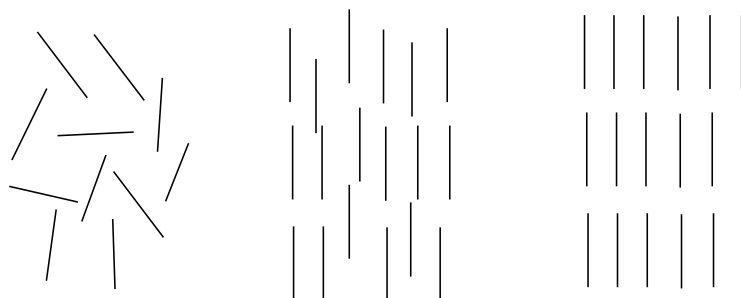
Niestety brakuje jeszcze jednolitego opisu kwantowo-mechanicznego, co utrudnia stworzenie pełnej, ilościowej definicji. Literatura fizykochemiczna, a w szczególności biochemiczna i biofizyczna jasno wskazują, że zagadnienie to staje się kluczowym, w rozwoju tych dziedzin nauki. Łatwo uzasadnić tę sytuację, porównując, w jednostkach kT , energie podstawowych oddziaływań decydujących o strukturze materii miękkiej. Energia wiązania wodorowego kilkadziesiąt razy przewyższa w niej energię ruchów cieplnych cząstek, a o rząd wielkości te oddziaływania, które przy zbliżeniu na odległość rzędu długości wiązań, wynikają z klasycznej teorii DLVO. Tak więc oddziaływania hydrofobowe, które w układach jednorodnych, nie mają większego znaczenia, w porównaniu z oddziaływaniami dalekiego zasięgu, decydują w materii miękkiej o strukturze domen.

Kontynuacja tych rozważań upoważnia nas do silnego przekonania, że w układach o nanometrycznym rozdrobnieniu, zakrzywienia powierzchni w obrębie domen prowadzą (zgodnie z termodynamicznym warunkiem, danym przez równanie Kelvina) do wystąpienia lokalnych tensorów ciśnienia o wartości setek i tysięcy atmosfer. W ta-

kich warunkach właściwy jest tylko opis opierający się na trzecim potencjale chemicznym Gibbsa, $\Omega = -pV$. Równocześnie gazy, obecne w *równowagowych* nanopęcherzykach, muszą mieć w takich układach lokalne gęstości podobne jak ciekła woda, charakterystyczne raczej dla stanów krytycznych i istnieją tylko bezpośrednio *przy* granicy z powierzchnią skrajnie hydrofobową.

Podsumowując, porównajmy nasz stan wiedzy o stałych materiałowych *materii twardej* (wynikający w krytalografii z istnienia 32 klas symetrii kryształów), z aktualnym opisem *materii miękkiej*. Klasyfikacja krytalograficzna wynika z warunków, narzuconych istnieniem elementów symetrii, w postaci środka i płaszczyzn, oraz dwu-, trój-, cztero- i sześciokrotnych osi obrotu. Periodyczne rozmieszczenie, dające uporządkowanie atomów, oraz molekuł, dalekiego zasięgu jest więc możliwe tylko w ramach wspomnianych klas.

Struktura domenowa materii miękkiej, która nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu, łamie te warunki symetrii. Systematyzowanie tych układów zapoczątkowane zostało badaniami tzw. faz szklistych oraz ciekłych kryształów. Strukturę faz charakterystyczną dla tych układów nazwano mezomorficzną, częściowo uporządkowaną i wyróżniono fazy smektyczne, nematyczne i cholesterolowe (rys. I.7.).



Rys. I.7. Struktury faz ciekłokrystalicznych.
Kolejno fazy: cholesterolowa, nematyczna oraz smektyczna

W fazie smektycznej domenami są leżące nad sobą, molekularnych grubości *plątki*, utworzone przez dość ściśle upakowane, jednakowo zorientowane, w przylegających do siebie rzędach, liniowe cząsteczki. (Schematycznie orientację drobin zilustrowano na powyższym rysunku).

W fazie nematycznej molekuly nie są w sąsiednich rzędach jednakowo ułożone, ich układ jest znacznie mniej regularny.

Strukturę fazy cholesterolowej możemy natomiast uznać za spowodowaną wygięciem płaszczyzn *plątków* – domen, zawierających molekuly fazy nematycznej. (Analiza matematyczna zaburzenia ułożenia drobin jednakowej długości wskazuje, że ich środki mogą leżeć nie w płaskich, lecz w wygiętych, jakby pofałdowanych, plątkach domen).

Z uwagi na bardzo złożoną topologię i geometrię, różnych struktur materii miękkiej, systematyka występujących w niej klas symetrii, jest znacznie trudniejsza niż w fazach stałych – krystalicznych. Definiowanie, charakterystycznych dla materii miękkiej, stałych materiałowych wymaga zastosowania metod mechaniki i termodynamiki statystycznej. Prace w tej dziedzinie są już obecnie w znacznym stopniu zaawansowane, a w literaturze naukowej zagadnienia (Hołyst), opracowano ogólne wyrażenia, które umożliwiają wyprowadzanie zależności charakterystycznych dla konkretnych typów materii.

Podstawę do opisu uporządkowania drobin materii miękkiej dała zaproponowana pół wieku temu przez Landaua (Kleman i in., 2003) funkcja rozkładu ich gęstości ρ . Wzajemne zorientowanie molekuł w każdym, określonym przez wektor \mathbf{r} , punkcie fazy, jest dane przez wartości trzech kątów Eulera ω

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \langle \sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i) \rangle$$

(uśrednione sumowanie obejmuje wszystkie pozycje cząsteczek, od $i = 1$ do $i = M$, w obrębie domeny danej fazy).

Z podanej ogólnej zależności, uwzględniając wielkość i budowę konkretnej cząsteczki, tworzącej fazę materii miękkiej, znaleziono (zgodnie z zasadami mechaniki statystycznej) ogromną liczbę *klas symetrii*, jako charakterystyczne *stałe materiałowe* tej materii. Pokazano też prawidłowości, które decydują o możliwości przejść pomiędzy fazami należącymi do różnych klas symetrii (Hołyst, 2008).

Kończąc rozważania dotyczące tej problematyki, należy wskazać, co powoduje zasadnicze kłopoty w ilościowym opisie struktur występujących w materii miękkiej. Trudności leżą w nagromadzeniu, w małych obszarach trójwymiarowej przestrzeni, ogromnej liczby dynamicznych procesów, warunkujących trwałość, występującego w niej bogactwa rozmaitych struktur, a więc w ciągłych *zmianach* wzajemnej orientacji tych elementów w czasie.

Gdy badamy makroskopowe właściwości faz, o jednorodnej molekularnie strukturze, stosujemy do ich poznawania narzędzia, dobrane odpowiednio do czasów relaksacji procesów, decydujących o globalnym stanie fazy. Czasy relaksacji drgań molekuł w sieci krystalicznej zdecydowanie różnią się, np. od procesów wędrowania dyslokacji w kryształach, lub od samodyfuzji czy ruchliwości jonów w cieczech.

W materii miękkiej, na odległościach od nano- do mikrometrów, czas relaksacji procesów decydujących o oddziaływaniach strukturalnych, nie tylko różni się o całe rzędy wielkości, lecz ma tylko chwilowe, przemieszczające się przestrzennie wartości, dające się scharakteryzować jedynie metodami mechaniki statystycznej, a mówienie na przykład o wartości *lokalnych współczynników* lepkości lub elastyczności traci sens, pomimo iż lokalnie zmienne tensory naprężeń, wartości pędów i energii są zawsze dla konkretnego układu określone (Wolthers i in., 1997 oraz Stein i Laven, 2001).

Obecnie mamy już wiele aparatów i metod dających informacje o omawianych układach. Często jednak interpretacja wyników jest jeszcze trudna i niejednoznaczna.

3. Wybrane zagadnienie szczegółowe. Materia w stanach nadkrytycznych

3.1. Wprowadzenie

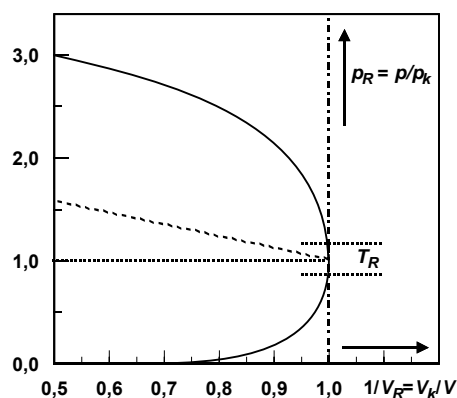
Badania właściwości i zachowania materii w stanach nadkrytycznych trwają już dłużej niż sto lat i dały bardzo cenne rezultaty. Szczególne zainteresowanie od ok. 1948 roku wywołał fakt zróżnicowanego wzrostu rozpuszczalności różnych substancji w materii znajdującej się w tym stanie. W ostatnich kilku dziesięcioleciach ubiegłego wieku, dokładniejsze poznanie charakterystyk stanów nadkrytycznych (Randall, 1982) zaowocowało dużą liczbą zastosowań praktycznych tych układów w przemyśle. Ukazało się wiele opracowań monograficznych, dotyczących zarówno problemów poznawczych, jak też wykorzystania właściwości obszarów stanu krytycznego.

Podstawowe znaczenie miało wczesne powiązanie opisu stanu krytycznego z równaniem stanu van der Waalsa i przedstawienie go w formie zredukowanej, w której miejsce parametrów: p , $v = V/N_A$ oraz T zajmują, dla każdej konkretnej substancji, ich *parametry zredukowane*: $p_R = p/p_k$, $v_R = v/v_k$ oraz $T_R = T/T_k$. (Wskaźniki k odnoszą się do wartości parametrów w stanie krytycznym). Okazało się, iż dla większości prostych gazów *molekularnych* – takich jak np. dwutlenek węgla, etan lub etylen – w dość szerokim zakresie zmian parametrów przebiegi wszystkich zależności, opisanych równaniem van der Waalsa, dadzą się, wystarczająco dokładnie, przedstawić pojedynczym wykresem *zredukowanego równania stanu* (Paulaitis i in., 1983).

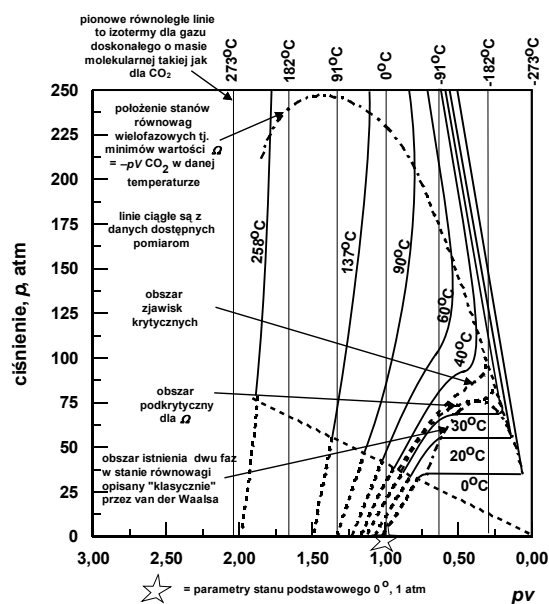
Dalej przedstawiamy wykres zredukowanej formy równania stanu (rys. I.8a). Pokazuje on zmiany *gęstości zredukowanych*, a zatem *odwrotności zredukowanych objętości właściwych*, od zredukowanego ciśnienia w obszarze zredukowanych *temperatur krytycznych*, zawartym od 0 do 3,0. Przedstawiony wykres jest doskonałą ilustracją *przydatności* pojęcia stałych materiałowych, którymi w tym przypadku są parametry krytyczne różnych substancji. Pokazuje on, jak znajomość postaci jednego tylko równania stanu i *stałych materiałowych* substancji, *jeśli spełniają* to równanie, pozwala na skondensowany (choć tylko przybliżony) opis zachowania wszystkich tych układów, w szerokim obszarze zmienności parametrów stanu. Powtórzmy – pokazuje on, jak znajomość postaci *jednego* tylko równania stanu i *stałych materiałowych* substancji, *które to równanie spełniają*, pozwala na skondensowany opis zachowania wszystkich tych układów, w szerokim obszarze zmienności parametrów stanu.

Na rysunku I.8a przedstawiono izotermę gazów, spełniających równanie van der Waalsa (vdW), na uniwersalnym wykresie, mającym charakterystyczny punkt krytyczny, którego położenie we współrzędnych zredukowanych znajduje się przy $p_R = 1$,

$V_R = 1$ i jest wspólny dla wszystkich substancji posłusznych temu równaniu. Punkty dla gazów rzeczywistych odbiegają silniej lub słabiej od tego wykresu, który nie uwzględnia faktu istnienia obszarów krytycznych.



a)

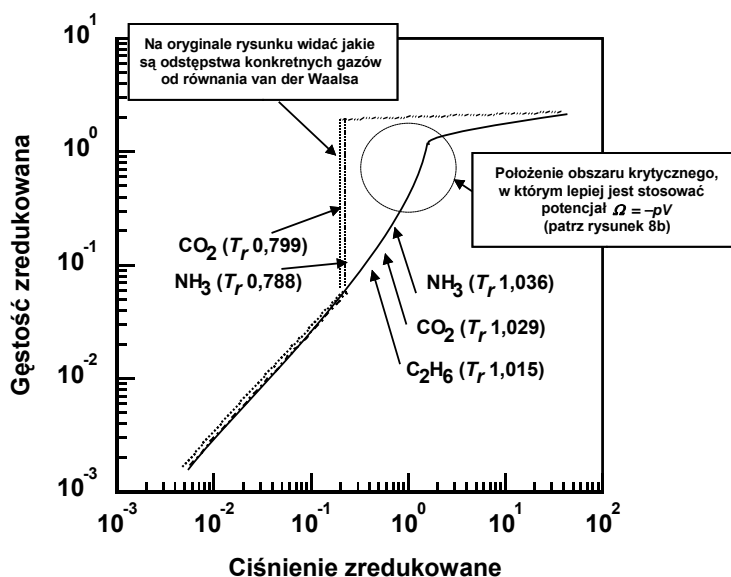


b)

Rys. I.8. Izotermie gazu rzeczywistego w różnej temperaturze: a) zależność gęstości zredukowanej od ciśnienia zredukowanego dla gazów niedoskonałych (według Paulaitisa i in., 1982), b) izotermie dla CO_2 w układzie $-\Omega = pV = f(\text{ciężnienie}, p)$ (według Werlego, 1957); izotermie gazu doskonałego mają postać linii prostych równoległych do osi p

W dobrze widocznym na tym wykresie obszarze $0,9 < T_R < 1,2$ wszystkie substancje odznaczają się bardzo znaczną ściśliwością. Równocześnie, jak wspominaliśmy, tuż powyżej $T_R = 1$ wyraźnie różnicuje się w układach nadkrytycznych *rozpuszczalność* wielu substancji organicznych. Szczególnie cennym, do celów przemysłowych, rozpuszczalnikiem okazał się dwutlenek węgla. Na rys. I.8b przedstawiamy wykres jego równowag fazowych.

Na rysunku I.8b pokazano opis izotermy CO_2 jako gazu rzeczywistego na wykresie zależności jego potencjału chemicznego $\Omega = -pV$. Wykres ten pokazuje jak silnie konkretny gaz rzeczywisty odbiega w swym zachowaniu zarówno od izoterm gazu doskonałego – (linie pionowe, równoległe do osi ciśnienia) – jak też od zachowania modelu vdW (linia przerywana z maksimum w „punkcie krytycznym”). Wykres ten podaje też wartości potencjału chemicznego substancji w całym obszarze krytycznym.



Rys. I.9. Porównanie zachowania NH_3 , CO_2 , oraz C_2H_6 . Zależność gęstości zredukowanej od ciśnienia zredukowanego dla wybranych temperatur (według Randalla, 1982)

Z wykresów widać, że obszar temperatury, w której możemy posługiwać się CO_2 jako tanim, nieagresywnym korozyjnie, obojętnym względem wielu substancji organicznych, a przy tym nieszkodliwym dla środowiska, nadkrytycznym rozpuszczalnikiem, rozciąga się od temperatury pokojowej do ok. $130\text{ }^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem, które nie przekracza 250 atm . W fazie nadkrytycznej zmiana temperatury poniżej $20\text{ }^\circ\text{C}$ może powodować większy niż jeden rząd wielkości wzrost rozpuszczalności substancji organicznych, szczególnie mających duże prężności pary nasyconej.

Przy okazji korzystamy z możliwości, aby podkreślić przydatność posługiwania się potencjałem chemicznym $\Omega = \mu_{\text{CO}_2} = -pV$, który na takim wykresie zmienia się *jednoznacznie* z temperaturą. Pozwala on na znacznie *precyzyjniejszy* opis, właściwości różnych substancji, w obszarach punktu krytycznego T_k niż, wykorzystane na tym samym rysunku, takie *klasyczne* wykresy, jak: $1/v = \rho = f(p_{(T)})$, albo $p = f(T_{(v)})$ oraz $v = f(T_{(p)})$, które *nie są funkcjami ciągłymi* w obszarze granic fazowych i obszarów zjawisk krytycznych.

Randall (1982) podał klasyczne porównanie zachowania trzech *popularnych* gazów (rys. I.9).

3.2. Właściwości powierzchniowe materii w stanach nadkrytycznych

Treść tego fragmentu opracowania ma kluczowe znaczenie dla dwu podstawowych problemów, wokół których koncentrują się wszystkie poruszane przez nas zagadnienia. Pierwszym jest istota *związku* pomiędzy *powierzchniowymi* i *objętościowymi* stałymi materiałowymi, a drugim potrzeba stosowania w ścisłym opisie obszarów międzyfazowych Gibbsowskiego potencjału *układów otwartych*. Właściwości, a raczej *prawidłowości*, które rządzą materią w obszarze zjawisk krytycznych ujawniają ścisły związek obu problemów.

W obszarze temperatury, powyżej krytycznej, dla danego rodzaju materii, nie można przez zwiększenie ciśnienia, zmienić jej stanu skupienia, doprowadzić do przemiany fazowej. Oznacza to, że faza materii w tym stanie nie ma nadmiarowej energii powierzchniowej, a zatem traci swe napięcie powierzchniowe. Wśród pospolitych cieczy woda wyróżnia się dużą wartością napięcia powierzchniowego. Dzięki wiązaniom wodorowym jej energia kohezji jest, pomimo małej masy cząsteczkowej, znacznie większa niż w cieczach organicznych o dużo większych molekułach, ale o *londonowskich*, niepolarnych oddziaływaniach pomiędzy nimi.

Przypomnijmy zasadę *stanów odpowiadających sobie* wyprowadzoną z faktu, iż wiele substancji, w których oddziaływania międzycząsteczkowe sprowadzają się do dyspersyjnych, dających się opisać równaniem Lennarda–Jonesa, z dobrym przybliżeniem zachowuje się zgodnie z równaniem stanu podanym przez van der Waalsa (vdW). Widzieliśmy na przykład, jak posłużenie się *parametrami zredukowanymi* upodobniło dla wielu substancji przebiegi zależności ich gęstości od ciśnienia. Obecnie zwrócimy jeszcze uwagę na podaną przez Hildebranda regułę dotyczącą wzajemnej mieszalności substancji. Zdefiniował on parametr rozpuszczalności δ będący *stałą materiałową* łączącą, podobnie jak nadmiarowa energia swobodna powierzchni, właściwości objętościowe i powierzchniowe materii.

Parametr rozpuszczalności δ jest pierwiastkiem kwadratowym, odniesionym do jednostki objętości fazy, wartości podwojonego napięcia powierzchniowego, a więc energii kohezji.

W równaniu van der Waalsa $p = RT/(V - b) - a/V^2$, b jest objętością „własną” zajmowaną przez mol cząsteczek, a/V^2 zaś definiuje ciśnienie wewnętrzne fazy, $p_i = (\partial U/\partial V)_T$. Tak więc $a/V^2 = \delta^2$. Zależność ta wskazuje dla substancji posłusznych równaniu stanu vdW na związek ciśnienia wewnętrznego z ich wzajemną rozpuszczalnością. Wzrasta ona, gdy wartości δ substancji nie różnią się bardziej niż o ± 1 (cal/ml)^{1/2}. Dla praktycznego rozdzielania substancji, z wykorzystaniem faz w stanach nadkrytycznych, wystarcza poznanie zmian ich wzajemnej rozpuszczalności z temperaturą i ciśnieniem.

W ostatnich latach, obok literatury poświęconej temu zagadnieniu, pojawia się coraz większa liczba prac dotyczących rozdzielania składników materii znajdującej się w stanie nadkrytycznym na najrozmaitszych sorbentach. Opracowano nawet odpowiednie przyrządy, oparte na spektrografii masowym, jako detektory, służące do pomiaru czasów retencji poszczególnych składników mieszaniny. Korzystnie, w porównaniu do klasycznej chromatografii cieczowej, zmniejszona lepkość ułatwia w stanie nadkrytycznym przepływ fazy zawierającej rozdzielane składniki, a równocześnie zmniejszone współczynniki dyfuzji dają w porównaniu z chromatografią gazową, ostrzejsze rozdzielanie poszczególnych stref adsorpcji.

Literatura

- Abrazon A.A., Gauchberg R.D., 1993, *Napięcie powierzchniowe roztworów soli*, Zhurnal Prikladnoj Chimii, 66 (8), 1899 (w j. ros.).
- Adamczyk Z., 2006, *Particles at Interfaces (Interactions, Deposition, Structure)*, Elsevier, London.
- Blumberg R.L., Stanley H.E., 1984, *Connectivity of hydrogen bonds in liquid water*, J. Chem. Phys., 80, 5230–5241.
- Bratek-Skicki A., 2008, *Influence of adsorbed polyelectrolytes on the kinetics of colloid particle deposition and the topology of their monolayers*, praca doktorska.
- Born M., 1956, *Experiment and theory in physics*, Dover Publ. Inc.
- Cabanas A., Enciso E., Carbajo M.C., Torralvo M.J., Renuncio J.A.R., 2005, *Synthesis of ordered macroporous SiO₂ in supercritical CO₂ using 3D-latex array templates*, The Royal Soc. of Chem., Chem. Commun., 2618–2620.
- Chaplin M., 2008, *Hydrogen bonding in water*, <http://www.lsbu.ac.uk/water>.
- Chilmonczyk Z., 2007, *Od substancji prostych do życia*, Biblioteka Wiadomości Chemiczne, Wrocław.
- Einstein A., 1905, Ann. d. Phys., 17, od s. 549 (wg monografii Adamczyka).
- Einstein A., 1906, Ann. d. Phys., 19, od s. 371 (wg monografii Adamczyka).
- Eriksson J.C., Ljunggren S., 1990, *Model calculations on the transitions between surfactant aggregates of different shapes*, Langmuir, 6, 895–904.
- Furtak T.E., 1994, *Electrochemical surface science*, Surface Science, 299/300, 945–955.
- Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K., Bergendahl J., 2002, *A review on non-DLVO interactions in environmental colloidal systems*, Reviews in Environmental Science & Bio/Technology, 1, 17–38.
- Grodzka J., Drzymała J., Pomianowski A., 2008, *Interfacial material constants for systems of fine sizes*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42, 237–250.

- Halle B., Landgren M., Jönsson B., 1988, *The shape of ionic micelles*, J. Phys. France, 49(7), 1235–1259.
- Holyst R., 2008, *Miękka materia*, <<http://www.ichf.edu.pl/Softmatter.html>>
- Kleman M., Lavrentovich O.D., Friedel J., 2003, *Soft matter physics*, Springer, New York.
- Kosmulski M., 2001, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Surfactant Science Series, 102, Marcel Dekker Inc., N.Y.
- Martin W., Russell J.M., 2002, *On the origins of cell: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells*, Phil. Trans. R. Soc. B, London, 358 (1429), 59–85.
- Mc Hugh M.A., 1986, *Extraction with supercritical fluids*, *Recent Developments in Separation Science*, 9(5), 75–105.
- Miller A., Neogi P.C., 1985, *Interfacial Phenomena*, Surfactant Science Series, 17, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Paulaitis M.E., Krukonis V.J., Kurnik R.T., Reid R.C., 1983, *Supercritical fluid extraction*, Rev. Chem. Eng. 1(2), 179–250.
- Perrin J., 1909, Ann. Chim. Phys., 18, 5–114 (wg Adamczyka, 2006).
- Perrin J., 1910, Kolloid. Chem. Beihefte, 1, 221 (wg Adamczyka, 2006).
- Pomianowski A., 2007, *Obszary międzyfazowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Randall L.G., 1982, *The present status of dense (supercritical) gas extraction and dense gas chromatography: impetus for DGC/MS development*, Sep. Sci. Technol., 17(1), 1–118.
- Rehbinder P.A., 1966, *Grenzflächen-und Volumeneigenschaften von Tensidlösungen*, Abh. Der Deutschen Akademiender Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie Jahrgang 1966, 6b, 522–530.
- Schmid R., 2001, *Invited Review Recent Advances In the Description of the Structure of Water. The Hydrophobic Effect and the Like-Dissolves-Like Rule*, Monatshefte für Chemie, 132, 1295–1326.
- Smoluchowski, M., 1906, Ann. d. Phys., vol. 21, 756 (wg Adamczyka, 2006).
- Stein H.N., Laven J., 2001, *Steady shear rate rheology of suspensions as described by the giant floc model*, Advances in Colloid and Interface Science, 93, 77–90.
- Tatarkiewicz, W., 1988, *Dzieje sześciu pojęć*, PWN, Warszawa.
- Toshev B.V., Platikanov D., 2006, *Wetting: Gibbs superficial tension revisited*, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 291, 177–180.
- Werle J., 1957, *Termodynamika fenomenologiczna*, PWN, Warszawa.
- Wolthers W., van den Ende D., Breedveld V., Duits M.H.G., Potanin A.A., Wientjes R.H.W., Mellema J., 1997, *Linear viscoelastic behavior of aggregated colloidal dispersions*, Physical Review E, 56, 5726–5733.

CZĘŚĆ II
Koloidy żywego organizmu

1. Wprowadzenie i ogólna refleksja na temat koloidów żywego organizmu

Omawiając różnorodność i złożoność układów koloidalnych, wyróżniliśmy grupę istotną dla procesów biochemicznych i fizjologicznych. Jej typowymi przedstawicielami są białka i peptydy, a wśród nich, obdarzone zdolnością tworzenia struktur samoorganizujących się, makrodrobiny. Należy podkreślić, iż właśnie substancje, z których zbudowany jest świat ożywiony, są najliczniejszą na ziemi, obok glinokrzemianów, grupą *materiałów* o rozdrobnieniu koloidalnym. Substancje te, warunkując istnienie życia, stanowią obiekt badań, zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*. W zależności od tego czy występują w błonach komórkowych, w *tkance nabłonkowej, nerwowej łącznej, mięśniowej, czy szkieletowej* są albo wodnymi roztworami koloidalnymi, lub mikroemulsjami, albo błonami i włóknami tzw. materii miękkiej, albo wreszcie mikro- lub mezoporowatymi ciałami stałymi. W zależności od wymienionych typów występowania, układy te wymagają dla przeprowadzenia ich charakterystyki, wyznaczenia ogromnej liczby *powierzchniowych stałych materiałowych*. Trzeba uzmysłowić sobie fakt, że podanie ilościowej charakterystyki dowolnej *materii organicznej* wymaga znajomości bardzo dużej liczby takich stałych. Przyczyną tego jest fakt, iż zgodnie z tekstem popularnej niegdyś piosenki: *życie jest formą istnienia białka*. Jednak ta forma jest niezwykle złożona. Dodatkowo należy pamiętać, że białko żywych organizmów istnieje w stanie dynamicznym – i jak każdy koloid – podlegając wolniejszym lub szybszym przemianom, zmienia w czasie swą charakterystykę, a zatem zarówno skład, jak i strukturę.

Wszystkie istoty żywe, zarówno o złożonej budowie, np. organizm człowieka, jak i jednokomórkowce, charakteryzuje wspólna właściwość, którą jest przemiana materii – metabolizm. Obejmuje on dwa przeciwstawne procesy, z których jeden to anabolizm, czyli asymilacja, przyswajanie. Polega na gromadzeniu energii w organizmie żywym. Drugi, katabolizm, czyli dysymilacja, rozpad, związany jest ze zmniejszeniem zapasu energii w organizmie. Fizjologicznie oba te procesy biegają w organizmie równocześnie. W okresie wzrostu anabolizm przeważa nad katabolizmem, a po osiągnięciu dojrzałości procesy te znajdują się w stanie bliskim stacjonarności, kosztem dostarczanego organizmowi pokarmu.

Ilość i różnorodność informacji dotyczących struktury tkanek żyjącego organizmu, potwierdza przekazaną wcześniej, w tym opracowaniu, opinię o bogactwie form i domen, charakteryzujących materię miękką. Wynika stąd wniosek o konieczności zdefiniowania ogromnej liczby stałych materiałowych, potrzebnych do uporządkowania danych, gromadzonych w trakcie badania procesów życiowych.

Jak nauka uporała się z tym zagadnieniem? Już Linneusz (1707–1778) zapoczątkował systematyczny opis żywych organizmów, dzieląc je na zwierzęta i rośliny.

Rozwinięcie jego zasady podziału na typy, gromady, rodziny, rodzaje i gatunki pozwoliło wnioskować o bliższym lub dalszym pokrewieństwie organizmów. Dzięki tym pracom, już sto lat później, Darwin posiadał dostateczne podstawy dla swojej teorii ewolucji. Budzi czasem zdziwienie fakt, że wnioski dotyczące pokrewieństwa organizmów, zgromadzone jedynie na podstawie zewnętrznych obserwacji, znalazły niemal całkowite potwierdzenie w najnowszych badaniach genetycznych. Fizykochemika fakt ten jednak nie zaskakuje. Od początku swych studiów przyzwyczajają się on do tego, że rozwój przebiega stopniowo, a zachodzenie przemian wymaga zminimalizowania działania, gdyż układ zawsze dąży do zmniejszania skutków wywieranej nań presji!

Ta, zakodowana w *prawach materii*, zasada jest podstawą ewolucji, wymagającej jak najlepszego dopasowywania się układu do panujących w jego otoczeniu warunków. Z tej *oszczędności* zaprogramowanej w istocie materii wynika, że, mając do dyspozycji nieskończoną praktycznie liczbę związków chemicznych, do stworzenia podstaw życia posłużyła się zespołem tylko osiemnastu aminokwasów i czterech zasad purynowych.

Wiemy, że wiek planety Ziemi wynosi około 4,7 miliarda lat. Pierwsze pół miliarda, a zatem mniej więcej do chwili powstania Księżyca, Ziemia ostygła na tyle, że utworzyła, na płynnym jądrze, bardzo jeszcze spękaną skorupę skalną, znacznie bardziej ruchliwą, niż obecna. Trzeba przy tym pamiętać o wysokich temperaturach i nieustających wyładowaniach elektrycznych, oraz o atmosferze ok. 20-krotnie bogatszej, niż dziś, w dwutlenek węgla. Atmosfera ta praktycznie pozbawiona była wolnego tlenu, a stale skraplająca się i parująca woda tworzyła pierwsze baseny morskie, także na powierzchni skał, zawierających hydrolizujące siarczki żelaza na niższym stopniu utlenienia.

Współpraca geologów, biochemików i biofizyków doprowadziła w ostatnich latach do ugruntowania, a także poparcia doświadczonego, hipotezy dotyczącej początku i ewolucji życia na Ziemi. Przyjmuje się, że w epoce uformowania się księżyca, zbiorniki wodne na powierzchni Ziemi zawierały już znaczne ilości prostych aminokwasów. Powstały one w konsekwencji wyładowań elektrycznych w beztlenowej atmosferze. W obecności stale skraplającej się pary wodnej i katalitycznie aktywnych, koloidalnych siarczków żelaza II, materia zaczęła metodą prób i błędów eksperymentować z tworzeniem wiązań peptydowych, zdolnych do samorzutnego *mnożenia* się w formach polipeptydowych. Znalezienie odpowiedniego aparatu i mechanizmu, który obecnie nazywamy mechanizmem genetycznym, zajęło najwięcej czasu. Konstruowanie pierwszych, nieposiadających jąder komórek, mnożących się na istniejącej w otoczeniu pożywce trwało aż trzy miliardy lat (Martin i in., 2002). Ten wynalazek natury, zaowocował ewolucją dopiero w ciągu ostatniego pół miliarda lat. Od beztlenowej jednokomórkowej cyjanobakterii do całej złożoności otaczającej nas przyrody.

Na marginesie można dodać, że w tej drabinie ewolucji człowiek pojawił się najprawdopodobniej jako błąd w procesie mitozy przodka, wspólnego z szympansem. Szympanc ma 24 pary chromosomów, człowiek 23. Ich genotypy różnią się jedynie

parą, której nam zabrakło. Mutacja polegała na połączeniu w jednym chromosomie genów, które u naszych przodków, zawarte były w dwu oddzielnych. Wspominamy o tym dlatego, że dyskusja nad kształtem teorii ewolucji nie dała jeszcze jasnej odpowiedzi na pytanie czy wspomniane zmiany przebiegają stopniowo, przez modyfikację istniejących, czy też przez dodawanie nowych genów. Drogi te nie muszą się zapewne wzajemnie wykluczać, a o powodzeniu mutacji decyduje *zdolność dopasowania* ich wyniku do warunków panujących w najszerzej pojętym otoczeniu.

2. Aminokwasy

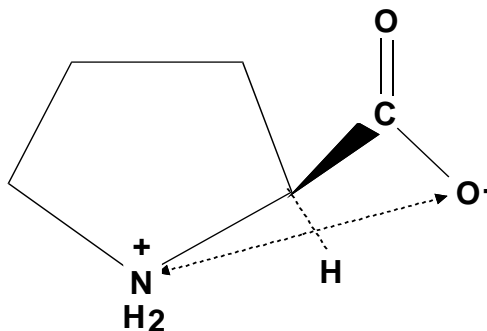
Jak już wspomniano, podstawowymi cegiełkami budowy białek są aminokwasy. Lista najczęściej spotykanych aminokwasów obejmuje około 20 rodzajów. Różnią się one strukturą, a przede wszystkim długością łańcuchów rodników kwasowych i aminowych, oraz kwasowością, ściśle związaną z rodzajem i liczbą obecnych grup funkcyjnych, a także ze strukturą drobiny.

Klasyfikacja aminokwasów uwzględniająca stopień ich hydrofobowości nie jest oparta na jednolitej, ogólnie zaakceptowanej teorii. Ma ona charakter eksperymentalny, co jednak powoduje, że rozmaite metody definiowania prowadzą do różnych wartości hydrofobowości. Inną kolejność wzrostu hydrofobowości daje np. klasyfikacja oparta na wynikach pomiarów chromatograficznych (Lienqueo i in., 2002), inną zaś zaproponował (Angielski i in., 1985), zestawiając dane różnych autorów. Na podstawie badań chromatograficznych ustalono wzrost hydrofobowości dla dwudziestu jeden aminokwasów w podanej poniżej kolejności (liczby w nawiasach okrągłych odnoszą się natomiast do kolejności proponowanej przez Angielskiego):

1	(10)	Lizyna	K	Lys	12	(1b)	Alanina	A	Ala
2	(2)	Kwas glutaminowy	E	Glu	13	(3)	Tyrozyna	Tyr	Y
3	(1a)	Kwas asparaginowy	D	Asp	14	(19)	Metionina	M	Met
4	(11)	Arginina	R	Arg	15	(14)	Walina	V	Val
5	(7)	Asparagina	N	Asn	16	(13)	Cystyna*	–	–
6	(8)	Glutamina	Q	Gln	17	(6)	Cysteina	C	Cys
7	(5)	Seryna	S	Ser	18	(18)	Tryptofan	W	Trp
8	(20)	Prolina	P	Pro	19	(16)	Leucyna	L	Leu
9	(4)	Treonina	T	Thr	20	(15)	Izoleucyna	I	Ile
10	(9)	Glicyna	G	Gly	21	(17)	Fenylalanina	F	Phe
11	(12)	Histydyna	H	His					

* Cystyna jest dimerem dwu cząsteczek cysteiny, połączonych wiązaniem dwusiarczkowym

Dlaczego tak trudno *jednoznacznie* uznać kwasowość aminokwasu za *jego stałą materiałową*? Najlepiej można to zilustrować konkretnym przykładem aminokwasu o nazwie prolina (rys. II.1).



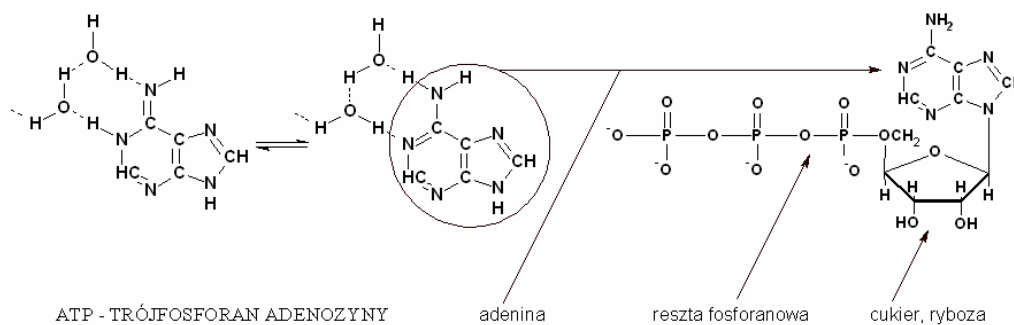
Rys. II.1. Budowa drobinyl prolina

Budowa tej drobinyl wskazuje na możliwość powstawania wiązania wewnątrz molekuly, pomiędzy ujemnym ładunkiem tlenu i dodatnim azotu. Kompensacja tych dwu ładunków prowadzi do zubożenia dysocjujących grup i cząsteczka staje się *teoretycznie* obojętna. Jednak o tym czy, lub w jakim stopniu, zubożenie jest możliwe decyduje dopiero *otoczenie* drobinyl! Polarne i niepolarne fragmenty cząsteczki *proliny* w różny jednak sposób wpływają na strukturę otaczających ją klasterów wodnych. Zmiana pH roztworu ujawnia natychmiast jonowy charakter cząsteczki prolina i jej wpływ na zmianę struktury otaczającej wody. O przesunięciu stanu dynamicznej równowagi, towarzyszącym zmianom temperatury w czystej wodzie, świadczą wyniki badania widm Ramana (Alphonse i in., 2006). Równowagę pomiędzy, bardziej symetryczną otwartą: ES i załamana strukturą wody CS warunkuje zarówno obecność białek, jak też jonów decydujących o pH fazy (Chaplin, June 2008, Collins i in., 2007). W czystej wodzie pomiary zmian w widmie spektralnym cząsteczki wskazują, ze spadkiem temperatury, *globalny* wzrost stężenia formy otwartej, co interpretuje się jako większą *hydrofobowość* jej klasterów. Czasem nawet nazywa się formę ES *kosmotropową*, wzmacniającą stopień uporządkowania struktury wody.

3. Białka

Zanim zajmujemy się omówieniem złożonej struktury białek, którą mają jako składniki komórek, pełniących różne funkcje w procesach życiowych organizmów, zwróćmy uwagę na pewną charakterystyczną grupę substancji białkowych, zwaną purynami,

które pełnią doniosłą rolę w genetyce oraz w procesach przemiany materii. Aby stale przypominać o ważnej roli wiązań wodorowych w białkach żyjącego organizmu, przyglądnijmy się jak ściśle *adenina*, purynowy składnik trójfosforanu adenozy, nukleotydu zwanego w skrócie ATP, wbudowana jest w strukturę otaczającej ją wody. Na rysunku II.2 pokazano jak dwa aromatyczne pierścienie adenozy, zawierającej sześć atomów azotu, uczestniczą w swobodnym przepływie zarówno elektronów, jak też protonów, pomiędzy *materią* białkową a wodą. Jeśli uświadomimy sobie, że woda jest dynamiczną *siecią* klasterów, wpływ natury białka na uporządkowanie jej struktury wydaje się oczywisty.



Rys. II.2. Rola wiązania wodorowego w białkach żyjącego organizmu na przykładzie purynowego składnika trójfosforanu adenozy, adeniny wbudowanej w strukturę otaczającej wody. Szkic opracowano na podstawie rysunków zamieszczonych na stronie internetowej www.lsbu.ac.uk/water prowadzonej przez M. Chaplina

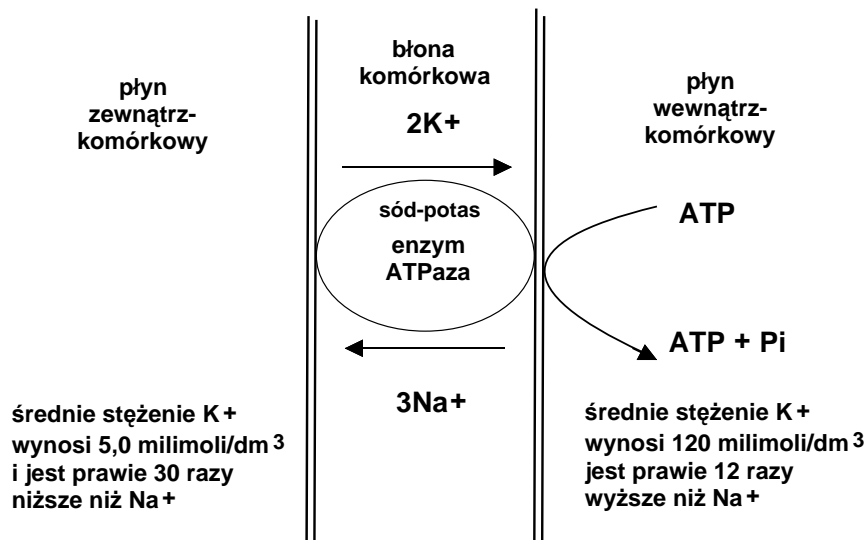
ATP odgrywa kluczową rolę w *cyklach* przemian enzymatycznych. Dzięki cyklicznemu procesowi przemiany w dwufosforan adenozy (ADP) i resztę kwasu fosforowego (Pi) jest źródłem energii, natomiast przez uczestniczenie w procesach replikacji DNA bierze udział w rozwoju organizmów!

4. Pompa sodowo-potasowa jako przykład procesu sterowania

Na rysunku II.3 przedstawiono ważny schemat jednej z wielu reakcji enzymatycznych, dzięki którym organizmy utrzymują we wnętrzu komórek konieczne dla ich funkcjonowania stężenia jonów potasowych i sodowych, bez względu na ich wartości w płynie zewnątrzkomórkowym. Średnie stężenie jonów potasowych ulega dzięki omawianemu procesowi ok. 24-krotnemu wzrostowi, z poziomu rzędu – zaledwie

5 milimoli na liter, stężenie zaś jonów sodowych spada ze 150 milimoli na liter do zaledwie dziesięciu.

Enzym ATP-aza, sterujący omawianym procesem, złożony jest z dwu podjednostek: katalitycznej (100 kDa) oraz glikoproteiny (45 kDa). W ciągu sekundy ta *pompa* wykonuje 100 cykli katalitycznych.



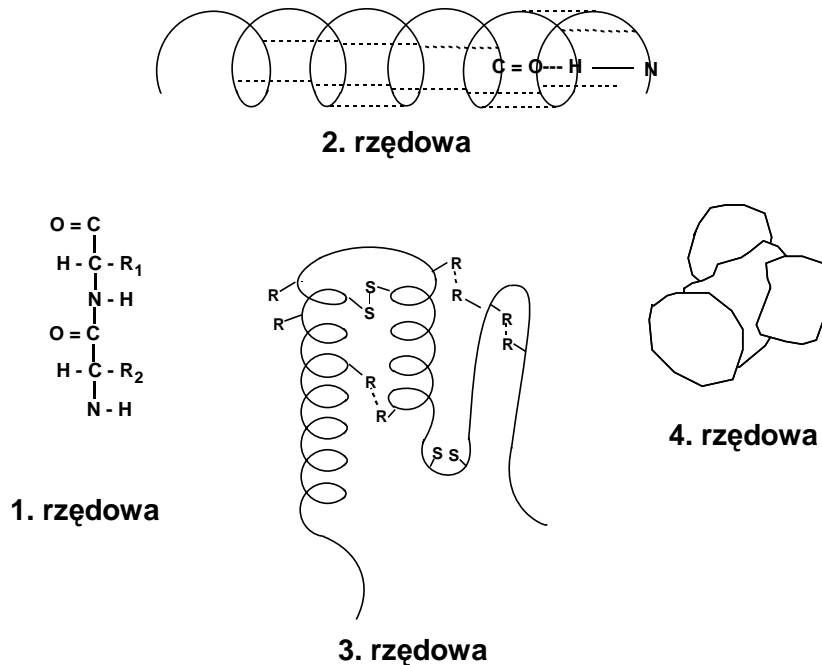
Rys. II.3. Pompa sodowo-potasowa jako przykład procesu sterowania

O tym procesie, sterowanym obecnością w błonie komórkowej specyficznego enzymu, wspomnianej już ATP-azy sodowo-potasowej, będzie jeszcze mowa przy omawianiu *specjalizacji* funkcji błon komórkowych.

5. Rzędowość struktur białek (Angielski, 1985)

Mówienie o substancjach białkowych, bez bliższego wyjaśnienia celu wypowiedzi, jest wieloznaczne. Bardzo często nie zwracamy uwagi na to, jak istotny jest fakt *uwodnienia* cząsteczek białka. Dane literaturowe mówią o 35–60% zawartości wody w białku *natywnym*. W ściśłych zaś, szczególnie w ilościowych, rozważaniach konieczne jest określenie, *jaką* postać białka mamy na myśli. Dla przykładu, albumina jajka kurzego (Trziszka, 2002) w białku zawiera od 88–83%, w żółtku zaś 50–54% wody, co jest związane z parowaniem wody przez skorupkę jajka.

Schemat podstawowych struktur białka pokazano na rys. II.4.



Rys. II.4. Schemat podstawowych struktur białka. Według Angielskiego (1985)

W literaturze dotyczącej białek wyróżnia się cztery rzędy ich struktur:

- pierwszorzędową, która wyznacza ilość, rodzaj oraz sekwencja aminokwasów, peptydowo związanych w łańcuch, co decyduje o podstawowym składzie i nazwie białka;
- drugorzędową, która powstaje dzięki *mostkowym* wiązaniom wodorowym (łącącym praktycznie co czwartą molekułę aminokwasu w ich łańcuchu), to decyduje o powstaniu charakterystycznych dla substancji białkowych, spiralnych form cząsteczek;
- trzeciorzędową, jak mówimy *pofalowaną*, strukturę wywołuje kombinacja wielu mostkowych wiązań wodorowych, ze znacznie silniejszymi mostkami dwusiarczkowymi, dopiero to pofalowanie gwarantuje aktywność *natywnego* białka.

Ostateczną, czwartorzędową strukturę daje połączenie się większej liczby rozmaitych molekuł białek specyficznymi wiązaniami peptydowymi w jedną, bardzo często ogromną, cząsteczkę.

6. Internetowy bank danych białek

Współczesną odpowiedzią nauki na pytanie, jak tworzyć zbiory stałych materiałowych w dziedzinie koloidów żywego organizmu, są internetowe banki danych. Zacytujemy konkretne przykłady, „wyciągów” z takiego *banku*. Dotyczą one wybranego rodzaju białka, ilustrując oszczędną naturę praw materii. Otóż, aż około 10% *wszystkich* białek, które występują w organizmach, stanowią różne odmiany aktyny. Spotykamy ją w rozmaitych rodzajach tkanek, ale warto wspomnieć, że dwa razy częściej, niż wynika to z jej średniego rozpowszechnienia, odnajdujemy ją jako specyficzne białko włókien mięśni.

Przedstawimy dwa kolejne wyciągi z zamieszczanych w Internecie (An Information Portal to Biological Macromolecular Structures, RCSB Protein Data Bank, <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) tabel. Pierwszy przykład dotyczy wybranego typu molekuly *aktyny* występującej w mięśniach człowieka.

Gamma-enteric aktyna mięśni gładkich, znana także jako gamma-aktyna mięśni gładkich, gamma-2-actin, alpha-aktyna-3

Nazwa genu: ACTG2

Synonim: ACTA3, ACTL3, ACTSG

Organizm: *homo sapiens* (człowiek)

Identyfikacja taksonometryczna: 9606 [NCBI]

Pochodzenie taksonometryczne: *Eukaryota* › *Metazoa* › *Chordata* › *Craniata* › *Vertebrata* › *Euteleostomi* › *Mammalia* › *Eutheria* › *Euarchontoglires* › *Primates* › *Haplorrhini* › *Catarrhini* › *Hominidae* › *Homo*

Obecność proteiny: stwierdzona od poziomu transkrypcji.

Funkcja: Aktyny są liczącymi się białkami biorącymi udział w wielu typach działania komórki i są wszechobecne we wszystkich komórkach eukariotycznych.

Struktura podrzędna: polimeryzacja globularnej aktyny (G-aktyna) prowadzi do formy o strukturze nici (F-aktyna) w postaci dwu skręconych helix. Każda aktyna może być związana z 4 innymi.

Podkomórkowe położenie: cytoplazma, cytoszkielet.

Inne: u kręgowców zidentyfikowano 3 główne grupy izomorficznych aktyn (alfa, beta, gamma). Aktyny alfa znajdują się w tkance mięśniowej i są głównym składnikiem mechanizmu kurczenia mięśni. Formy beta i gamma aktyn współwystępują w większości typów komórek jako składniki cytoszkieletu i jako pośrednik ruchliwości wewnątrzkomórkowej.

Podobieństwo sekwencji: należy do rodziny aktyn.

Długość sekwencji aminokwasów: 376, masa cząsteczki, 41,877 Da.

Dane aktualizowane 11 października 2004 r.

Sekwencja:

MCEEETALV	CDNGSGLCKA	GFAGDDAPRA	VFPSIVGRPR	HQVVMVGMGQ
KDSYVGDEAQ	SKRGILTLKY	PIEHGITNW	DDMEKIWHHS	FYNELRVAPE
EHPTLLTEAP	LNPKANREKM	TQIMFETFNV	PAMYVAIQAV	LSLYASGRTT
GIVLDSGDGV	THNVPIYEGY	ALPHAIMRLD	LAGRDLTDYL	MKILTERGYS
FVTTAEREIV	VDIKEKLCYV	ALDFENEMAT	AASSSSLEKS	YELPDGQVIT
IGNERFRCPE	TLFQPSFIGM	ESAGIHETTY	NSIMKCDIDI	RKDLYANNVL
SGGTTMYPGI	ADRMQKEITA	LAPSTMKIKI	IAPPERKYSV	WIGGSILASL
STFQQMWISK	PEYDEAGPSI	VHRKCF		

Porównajmy teraz sekwencję aminokwasów poprzedniego białka z sekwencją występującą w globularnej cząsteczce *innej* aktywny, pełniące *inną* funkcję w *innym* organizmie:

Aktyna-G, proteina wiążąca, rzekoma (znana także jako Twinfilina, rzekoma)

Nazwa genu: ORF: LbrM20_V2.1790 EMBL CAM38525.1

Organizm: *Leishmania braziliensis*

Identyfikator taksonomiczny: 5660 [NCBI]

Linia taksonomiczna: *Eukaryota* > *Euglenozoa* > *Kinetoplastida* > *Trypanosomatidae* > *Leishmania* > *Leishmania braziliensis species complex*

Występowanie białka: przewidziane

Sekwencja: 331 aminokwasów, masa 35,834 Da

(Dane aktualizowane 1 maja 2007 r.)

Sekwencja:

MLQIELSIAP	DAQAALEESG	KHNTTTVAVL	ITIEKEVLHL	LAPPVSFSGD
GFEHDLTTTR	TFLDAKSVSA	AYIVVRSAPS	TQHVVMYVSD	SAAAKNRMLY
STGLRSVVEA	TPHAQKQTIQ	ISSVNELLPS	LFEAEPMNVR	EDLMTESERH
RAAIARMVVA	PQPVALPGVA	IKMTPEASDM	LSQFAGGAVD	VATFKIEAEQ
LKLDQVVKQL	GGDFNQVКСI	LTDTDPRFVL	LRYPSPKTQR	AEAVMVYVCP
PTCSPKIKIQ	YASSVAAFRE	QASHHKIKFA	HKVETDTPST	LVEDVHSAFE
PFPSGAAREA	QGEAPSCSSV	SSAPKGHRML	I	

Łatwo dla przykładu porównać, jak różnią się sekwencje dwudziestu pierwszych oraz kilkunastu ostatnich aminokwasów omówionych białek, należących do tej samej rodziny aktyn, pierwszego – liczącego *aż* 376 oraz drugiego – *tylko* 331 reszt aminokwasowych:

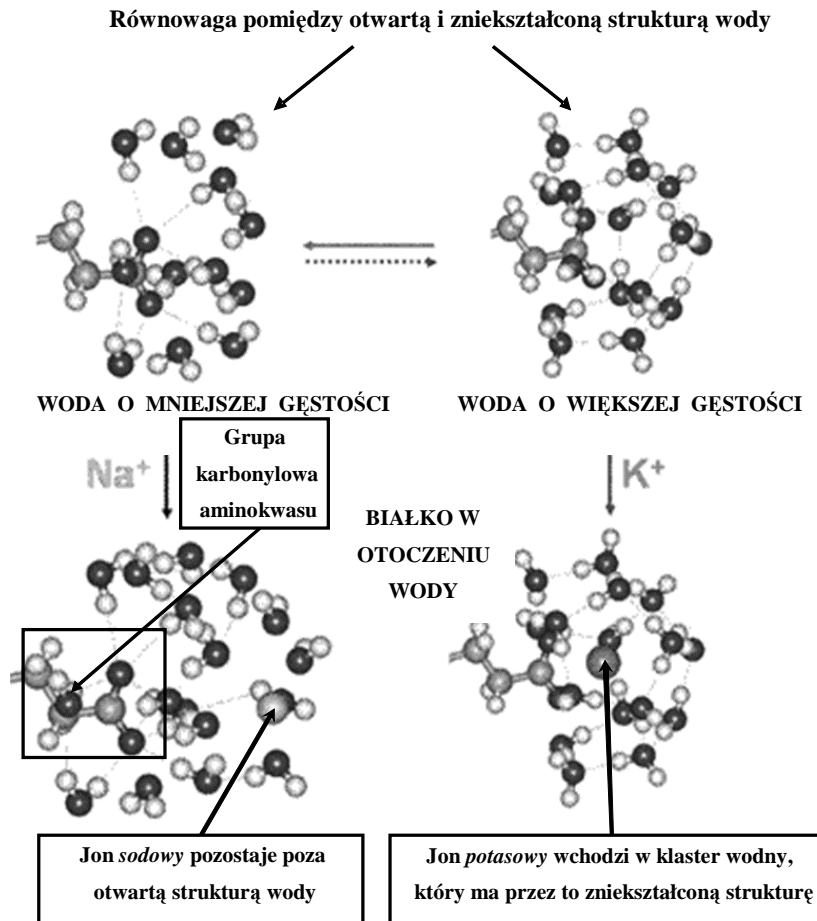
MCEEETALV	CDNGSGLCKA	PEYDEAGPSI	VHRKCF
MLQIELSIAP	DAQAALEESG	SSAPKGHRML	I

7. Struktura wody związanej w białku

Dzięki ogromnej zdolności wiązań wodorowych do zmian wartości składowej polarnej i kowalencyjnej ich energii, woda strukturalna, wiąże się w bardzo różnorodny sposób, z poszczególnymi fragmentami drobin białek (rys. II.5).

O lokalnej strukturze wody (otaczającej ogromne, w porównaniu z pojedynczą molekułą wody, drobin białka, liczące nieraz setki lub tysiące atomów) możemy też mówić *językiem hydratacji*. Fragmenty *hydrofobowe* (–C–H) drobin nie są *praktycznie* uwodnione, natomiast ich grupy funkcyjne wiążą nieraz ściśle wiele drobin wody. (Grupy aminowe są przy tym kilka razy słabiej uwodnione niż reszty karbonylowe). Konieczność uporządkowania opisu zmian strukturalnych wody doprowadziła do stworzenia pojęć *chaotropów* i *kosmotropów* dla substancji, których obecność powoduje zwiększenie albo zmniejszenie *mobilności* molekuł wody, które znajdują się w ich bezpośredniej bliskości. Mobilność ta, ilościowo dotąd niezdefiniowana, związana jest z nienewtonowskimi zmianami charakteru ruchów w fazach materii miękkiej. (Chaotropy są słabo uwodnione, kosmotropy zaś silnie). Najnowsze badania wskazują, że *powierzchniową stałą materiałową* o kluczowym znaczeniu dla koloidów organicznych (a raczej dla materii miękkiej) jest jej *lokalna lepkość* (Cottin-Bizonne i in., 2005).

Obecnie jedynie tarcie wewnętrzne jednorodnego płynu objętościowego jest dobrze zdefiniowane, natomiast parametry, które opisują zachowanie faz koloidalnych, muszą uwzględniać ich *lokalną wiskoelastyczność*. Sytuację komplikuje jeszcze fakt, że w koloidach żywych organizmów obecne są w znacznych ilościach jony, a także złożone drobin organiczne, będące z reguły produktami reakcji enzymatycznych. Tak więc mamy sytuację, w której pojawia się konkurencja o wiązania wodorowe wody pomiędzy różnymi fragmentami drobin białka, a także innymi substancjami organicznymi i jonami. Wspominaliśmy już, że duży udział oddziaływań kowalencyjnych w wiązaniu wodorowym powoduje, iż jego energia w zależności od natury wiążanego partnera jest zmienna. Od 4 do 15 kcal/mol w wiązaniach słabych, aż do 40 kcal/mol w silnych. Z lokalnymi zmianami struktury wody w koloidalnych układach białkowych wiąże się więc ściśle zmiana lokalnych wartości *mocy wiązań wodorowych*. Ich kolektywna natura (Granik i in., 2002; Grattoni i in., 2007) nie ulega jednak zmianie i w nieprzerwanej sieci tych wiązań przenoszony jest *ładunek elektryczny*, a wraz z nim informacje, które służą do sterowania procesami życiowymi. Opisując prawidłowości, warunkujące zachowanie *materii miękkiej*, zwróciliśmy uwagę na labilność *tych* struktur koloidalnych, związaną właśnie ze *zmiennością* mocy wiązań wodorowych.



Rys. II.5. Schemat wpływu jaki jony sodowy i potasowy wywierają na strukturę wody w pobliżu końcowej, karbonylowej grupy funkcyjnej aminokwasu. Szare kulki reprezentują atomy węgla, białe – wodoru, czarne – tlenu, wskazane strzałkami są jony: sodu oraz – potasu. Uwodnione jony sodowe wzmacniają otwartą strukturę wody otaczającej grupę funkcyjną białka. Jon potasowy wchodzi natomiast w sieć wiązań wodorowych, zmieniając (oraz silnie zniekształcając) strukturę klasterów wodnych.

Szkic opracowany na podstawie rysunków zamieszczonych na stronie internetowej www.lsbu.ac.uk/water prowadzonej przez M. Chaplina

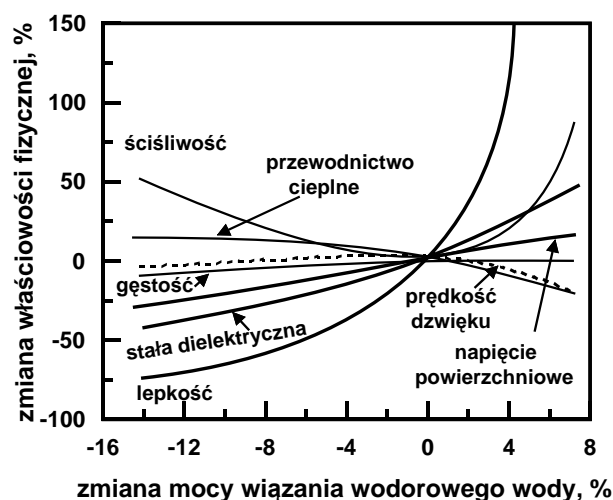
Zdobywanie ścisłych informacji doświadczalnych, które dotyczą wartości wielkości lokalnych, jest trudne i w tej dziedzinie stawiane są dopiero pierwsze kroki. Znacznie bardziej zaawansowane są teoretyczne prace modelowe. Coraz szerzej i szybciej doskonalone, pozwalają one oceniać wpływ różnych czynników na związane ze strukturą wody jej właściwości objętościowe i powierzchniowe (tabela II.1.) (Zavitsas i in. 2001; Ful-

lerton i in. 2006; Fullerton i in. 2006 b; Yokozeki, 2006; Zaitsev i in., 2008). Dotyczy to także stałych materiałowych białek, związanych ze strukturą wody. Dla procesów biegnących w żywych organizmach szczególnie ważne jest zagadnienie poznania, zarówno podstawowych prawidłowości, które opisują aktywność *natywnych* form białkowych, jak też czynników sterujących odwracalną i nieodwracalną denaturacją białek.

Tabela II.1. Wpływ mocy wiązania wodorowego na fizyczne właściwości wody. Według Chaplina (2008)

Podano procentową zmianę mocy wiązania wodorowego charakterystycznego dla 37 °C			
spadek o		wzrost o	
29%	woda wrze	2%	znaczące efekty metaboliczne
18%	większość białek ulega denaturacji	3%	23% wzrost lepkości 19% spadek dyfuzyjności
11%	jony K ⁺ stają się kosmotropowe	5%	440% wzrost rozpuszczalności O ₂ 270% wzrost rozpuszczalności CO ₂
7%	pK wody wzrasta o 3 jednostki	7%	1,7% spadek pK wody
5%	70% spadek rozpuszczalności CO ₂	11%	jony Na ⁺ stają się chaotropowe
5%	27% spadek rozpuszczalności O ₂	18%	woda zamarza
2%	brak maksimum rozpuszczalności	51%	większość białek ulega mrozowej denaturacji

Literatura naukowa przedmiotu (Szolnoki, 2007) przynosi obecnie coraz więcej danych, które przemawiają za tym, że decydujący wpływ na wspomniane zjawiska ma, zgodnie z naszą opinią, wartość *mocy wiązań wodorowych*, poprzez *czynniki*, które wywołują jej zmiany.



Rys. II.6. Wpływ zmian mocy wiązania wodorowego na zmiany wybranych właściwości fizykochemicznych. Według Chaplina (2008)

Zamieszczone na rysunku II.6 wykresy przedstawiają, dające się przewidzieć teoretycznie, silniejsze lub słabsze zmiany podstawowych właściwości czystej wody, jakie wywołuje zmiana średniej mocy wiązania wodorowego. Część tych zmian już zmierzono, inne – obliczone – służą nam jedynie do teoretycznego *prognozowania* wpływu *środowiska* na wartości stałych materiałowych interesujących nas substancji. Z taką sytuacją mamy do czynienia właśnie w przypadku białek oraz zbudowanych z nich fragmentów organizmu.

Molekuła białka, tak jak tworzące ją grupy aminokwasowe, ma w swej strukturze fragmenty łańcuchów i pierścieni węglowodorowych, także aromatycznych i zawierających heteroatomy, oraz grupy funkcyjne o różnej polarności. Fragmenty te, jak np. łańcuchy normalnych węglowodorów są silnie hydrofobowe, natomiast grupy karbonylowe są tak silnie hydrofilowe, że tworzą wiązania wodorowe z otaczającymi molekułami wody, a przede wszystkim mostki wodorowe, pomiędzy aminokwasowymi fragmentami drobiny białka. Skutkiem tych, omówionych wyżej, złożonych oddziaływań, są lokalne zmiany mocy wiązań wodorowych, a ściślej mówiąc składowych, entropowej $-T\Delta S$ i entalpowej ΔH energii swobodnej tych wiązań. Należy przy tym pamiętać, że zarówno entropia, jak i entalpia są funkcjami temperatury.

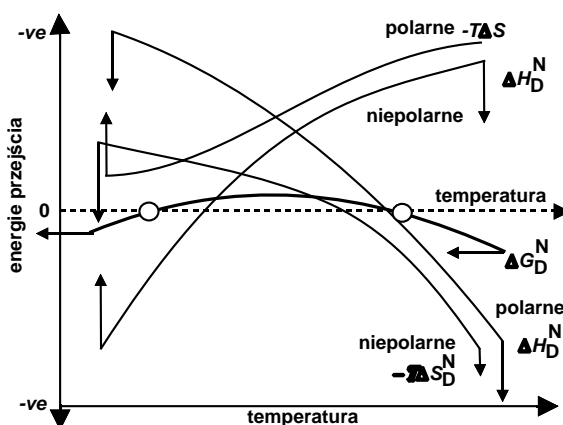
8. Denaturacja białek

Przedstawiony na rysunku II.7 wykres ma na celu wyjaśnienie dobrze wszystkim znanego faktu, że każde białko może być biologicznie aktywne jedynie w ściśle ograniczonym zakresie temperatury. Liniami ciągłymi pokazano jak ze wzrostem temperatury zmieniają się, w otoczeniach grup polarnych oraz niepolarnych, obie składowe: entropowa $-T\Delta S_D^N$ oraz entalpowe ΔH_D^N energii przejścia (*ve*) pomiędzy formą *natywną* (N) charakterystyczną dla aktywnego białka w żywym organizmie, a zdenaturowaną (D), nieaktywną biologicznie.

Po zapoznaniu się z wykresami na rysunku II.7, należy zwrócić uwagę na strzałki przy końcach linii wskazujące, w jakim kierunku *wzrost* temperatury działa na wartość *parametru*, którego *zmiany* dana linia przedstawia!

Wspominaliśmy, że tylko w swojej *formie natywnej* białko może uczestniczyć w procesach życiowych organizmu. Poprzedni wykres przedstawiał warunki termodynamiczne, które pozwalają przewidzieć, w jakich zakresach temperatury drobina białka nie ulega denaturacji i zachowuje aktywność biochemiczną. Teraz, na przykładzie drobiny *rybonukleazy* (rys. II.8) pokażemy, że nie tylko temperatura jest czynnikiem decydującym o pozostawaniu białka w jego formie natywnej. Denaturacja białka, prowadząca do utraty aktywności, zachodzi bardzo często pod wpływem zmian składu

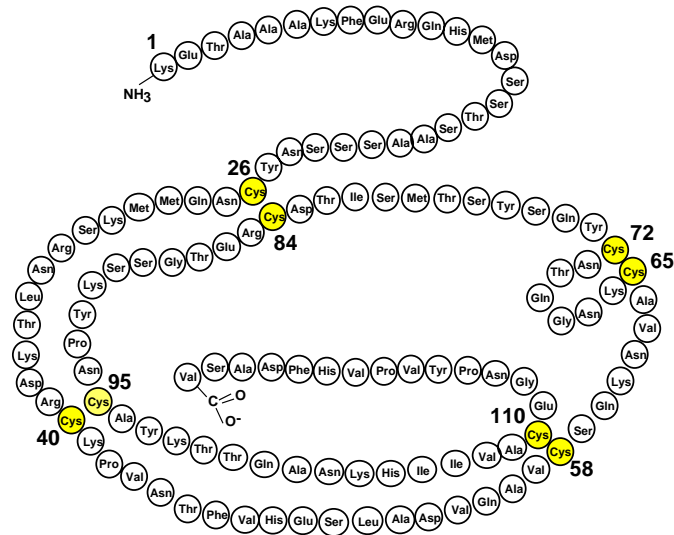
chemicznego ośrodka, w którym się znajduje. Wybraliśmy, cytowany w podręcznikach (Berg i in., 2005) przykład, także dlatego iż ilustruje możliwość odwracalnej denaturacji, gdy przez odpowiednie zabiegi drobina białka może swą aktywność odzyskać.



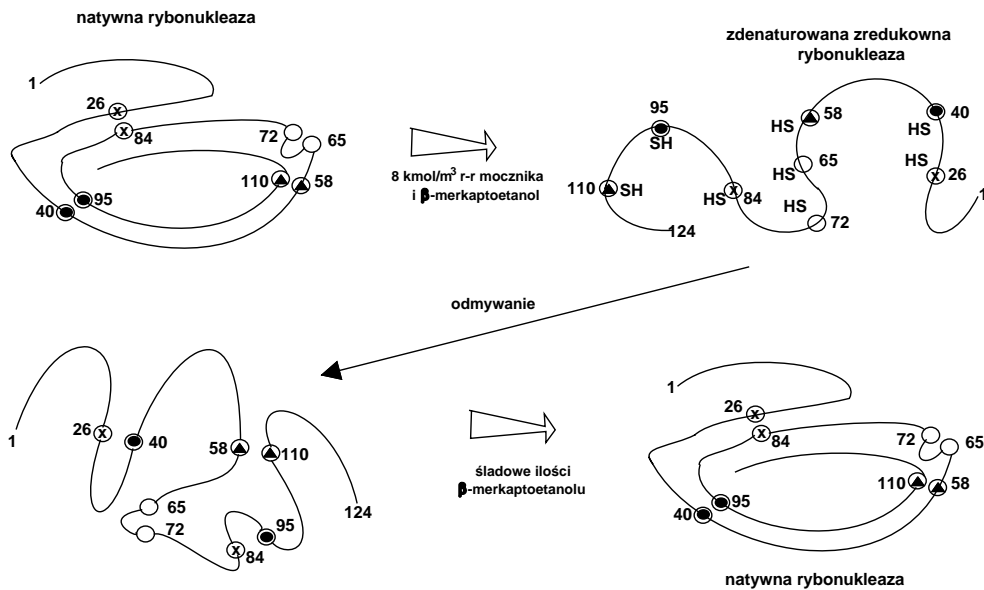
Rys. II.7. Zmiany entropowe oraz związane z mocą wiązania wodorowego zmiany entalpowe powodują, że energia swobodna układu ΔG_D^N jedynie w obszarze temperatury, pomiędzy dwoma oznaczonymi punktami, przyjmuje wartości umożliwiające istnienie białka w formie aktywnej. Według Chaplina (2008)

Szczegóły procesu denaturacji i jej odwracania zostały przedstawione na rys. II.9, który oparto na szkicach Berga i współpracowników (2005). Na rysunku II.9 pokazano, jak zastąpienie wody ośmiomolarnym roztworem mocznika, zawierającym dodatek β -merkaptioetanolu, powoduje rozerwanie wszystkich czterech wiązań dwusiarczkowych i rozwinięcie drobin w formę łańcucha. Proces ten sprawia, że cząsteczka traci zupełnie swą aktywność.

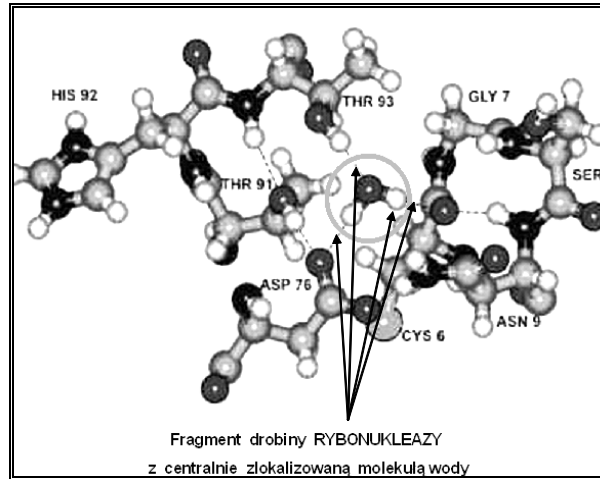
Na rysunku II.9 pokazano również, że *odmycie* białka o strukturze liniowej doprowadza do ponownego jej zwinięcia, jednak mostkujące wiązania dwusiarczkowe pojawiają się w innych pozycjach (tu: 26–40 i 84–95), a białko dalej pozostaje zdenurowane, nie odzyskując swej pierwotnej aktywności. Dzieje się tak przez przypadkowość zbliżeń fragmentów poruszającej się drobin. Niektóre mostki dwusiarczkowe tworzą się w innych lokalizacjach, powodując *niewłaściwe złożenie*, co prowadzi do powstania formy nieaktywnej (*scrambled*). Jeśli jednak do koloidalnego roztworu białka o tej postaci wprowadzimy – (nawet w śladowej tylko ilości) – β -merkaptioetanol, mostki dwusiarczkowe powracają na pozycje właściwe dla formy natywnej (26–84, 40–95, 50–110, 72–65) i białko odzyskuje swą aktywność biochemiczną.



Rys. II.8. Forma natywna rybonukleazy, złożonej ze 120 reszt aminokwasowych, charakteryzuje się obecnością czterech silnych mostkowych wiązań pomiędzy grupami cysteinowymi w pozycjach wskazanych na rysunku ciemniejszymi kółkami. Według Berga i współpracowników (2005)

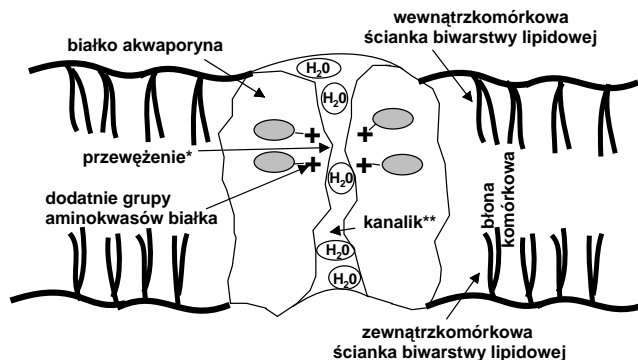


Rys. II.9. Rozwijanie i ponowne składanie drobin białka, prowadzące do struktur różniących się zasadniczo swą aktywnością biochemiczną. Według Berga i współpracowników (2005)



Rys. II.10. Rybonukleaza swoją aktywność zawdzięcza nie tylko obecności mostków dwusiarczkowych, lecz także właściwie zlokalizowanemu mostkowemu jej czterech wiązań wodorowych. Według Chaplina (2008)

Centralnie położona molekula wody tworzy silne wiązania wodorowe, decydując o kształcie cząsteczki, a tym samym o pełnionych przez nią funkcjach katalitycznych (rys. II. 10). *Usunięcie* tylko tej *jednej* molekuly wody, z tej jej pozycji, powoduje dezaktywację enzymu. Wiadomo obecnie, że usunięcie wody ze struktur drugo- i trzeciorzędowych jest zasadniczą przyczyną utraty aktywności biologicznej, denaturacji białek. Denaturacja pozostaje odwracalna, jeśli polega jedynie na zmniejszeniu „pofałdowania” struktury drobiny. Trzeba przy tym zaznaczyć, że związanie wody w białku natywnym jest niezwykle silne. Jej *fizyczne* wydzielenie jest praktycznie niemożliwe. Ultrawierowanie białka w polu sił, nawet 300 000 razy przewyższającym grawitację ziemską, pozostawia w masie białka 90% wody!



Rys. II.11. Fragment błony komórkowej z kanałikiem umożliwiającym przejście molekuł wody pomiędzy płynami zewnątrz- i wewnątrzkomórkowymi. Według Petera Wolbera (2008), <http://en.wikipedia.org/wiki/Aquaporin>

Na zakończenie tego krótkiego przeglądu zagadnień dotyczących natury materiału, z którego zbudowane są żywe organizmy, a przed przejściem do problemów struktury komórki i błon komórkowych, pokażemy jeszcze wybrany przykład. Fragment błony komórkowej, o takiej strukturze molekularnej (rys. II.11), że istniejący w niej *kanalik* o nanometrycznej średnicy umożliwia przejście molekuł wody pomiędzy płynami: zewnątrz- i wewnątrzkomórkowym. Dodatkowo ładunki reszt aminokwasowych, obecne w odpowiednich pozycjach względem kanaliku, *nie przepuszczają* jednak (*elektrostatycznie*) uwodnionego *protonu*.

9. Komórka i jej otoczenie w organizmie

Wspominaliśmy, że warunkiem rozwoju biologicznego, żywego organizmu jest metabolizm. Przebiega on w środowisku wewnętrznym i obejmuje dwa przeciwstawne procesy. Jeden to anabolizm, czyli asymilacja zwana przyswajaniem. Drugi, katabolizm, czyli dysymilacja, rozpad, wiąże się ze zmniejszeniem zapasu energii w organizmie. Te fizjologiczne procesy wymagają odpowiedniego zrównoważenia. W okresie wzrostu anabolizm przeważa nad katabolizmem. Po osiągnięciu dojrzałości ustala się stan ich dynamicznej równowagi. Każdy żywy organizm otacza środowisko zewnętrzne, które wywiera ogromny wpływ na możliwość zachodzenia i jakość procesów życiowych, choć nie bierze bezpośredniego udziału w metabolizmie.

Komórka (*cellula*, gr. *Cytos*) jest strukturalną i czynnościową jednostką organizmów żywych, zdolną do podstawowych czynności życiowych takich, jak: odżywianie, rozmnażanie, praca. Funkcje wyspecjalizowanych komórek, występujących w organizmie człowieka są bardzo zróżnicowane. Na określonych stadiach organogenezy, komórki tracą niektóre właściwości, jednocześnie pojawiają się w ich cytoplazmie struktury, niewystępujące wcześniej w innych. Wszystkie jednak, bez względu na stopień zróżnicowania, cechuje biosynteza i metabolizm.

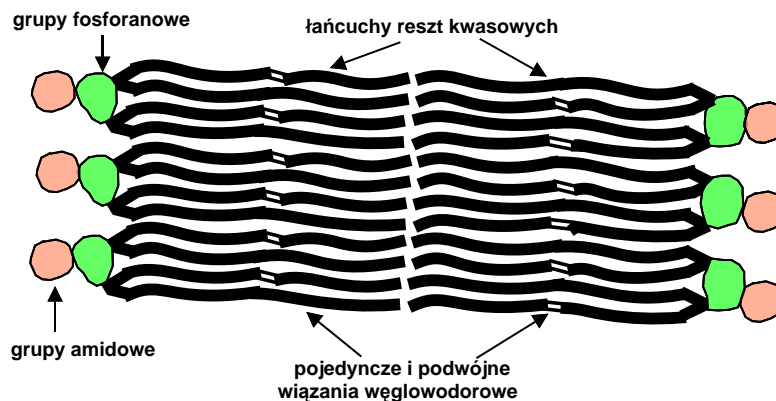
Od otoczenia komórkę odgranicza błona komórkowa. Oddziela też od cytoplazmy większość struktur komórkowych.

9.1. Cytoplazma

Podstawowym składnikiem cytoplazmy jest cytostol (macierz), w którym znajdują się struktury, czyli organelle. Składniki cytoplazmy można podzielić na te, które otoczone są błoną: siateczka śródplazmatyczna, mitochondria, lizosomy, jądro komórkowe i układ Golgiego oraz nieotoczone błoną: centriole, proteasomy, cytoszkielet.

9.2. Schemat budowy błony komórkowej

Omówione błony, te które otaczają komórkę od zewnątrz, oraz tworzą w jej wnętrzu struktury o charakterze pęcherzyków, zbiorników lub rurek, mają podobną budowę. Składają się (rys. II.12) z dwóch warstw (zwanych często *biwarstwami*) lipidów, zawierających cząsteczki fosfolipidów, cholesterolu i glikolipidów. Lipidy te są amfipatyczne, każda z ich cząsteczek składa się z części polarnej hydrofilowej, np. z grupy choliny oraz części hydrofobowej np. łańcuchów węglowodorowych. Części hydrofilowe cząsteczek lipidów skierowane są ku powierzchni, części zaś hydrofobowe ku wnętrzu błony otaczającej komórkę.



Rys. II.12. Warstwa fosfolipidowa błony komórkowej. Według Berga i współ. (2005)

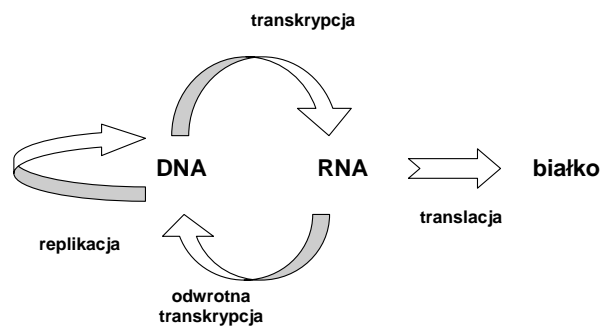
Po obu stronach błony osadzone są związane z nią rozmaite cząsteczki białek i polisacharydów. Błonę komórkową od strony cytoplazmy pokrywa dodatkowa warstewka białek. W błonie komórkowej znajdują się pory o średnicy ok. 8 Å, a więc takie, że cząsteczki wody, lub mocznika, przenikają przez nie bez trudu. Znajdująca się na zewnątrz warstwa białek i polisacharydów ma szczególne znaczenia dla czynności komórkowej.

Stykając się ze środowiskiem zewnętrznym, komórki mają zdolność wiązania substancji występujących w płynie międzykomórkowym. Związanie się substancji z błoną komórkową powoduje swoistą zmianę jej właściwości, wpływając na metabolizm wewnątrzkomórkowy. Miejsca na błonie, które mają zdolność wiązania się z określonymi substancjami nazywamy receptorami błony komórkowej. Mogą one być odwracalnie lub nieodwracalnie zablokowane, a przez to odbiór informacji przez komórkę ulega trwałej lub przejściowej zmianie.

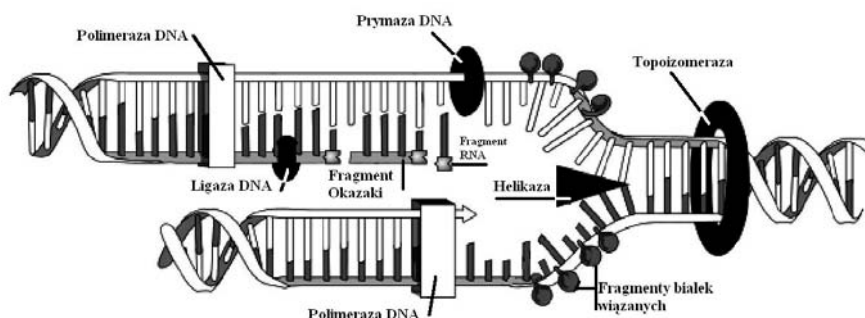
9.3. Jądro komórkowe (*nucleus*)

Jest ono częścią komórki, a znajduje się w nim 99% materiału genetycznego w postaci kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA). Od cytoplazmy oddziela je podwójna błona jądrowa. Również i w niej znajdują się pory o średnicy od 400–1000 Å. Jądro komórkowe stanowią ściśle do siebie przylegające chromosomy. W jądrze komórek człowieka występuje łącznie 46 chromosomów (23 pary). W czasie podziału komórki macierzystej następuje podwojenie liczby chromosomów. Do każdej potomnej komórki przesuwiają się 23 pary chromosomów, czyli 46 chromosomów. W jądrze komórkowym widoczna jest struktura zwana jąderkiem (*nucleolus*). Może być jedno lub kilka jąderek. Jest to skupienie kwasów rybonukleinowych RNA, zsyntetyzowanych i chwilowo zmagazynowanych w jądrze, aż do czasu ich przejścia do cytoplazmy.

Na ogół, wielkość jądra zależy od ilości zawartego w nim DNA. Najczęściej jądra mają kształt okrągły lub owalny. Jednak wiele dojrzałych komórek ma jądra odbiegające od regularności. W granulocytach jądra składają się z kilku segmentów. W niektórych komórkach, szczególnie w stanach zwyrodnienia, jądra przyjmują najróżniejsze kształty i wybarwienia.



Rys. II.13. Transkrypcja kodu genetycznego RNA oraz synteza DNA



Rys. II.14. Replikacja DNA. Na podstawie rysunku Ruiz (2008)

Chromatyna, występująca w całej objętości jądra, pełni dwie zasadnicze funkcje: bierze udział (zgodnie z zamieszczonym schematem na rys. II.13) w transkrypcji, tj. w przepisywaniu kodu genetycznego DNA na kod genetyczny RNA oraz w syntezie (replikacji) DNA. Procesy te – wymagają współdziałania wskazanych na rys. II.14 jedynie „blokowo” i za pomocą strzałek, odpowiednich hormonów.

10. Tkanka

Organizmy wysoko zorganizowane mogą składać się z ponad 200 rodzajów komórek, różniących się pełnionymi funkcjami, budową i/lub terytorium zajmowanym w organizmie. Na przykład komórki specjalizujące się w wydzielaniu hormonu wzrostu znajdują wspólne terytorium w przysadce. Nie jest to jednak reguła, niekiedy komórki pełniące te same funkcje są rozproszone, na przykład komórki endokrynowe S przewodu pokarmowego występują jako pojedyncze komórki w różnych miejscach żołądka i jelita cienkiego.

Podsumowując, tkankę stanowi zespół substancji międzykomórkowych oraz elementów komórkowych, które ze względu na ich charakter morfologiczny oraz czynnościowy można zaliczyć do jednej, wspólnej grupy. Rozróżnia się cztery podstawowe rodzaje tkanek: **nabłonkową, łączną, mięśniową i nerwową**. Niekiedy krew jest klasyfikowana jako odrębna tkanka, ale częściej jako rodzaj tkanki łącznej. Zarówno poszczególne części, jak i narządy zbudowane są z odpowiednio zorganizowanych tkanek. Każdy organizm oprócz tkanki podstawowej tzw. właściwej (np. nabłonkowej w gruczołach), ma też tkankę łączącą poszczególne składniki narządów i utrzymującą ich zawartość.

Tkanki zajmujące wspólne terytorium i pełniące skoordynowane funkcje nazywa się narządem (gr. *organnon*). Narząd składa się z zespołu komórek, które pełnią swoiste funkcje. Takie komórki noszą nazwę mięszu. Natomiast tkanka, która podtrzymuje i odżywia komórki mięszowe, nazywa się zrębem (*stroma*). Zręb w większości narządów jest zbudowany z tkanki łącznej właściwej, chociaż np. w grasicy jest nim tkanka nabłonkowa, natomiast w ośrodkowym układzie nerwowym jest to tkanka glejowa.

10.1. Tkanka nabłonkowa

Główną masę nabłonka, czyli tkanki nabłonkowej (*textus epithelialis*), stanowią komórki, a istota międzykomórkowa jest bardzo skąpa. Dlatego nabłonki tworzą błony, które są układem ściśle upakowanych komórek. Taki zwarty układ komórek połączony jest tylko nieznaczną ilością substancji międzykomórkowej (Sawicki, 1993).

Tkanka nabłonkowa spełnia następujące funkcje:

- ochronną, chroniąc głębsze warstwy organizmu przed szkodliwymi czynnikami,
- wydzielniczą, gdyż z tkanki nabłonkowej są zbudowane wszystkie gruczoły,
- wchłaniającą, taką ważną rolę spełniają nabłonki, np. kanalików nerkowych oraz jelita,
- zmysłową, nabłonkowymi są komórki zmysłowe, mające zdolność swoistego reagowania na bodźce i przekazywania ich do układu nerwowego.

Nabłonek w postaci naskórka pokrywa całe ciało, wyściela wszystkie jamy i przewody w organizmie oraz powierzchnię wszystkich błon surowiczych. Jest tkanką podstawową gruczołów takich, jak: wątroba, nerki, ślinianki. Wyściela wszystkie naczynia krwionośne, chłonne jamy serca.

Nabłonki klasyfikuje się na podstawie dwóch kryteriów:

- kształtu komórek i jąder,
- liczby warstw komórek.

Gdy mamy komórki wydłużone, leżące równolegle do powierzchni, mówimy o *nabłonku płaskim*. Natomiast komórki mające przekrój zbliżony do kwadratu wchodzi w skład nabłonka sześciennego. Wydłużone komórki leżące prostopadle do powierzchni, wchodzi w skład nabłonka walcowatego, czyli cylindrycznego. Pomocnym w klasyfikacji nabłonka jest kształt jąder komórek. Nabłonek płaski ma jądra komórkowe owalne, wydłużone leżące równolegle do powierzchni. Nabłonek sześcienny ma jądra komórkowe okrągłe, a cylindryczny (walcowaty) ma jądra owalne, wydłużone, ale leżące prostopadle do powierzchni.

Tkanka nabłonkowa występuje w postaci **jednowarstwowej, wielowarstwowej** oraz jako **gruczoły**.

Rozpatrzmy tu pokrótce wszystkie te rodzaje nabłonków.

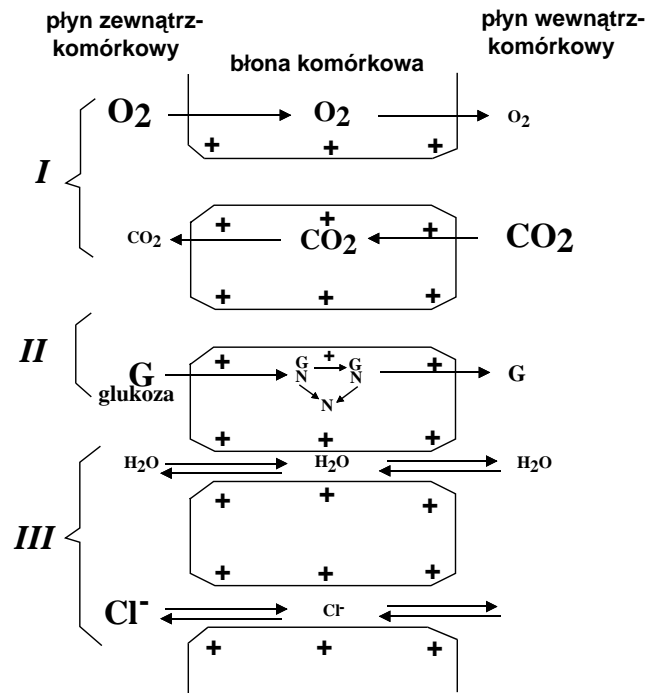
Nabłonek jednowarstwowy płaski

Składa się z komórek płaskich, ułożonych w jedną warstwę, w których środkowo położone jądra są grubsze niż cienka cytoplazma.

Na rysunku II.15 przedstawiono schematycznie różne mechanizmy transportu poprzez błonę komórkową:

- cząsteczek gazów (CO_2 , O_2) i innych rozpuszczalnych w tłuszczach i wodzie,
- cząsteczek nierozpuszczalnych w tłuszczach, np. glukozy i innych monosacharydów, które tworzą nietrwałe kompleksy z nośnikami w błonie,
- obojętnych i ujemnie naładowanych cząsteczek, mniejszych od średnicy porów w błonie komórkowej, takich jak woda, mocznik lub aniony chlorkowe.

Nabłonek jest przystosowany do pełnienia funkcji filtracyjnych, dializacyjnych, biernego transportu oraz bardziej złożonych funkcji transportowych. Dlatego występuje np. w kłębuszkach nerkowych, wyściela naczynia krwionośne i jamy ciała, wchodzi w skład ścian pęcherzyków płucnych. Komórki tego nabłonka nie wykazują biegunowego ułożenia składników cytoplazmy.



Rys. II.15. Schematyczne przedstawienie mechanizmów transportu przez błonę komórkową – cząsteczek, jonów oraz wody – pomiędzy wnętrzem komórki a otaczającymi ją obszarami międzykomórkowymi. Według Traczyka (1976)

Nabłonek jednowarstwowy sześcienny (kostkowy)

Jego komórki mają kształt kostek i są ułożone w jedną warstwę na błonie podstawnej. Pośrodku znajduje się jądro. Nabłonek ten pełni funkcje wydzielnicze lub funkcje czynnego transportu jonów. Funkcje te wymagają ułożenia biegunowego składników jego cytoplazmy. Występuje on w częściach wydzielniczych wielu gruczołów i w kanałkach nerkowych.

Nabłonek jednowarstwowy walcowaty

Jego komórki są wydłużone, walcowate, wyraźnie spolaryzowane w ułożeniu składników cytoplazmatycznych. Podłużne jądra leżą bliżej podstawy komórek. Nabłonek ten występuje w jelitach jako nabłonek jelitowy, wyściela przewody gruczołów. Pełni przede wszystkim funkcje wchłaniania i wydzielania. Przewód pokarmowy jest nim wyścielony od żołądka po odby.

Nabłonek wielorzędowy (wielorzędowy)

Jest zbudowany z komórek różnej wysokości. Niektóre są wysokie, inne niskie – nie sięgające powierzchni – kończące się klinowo między komórkami wysokimi.

Dlatego też jądra komórek leżą na różnych poziomach, w różnych szeregach, stąd też zwany jest niekiedy *nabłonkiem rzekomo-wielowarstwowym*. Wyściela głównie drogi oddechowe. Nabłonki wielowarstwowe są zbudowane z kilku lub kilkunastu warstw komórek. Na błonie podstawnej leżą, jako warstwa pierwsza, komórki walcowate, następnie w kilku warstwach komórki wieloboczne, a warstwę powierzchniową tworzą komórki płaskie. Warstwa powierzchniowa decyduje o nazwie całego układu nabłonka.

Nabłonek wielowarstwowy płaski

Oddziela tkankę łączną od środowiska zewnętrznego. Pokrywa całą powierzchnię ciała, wyściela jamę ustną, przelyk, odbytnicę. Składa się z 6 do 20 warstw komórek, a ich ilość zależy od narażenia mechanicznego, jakiemu dany nabłonek jest poddawany. Nazwa nabłonka wywodzi się od komórek powierzchniowej warstwy. Głębsze warstwy wielowarstwowego nabłonka płaskiego składają się z komórek sześciennych, a warstwa podstawy z komórek walcowatych. Powierzchniowe warstwy, mogą niekiedy tworzyć nabłonek wielowarstwowy płaski, rogowaciejący, jak np. w nabłonku pokrywającym skórę. Komórki walcowate warstwy *podstawnej* są komórkami macierzystymi, które przez całe życie organizmu mają zdolność dzielenia się. Podziały zwiększają ilość komórek nabłonkowych, przechodząc od warstwy podstawnej do warstw wyższych, aż do warstwy powierzchniowej. Powierzchniowa warstwa komórek nabłonka ulega złuszczeniu.

Nabłonek wielowarstwowy walcowaty

Różni się od nabłonka wielowarstwowego płaskiego warstwą zewnętrzną komórek złożoną z komórek walcowatych. Zbudowany jest zazwyczaj z kilku warstw komórek. Pokrywa on gruczoły wewnątrzwydzielnicze.

Nabłonek przejściowy

Jego nazwa pochodzi stąd, że nabłonek może zmieniać grubość, w zależności od potrzeb, np. podczas znacznego wypełnienia pęcherza nabłonek rozciąga się i staje się cienki, prawie płaski. Składa się z 3–6 warstw dużych komórek sześciennych i nazywa się je komórkami blaszkowatymi. Wyróżnia go to, iż nie przepuszcza wody do hipertonicznego moczu.

Gruczoły i ich systematyka

Gruczoł to zespół komórek receptorowo-wydzielniczych. Komórki wydzielnicze reagują na bodźce zewnętrzne (nerwowe, hormonalne), zmniejszając lub zwiększając wydzielanie. Jest to proces, w którym z substratów dostających się do komórki są syntetyzowane nisko- lub wielkocząsteczkowe związki. Gruczoły występują w dwóch postaciach: jako zgrupowania komórek, zajmujące wspólne terytorium – gruczoły zwarte (należy do nich większość gruczołów człowieka: tarczyca, ślinianki, gruczoły

łojowe) oraz pojedyncze komórki receptorowo-wydzielnicze zwane gruczołami rozproszonymi np. komórki endokrynowe przewodu pokarmowego.

Gruczoły można również podzielić ze względu na ich budowę: cewkowe, pęcherzykowe, cewkowo-pęcherzykowe.

Ze względu na wydzielanie gruczoły można podzielić dalej:



10.2. Tkanka łączna

Jest to tkanka, która ma kilka odmian zarówno z uwagi na swą budowę, jak i funkcje. Jej substancja międzykomórkowa ilościowo przeważa nad komórkami.

Pełni trzy zasadnicze funkcje:

- ochronną dla innych tkanek i narządów,
- transportuje substancje odżywcze,
- odpowiada za większość procesów obronnych.

Podział tkanki łącznej

Tkanki łączne właściwe

1. *Tkanka mezenchymatyczna* (zarodkowa). Jest pochodną mezodermy. Jej nazwa wskazuje, że jest macierzystą tkanką wszystkich tkanek łącznych. Ma duże zdolności podziałowe. Jej komórki, jako macierzyste wszystkich tkanek, mogą przekształcać się w każdy rodzaj komórki tkanki łącznej. W każdej tkance łącznej istnieje pewna liczba komórek słabo zróżnicowanych, które mając duże zdolności rozwojowe, stanowią rezerwę rozwojową organizmu.

2. *Tkanka łączna galaretowata*. Jest zbliżona do tkanki mezenchymatycznej. Jej komórki są rozgałęzione, z wypustkami. Występuje w sznurze pępowinowym.

3. *Tkanka siateczkowa* (limfoidalna).

4. *Tkanka łączna włóknista luźna*:

- wiotka,
- tłuszczowa,
- barwnikowa.

Tkanka luźna występuje we wszystkich szczelinach tkankowych i narządowych (Wawrzyniak, 1974). Łączy nie tylko mechanicznie, ale i czynnościowo, wszystkie tkanki danego narządu.

Substancja międzykomórkowa jest utworzona z włókien klejodajnych oraz z bezpostaciowej istoty podstawowej, o charakterze białkowym. W jej skład oprócz białek wchodzi substancje śluzowate. Ta bezpostaciowa substancja wiąże się z solami mineralnymi, których np. w kościach jest bardzo dużo:

- fosforanu wapnia ok. 35%,
- węglan wapnia ok. 11%,
- chlorku wapnia ok. 0,5%,
- fluorku wapnia ok. 0,5%,
- fosforanu magnezu ok. 1,5%.

Nadaje ona tkankom konsystencję, kształt i odporność mechaniczną. Pośredniczy też w przemieszczaniu substancji odżywczych do komórek i wydzielaniu lub wydalaniu z nich. Elementy włókniste stanowią włókna klejorodne, siateczkowe lub retikulocytowe oraz włókna sprężyste.

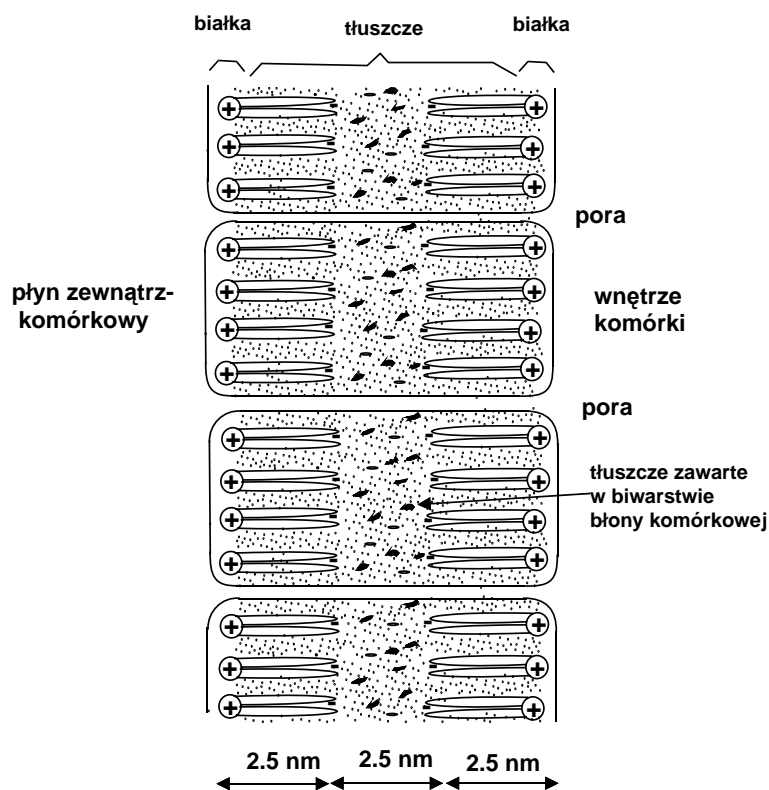
Odrębną odmianą tkanki łącznej jest tkanka tłuszczowa (rys. II.16). Jej substancja międzykomórkowa jest skąpa, główną zaś masę tej tkanki stanowią komórki. Zawierają one znaczne ilości tłuszczu i dlatego są głównym rezerwuarem energii na potrzeby organizmu. Komórki tkanki tłuszczowej występują w zgrupowaniach, oddzielone od innych pasmami tkanki właściwej, w której znajdują się liczne naczynia krwionośne i nerwy. Nagromadzenie tkanki tłuszczowej występuje w tkance podskórnej oraz w otoczeniu wielu narządów wewnętrznych. Tkanka ta zaokrągla powierzchnię ciała, wypełniając przestrzenie między tkankami i narządami. Stanowi ona ok. 20–25% masy ciała u kobiet i 15–20% u mężczyzn. Stanowi to rezerwę energetyczną organizmu na ok. 40 dni.

Odróżnia się dwa rodzaje tkanki tłuszczowej:

- Tkanka tłuszczowa żółta – nazwa pochodzi od zabarwienia, gdyż zawiera ona karotenoidy. Komórki te są wypełnione tłuszczem obojętnym w ilości średnio 0,6 μg na komórkę. (Wspomnianą już cechą tkanki tłuszczowej jest mała zawartość substancji międzykomórkowej). Wielkość komórek jest różnorodna, kształtuje się od 20 μm do 120 μm w zależności od zawartości tłuszczu;
- Tkanka tłuszczowa brunatna – pojawia się w dwóch ostatnich miesiącach życia płodowego i w okresie niemowlęctwa. Jej główną funkcją jest *produkowanie ciepła*, co ma znaczenie w pierwszym okresie życia człowieka, gdyż niemowlęta są po urodzeniu narażone na zmiany temperatury. Tkanka ta szczególnie obficie występuje u zwierząt zapadających w sen zimowy. Jest ona szczególnie obficie unaczyniona, a dzięki obficie uzwojonym włóknom nerwowym, objętość krwi przepływającej przez

tę tkankę może się zwiększyć stukrotnie, co pozwala na szybkie rozprawienie wyprodukowanego ciepła. Do magazynowania i rozpraszania ciepła przyczyniają się swoiste właściwości kanałowego białka śród błonkowego.

5. *Tkanka łączna zbita*. Występuje w niej przewaga włókien, a komórki występują wyłącznie jako fibroblasty. Rozróżniamy tkankę łączną zbitą o utkaniu nieregularnym oraz regularnym.



Rys. II.16. Tłuszcze w białarstwie błony komórkowej. Według Traczyka (1976)

Tkanka chrzęstna

Jest odmianą tkanki o specjalnych właściwościach mechanicznych. Zbudowana jest z substancji międzykomórkowej, włókien kolagenowych lub sprężystych oraz z komórek zwanych chondrocytami (Sawicki, 1993). Dzielimy ją, w zależności od rodzaju i liczby włókien tkanki łącznej, w substancji podstawowej na:

- *chrząstkę szklaną* – pokrywa ona wszystkie powierzchnie stawowe, tworzy chrząstki żeber, w życiu zarodkowym tworzy szkielet, z którego powstają wszystkie kości długie. Substancja podstawowa chrząstki szklanej jest zasadochłonna, dzięki obecności w niej glikoproteidu (chondromukoidu);

- *chrząstkę sprężystą* – występującą w małżowinie usznej, ściankach zewnętrznego przewodu słuchowego, w niektórych chrząstkach krtani oraz torebce słuchowej;
- *chrząstkę włóknistą* – występującą w chrząstkach międzykręgowych, stawowych, spoinieniu łonowym oraz w miejscach przyczepu niektórych ścięgien i kości.

Tkanka kostna

Jest to tkanka łączna, której substancja podstawowa na skutek odkładania się soli wapniowych staje się twarda. Tkanka kostna i szkliwo zębów to najtwardsze tkanki w organizmie człowieka i zwierząt. Pod względem kształtu i budowy rozróżniamy kości długie o budowie zwartej oraz kości płaskie o budowie gąbczastej. Natomiast niezależnie od kształtu rozróżniamy w nich:

- *okostną* – tkankę łączną, która pokrywa kość,
- *kość właściwą* – której zasadniczą strukturę stanowi blaszka kostna,
- *jamę kostną* – o budowie siateczkowatej, w kościach gąbczastych lub jamę w trzonach kości długich.

10.3. Tkanka mięśniowa

Komórki tkanki mięśniowej pochodzą z mezodermy, a różnicowanie polega na pojawieniu się w cytoplazmie, komórek prekursorowych, swoistych białek, które biorą udział w skurczu.

Wyróżnia się trzy rodzaje tkanki mięśniowej:

- *Poprzecznie prążkowaną szkieletową*. Składa się z długich cylindrycznych komórek, długość może dochodzić do kilkudziesięciu cm, a średnica waha się od 10–100 μm . Głównym składnikiem cytoplazmy komórki mięśniowej są miofibryle, które mają zdolność kurczenia się. Czynność tkanki mięśniowej poprzecznie prążkowanej szkieletowej jest zależna od woli, a tylko nieliczne są kontrolowane przez układ nerwowy. Do nich zaliczamy wszystkie mięśnie aparatu ruchowego, twarzy, języka, gardła, przełyku, krtani, zwieracze przewodu pokarmowego i wydalniczego.

- *Poprzecznie prążkowaną sercową*. W budowie różni się od szkieletowej tym, że jądra we włóknach nie leżą na obwodzie, lecz w środku włókna. Mają długość do 120 μm i średnicę ok. 15 μm . Jądra leżą w środku komórek. Połączenia typu *neksus* zapewniają łatwe rozprzestrzenianie jonów i substancji drobnocząsteczkowych między komórkami mięśnia. Czynność tej tkanki odbywa się niezależnie od woli i jest wzbudzana i regulowana przez specjalny rozrusznik układu bodźcowo-przewodzącego serca.

- *Mięśniową gładką*. Składa się z komórek wydłużonych kształtu wrzecionowatego, rzadko gwiaździstego. Długość wynosi 50–200 μm , ale mogą dochodzić do 500 μm (w ciężarnej macicy). Jądra leżą w środku komórki. Mięśniówka gładka występuje: w ścianie przewodu pokarmowego – tu powoduje ruch perystaltyczny jelit,

w pęcherzu żółciowym, drogach oddechowych poniżej krtani, drogach moczowych, narządach płciowych, nerce, skórze, naczyniach krwionośnych.

Czynności tkanki mięśniowej gładkiej i sercowej są niezależne od woli człowieka.

10.4. Tkanka nerwowa

Składa się z komórek nerwowych zwanych neuronami, czyli neurocytami oraz komórek glejowych, które stanowią wraz z wypustkami rodzaj zrębu dla neuronów. Neuron składa się z *ciała komórki* (jądra, jąderka i neuroplazmy) oraz różnej długości wypustek. Zadaniem tkanki nerwowej jest odbieranie i przewodzenie bodźców. Ustrój ludzki, stykając się z różnorodnymi bodźcami fizycznymi i chemicznymi wykształca odpowiednie komórki tkanki nerwowej, umożliwiające odbieranie, przewodzenie i przekazywanie bodźców w określonych kierunkach.

Neuroplazmę komórkową zwiemy perykarionem, wypustki cytoplazmatyczne dendrytami, a wypustki osiowe neurytami lub aksonami. Większość neuronów występuje w ośrodkowym układzie nerwowym, tworząc charakterystyczne zgrupowania w istocie szarej. W obwodowym układzie nerwowym występują w zwojach nerwów czaszkowych, rdzeniowych, współczulnych i przywspółczulnych oraz w postaci niewielkich grup komórek zwojowych w różnych narządach. Komórka nerwowa charakteryzuje się dużą zawartością organelli komórkowych. Występuje w niej wykształcony aparat Golgiego, liczne mitochondria, liczne ciała zasadochłonne (Nissla), duże jądro, jąderka.

Aparat Golgiego ma za zadanie:

- sortowanie i nadzorowanie dojrzewania białek i lipidów,
- modyfikowanie reszt cukrowych glikoprotein i glikolipidów,
- syntezowanie polisacharydów oraz mukopolisacharydów: glikoaminoglikanów, hemicelulozy, pektyny).

W komórce nerwowej wykryto również glikogen i ciała tłuszczowe. Charakterystycznym tworem są neurofibryle, cieniućkie rurkowate twory wypełniające neuroplazmę i wnikające do wszystkich wypustek komórki nerwowej. Przypuszcza się, że długie wypustki pełnią rolę usztywniającą. Morfologiczny podział neuronów opiera się na liczbie wypustek. Wyróżniamy neurony: bezwypustkowe, rzekomo jednowypustkowe, jednowypustkowe, dwuwypustkowe, wielowypustkowe.

Opierając się na właściwościach fizjologicznych komórek nerwowych, wszystkie neurony dzielimy na: czuciowe, ruchowe, kojarzące. Neurony czuciowe przewodzą bodźce do ośrodkowego układu nerwowego. Neurony ruchowe przewodzą bodźce z tego układu na obwód (od mózgu do rdzenia), a następnie do zakończeń nerwowych w mięśniach lub gruczołach. Neurony kojarzące przekazują bodźce idące z jednego neuronu do drugiego.

Dendryty (dendron – drzewo) są wypustkami, które przewodzą impulsy do jądra (centrum) komórki. Najczęściej jest ich wiele, rozgałęziają się obficie tworząc drzewo. W miarę rozgałęziania ich średnica zmniejsza się. Dendryty kończą się synapsami, łączącymi je z innymi neuronami lub komórkami w innych tkankach, gdzie odgrywają rolę receptorów, rejestrujących np. bodźce czuciowe. Wzdłuż błony dendrytów impulsy nerwowe są zawsze przewodzone ku centrum komórki nerwowej. Dendryty pełnią funkcje integrujące czynność wielu tysięcy, a niekiedy setek tysięcy neuronów, wytwarzając wiele połączeń z innymi neuronami, aby koordynować impulsy nerwowe. Pojedyncze przewodzą impulsy elektryczne, wzbudzając bodźce czuciowe (Wawrzyniak, 1974).

Akson, inaczej neuryt, jest wypustką neuronu o średnicy od 1 do 20 μm . Długość jego może przekraczać nawet 1 m. Cechą charakterystyczną jest to, że na całej swojej długości ma równą średnicę. Funkcją aksonu jest przewodzenie impulsów nerwowych od jądra komórki ku obwodowi, a ponadto transport związków chemicznych, od centrów komórek ku ich końcom i w kierunku odwrotnym.

Synapsa jest połączeniem neuronu z innym neuronem, receptorem czuciowym lub z komórkami efektorowymi (mięśniowymi lub gruczołami). Funkcją synapsy jest przekazywanie sygnałów. Mogą to robić (w przeważającej części) za pośrednictwem substancji chemicznych zwanych *neuromediatorami*, *neurotransmiterami* lub *neuroprzekaznikami* i wtedy mówimy o synapsach chemicznych. Są także synapsy elektryczne. Połączenia mają pory o średnicy ok. 1,5 nm, przez które, pod wpływem różnic gęstości ładunków jony przechodzą z komórki do komórki. Występują w znacznie mniejszej liczbie niż synapsy chemiczne.

Tkanka glejowa – neuroglej

Tkanka glejowa towarzyszy zawsze tkance nerwowej. Jest zrębem tkanki nerwowej. Rola tkanki glejowej jest zróżnicowana: podporowa, odżywcza, odgraniczająca, regeneracyjna. Komórki tej tkanki to bardzo rozwinięte wypustki protoplazmatyczne, a wielkość pochodzenie, a także charakter, są podstawą do podziału na kilka rodzajów:

- glej wielkokomórkowy (makroglej) – odżywianie komórek, funkcja podporowa dla istoty szarej mózgu;
- glej drobnokomórkowy (mezoglej) – funkcje żerne;
- glej skąpowypustkowy (oligoglej) – funkcja odżywcza, regenerująca;
- glej wyściółkowy (ependyma) – walcowate komórki wyścielają światło kanału kręgowego i komór mózgu.

10.5. Krew

Krew jest tkanką płynną, która ma wiele podobieństw do tkanki łącznej. Również pochodzi z mezodermy. Główną masę, zarówno krwi, jak i tkanki łącznej stanowi istota międzykomórkowa, w przypadku krwi jest nią osocze. Podobnie jak tkanka

łączna spełniająca funkcję łącznika w organizmie, tak krew rozprawdza po całym organizmie tlen, substancje odżywcze i wodę wchłoniętą w przewodzie pokarmowym, a odprowadza do narządów wydalniczych odpadowe produkty przemiany materii, np. dwutlenek węgla. Poza tym krew rozprawdza po ustroju substancje wytwarzane w organizmie i działające na różne narządy, np. hormony. Krew stanowi około 1/13 masy organizmu, tj. w przypadku człowieka, około 5 l.

Osocze zajmuje około 60% objętości krwi, składa się z wody (ok. 89%), rozpuszczonych w niej białek – albumin, globulin i fibrynogenu oraz innych składników organicznych i soli mineralnych.

Elementy komórkowe krwi

W różnych organizmach elementy komórkowe krwi pozostają w stałych stosunkach liczbowym między sobą, oraz w przeliczeniu na jednostkę objętości.

Wyróżniamy trzy zasadnicze typy komórek krwi:

- krwinki czerwone – erytrocyty,
- krwinki białe – leukocyty,
- płytki krwi – trombocyty.

Zdrowy człowiek ma około 25 bilionów krwinek czerwonych, czyli około 5 tys. w 1 mm^3 , 5–10 tys. krwinek białych i 200–300 tys. płytek krwi.

Krwinki czerwone (erytrocyty)

Wielkość erytrocytu zależy od gatunku organizmu. U płaza odmieńca jaskiniowego osiąga wielkość $58 \mu\text{m}$, u kury $5,3 \mu\text{m}$, a u pizmowca $2,5 \mu\text{m}$. Dlatego odmieniec ma jedynie 36 tys., ale dużych, erytrocytów.

U zdrowego człowieka krwinki czerwone mają kształt okrągłej dwuwklęsłej soczewki, przypominają z profilu kształt „biskoptu”. Ich średnica to $5\text{--}8 \mu\text{m}$, a grubość $2,5 \mu\text{m}$. Wielkość zależy od wieku, ale jest charakterystyczna dla tego gatunku. W literaturze specjalistycznej przedmiotu zdarzają się rozbieżności. Objętość jednego erytrocytu wynosi około $83 \mu\text{m}^3$. Jego powierzchnię jedni określają na ok. $95 \mu\text{m}^2$, inni na ok. $130 \mu\text{m}^2$, co oznacza, że całkowita powierzchnia wymiany gazowej wszystkich erytrocytów człowieka wynosi od ok. 2500 m^2 do 3800 m^2 .

Roztworem izotonicznym dla erytrocytów jest roztwór 0,85% NaCl. W roztworze hipotonicznym krwinki pęcznieją i pękają – następuje hemoliza, a w hipertonicznym oddają wodę do otoczenia, kurcząc się, przyjmują kształt morwowaty – ulegają plazmolizie. Erytrocyty nie mają jąder komórkowych, i mogą różnić się średnicą (makro- i mikrocyty).

Głównym składnikiem erytrocytu jest hemoglobina – Hb, która stanowi ok. 30% jego masy. Cząsteczka hemoglobiny składa się z czterech podjednostek, z których każda zawiera pochodną porfiryny – hem (który wiąże jony Fe^{2+}) i polipeptyd – globinę. Na powierzchni erytrocytów znajdują się substancje grupowe krwi AB i H. Są to glikoproteiny lub glikolipidy mające czynne cukry. Substancja A: N-acetylo-D-galaktozoaminę,

substancją B: D-galaktozę, a tylko substancją H – grupa 0 – nie ma aktywnego cukru. Te substancje grupowe występują także w większości jądrowych komórek organizmu. Trzeba również wiedzieć, że w surowicy krwi występują przeciwciała niszczące obce substancje grupowe krwi. I tak, jeśli powierzchnia erytrocytów zawiera substancję grupową A, to w surowicy występują przeciwciała anty-B. Substancje grupowe, wraz z przeciwciałami surowicy, skierowane przeciwko nim – noszą nazwę układu grupowego krwi. Trwają intensywne badania, w szczególności związane z problemem przeszczepów. Najlepiej poznany jest układ grupowy ABO (ABH), ale istnieją jeszcze inne, jak: MNS, Lewis, Kell-Kidd, P, Luterany.

Niedojrzałe erytrocyty występujące we krwi obwodowej to retykulocyty. Mają wygląd i wielkość erytrocytów, zawierają jednak dodatkową substancję, zasadochłonną, chromatynę.

Czas życia erytrocytów wynosi 120 dni, a następnie podlegają fagocytozie, wchłanianiu przez makrofagi, a po przekształceniu uwolnione zostaje żelazo i globina. Erytrocyty służą do transportu tlenu i dwutlenku węgla. Wymiana gazowa odbywa się na znacznej powierzchni.

Krwinki białe (leukocyty)

Są komórkami o kształcie kulistym, mającymi po jednym jądrze. We krwi obwodowej jest ich 4–10 tys. w 1 ml. We krwi obwodowej przebywają zazwyczaj kilkadziesiąt godzin, po czym przedostają się przez ścianę naczyń krwionośnych do tkanki łącznej różnych narządów. Są obdarzone ruchem pełzakowatym: granulocyty i monocyty w większym, a limfocyty w mniejszym stopniu. Na ich powierzchni, podobnie jak na powierzchni innych komórek, znajdują się ludzkie antygeny leukocytarne HLA. Są to glikoproteiny funkcjonujące jako antygeny zgodności tkankowej (Wawrzyniak, 1974).

Ze względu na budowę, pełnią funkcję oraz występowanie swoistych znaczników powierzchniowych. Leukocyty dzieli się przeważnie na granulocyty (mające ziarna w cytoplazmie) oraz na agranulocyty – nie mające ich. Granulocyty dzieli się na neutrofile, eozynofile i bazofile.

Neutrofile, czyli granulocyty obojętnochłonne są komórkami o średnicy 12–15 μm i stanowią 50–75% wszystkich leukocytów. Kształt jąder zależy od stopnia dojrzałości komórek. Młode mają jądro w kształcie pałeczki, ale im są bardziej dojrzałe, z tym większej liczby segmentów składa się ich jądro.

Większość granulocytów krąży z krwią, ale pewna ich liczba przylega do śródbłonna naczyń i nie krąży z krwią. Jest to tzw. populacja marginalna (przyścienna). Po wysiłku fizycznym lub po posiłku, populacja ta wchodzi do krążenia, powodując leukocytozę. Granulocyty obojętnochłonne pełnią funkcje obronne, szczególnie przeciwbakteryjne, dzięki zdolności poruszania się. Ich funkcje to: fagocytoza oraz wydzielanie i uwalnianie do otoczenia substancji bakteriobójczych. Granulocyty gromadzą się w miejscu ataku bakterii, następuje fagocytoza bakterii i zazwyczaj ich trawienie przez układ lizosomalny. W fagosomach powstaje H_2O_2 , którego stężenie jest jednak

zbyt małe do zabijania bakterii. Jednak mieloperoksydaza nieswoistych ziaren granulocytów w obecności jonów Cl^- przekształca H_2O_2 w HOCl , który jest silnym utleniaczem zabijającym bakterie. Paciorkowce np. uwalniają toksynę – streptolizynę, która poprzez uszkodzenie błon granulocytów uwalnia ich ziarna i tym samym oksydazę i lizozym. Wskutek działania toksyn i obniżenia pH bakterie masowo giną, a wytwarza się ropa – półpłynna biało-żółta masa. Czas życia granulocytów obojętnochłonnych to 8–12 godzin po czym przechodzą do tkanek, gdzie funkcjonują jeszcze przez jeden lub dwa dni jako makrofagi.

Granulocyty kwasochłonne, inaczej eozynofile, są komórkami o średnicy 10–14 μm i stanowią 2–4% wszystkich leukocytów krwi obwodowej. Jądro ich składa się zazwyczaj z trzech płatów. Charakterystyczną cechą jest występowanie w cytoplazmie ziarnistości o średnicy ok. 1 μm . Podobnie jak granulocyty obojętnochłonne mają zdolność do ruchu pełzakowatego, fagocytozy i wydzielania substancji przeciwbakteryjnych. Mają duże powinowactwo do histaminy, a w chorobach, w których zwiększa się ilość histaminy, zwiększa się również liczba tych komórek. Dzieje się tak – szczególnie w chorobach alergicznych, robaczcach i dychawicy oskrzelowej.

Granulocyty zasadochłonne, czyli bazofile, są komórkami o średnicy 12–15 μm i stanowią poniżej 1% wszystkich leukocytów krwi obwodowej. Mają zazwyczaj jądro segmentowe składające się z trzech płatów. Jego cytoplazma jest wypełniona ziarnistościami zasadochłonnymi o średnicy 0,5 μm . Mają zdolność do fagocytozy (choć mniejszą) oraz wydzielania substancji bakteriobójczych. Dzięki wydzielanej heparynie, mogą aktywować lipazę lipoproteinową, a przez nią oczyszczać krew z tłuszczów.

Limfocyty mają średnicę 6–10 μm , stanowią 25–35% wszystkich leukocytów. Ogólna liczba limfocytów człowieka wynosi ponad 10^{12} , z czego 50% znajduje się w narządach limfatycznych, a pozostałe krążą we krwi, nabłonkach i tkance łącznej narządów, i migrują w nich do różnych narządów. Limfocyt ma jedno jądro, które wypełnia niemal w całości komórkę. W jądrze limfocytów średnich i dużych występuje jedno lub kilka jąder. Cytoplazma ze zrbkiem zasadochłonnym, występuje wokół jądra. Ze względu na funkcję wyróżnia się limfocyty B, limfocyty T i limfocyty null.

Limfocyty B to małe limfocyty, powstają w szpiku, skąd przedostają się z krwią do różnych narządów, ich funkcją jest synteza glikoprotein – przeciwciał. Synteza ta jest zwana odpowiedzią humoralną.

Limfocyty T to też małe limfocyty. Wywodzą się ze szpiku i przechodzą do grasicy. Na powierzchni mają receptory wiążące antygeny. Wśród limfocytów T odróżnia się: pomocnicze (Th). Oraz supresorowe, tłumiące (Ts). Czas życia limfocytów T wynosi miesiące, a nawet lata.

Limfocyty null są dużymi limfocytami. Klasyfikuje się je zazwyczaj jako limfocyty Nk (naturalni zabójcy). Komórki te niszczą spontanicznie komórki nowotworowe.

Monocyty są to największe komórki krwi obwodowej, ich średnica może osiągać 40 μm . Są prekursorami komórek układu jednojądrowych makrofagów. Powstają w szpiku kostnym, skąd przechodzą do krwi, gdzie przebywają przez ok. 2 dni, po

czym przedostają się do różnych tkanek. Mają duże, owalne jądro, oraz słabo zasadochłoną cytoplazmę. Mają zdolność do fagocytozy.

Płytki krwi

Są małymi krwinkami – ok. 2 μm średnicy, bezjądrowymi fragmentami cytoplazmy megakariocytów, powstającymi w szpiku kostnym. We krwi obwodowej jest ich od 150–400 tys./ μl . W płytce są ziarna gęste, zawierające difosforan adenozy (ADP), serotoninę, jony Ca^{2+} , oraz ziarna α , zawierające peptydy i białka. Są wśród nich: czynnik wzrostu (PDGF), czynnik Willebranta, a także inne białka biorące udział w krzepnięciu krwi, np. tromboplastyna i fibrynogen, występujące także w osoczu. W cytostolu płytek (skupia on ziarna płytki), znajduje się także trombosteninę, kompleks aktyny i miozyny, biorący aktywny udział w kształtowaniu skrzepu (obkurcza go). Zadanie płytek w organizmie to hamowanie krwawienia, przez tworzenie agregatów, które wypełniają ubytki w ścianie naczyń.

11. Płyny ustrojowe

Płyny transcelularne (pozakomórkowych przestrzeni organizmu), są to: ślina i soki trawienne, płyn mózgowo-rdzeniowy, płyn jamy opłucnej i otrzewnej.

Soki trawienne to wydzielina zawierająca enzymy. Rozkładane przez nie składniki pokarmowe na substancje proste są przyswajane przez organizm, mają także składniki, które ułatwiają proces trawienia. Sok żołądkowy zawiera kwas solny. Inny jest skład soku jelitowego. Wydzieliną trzustki jest sok trzustkowy, który oprócz znacznej zawartości wodorowęglanów jest również bogaty w enzymy. Ilość soków trawiennych wydzielana w ciągu doby przez organizm człowieka dochodzi do 10 litrów.

Żółć wydzielana przez wątrobę (w ilości 0,5 l na dobę), magazynowa w pęcherzyku żółciowym, jest niezbędna w procesie emulgowania tłuszczów, czyli doprowadzania ich do stanu bardzo bliskiego koloidalnemu, co umożliwia trawienie. Żółć nie tylko wspomaga samo trawienie, lecz także wchłanianie tłuszczów oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Wraz z nadmiarem żółci organizm wydala cholesterol, kwasy żółciowe, toksyny, barwniki żółciowe i substancje nieorganiczne, takie jak Cu, Zn i Hg.

Mocz jest wydalina. Skład chemiczny moczu nie jest stały, w znacznej mierze wynika z ilości jego porcji. Z tego względu wyniki badania moczu powinno wyrażać się nie w wartościach stężenia, lecz w wartościach bezwzględnych *ilości* substancji wydalanych w ciągu doby. Choć wydalana ilość moczu może w stanach patologicznych sięgać nawet kilku litrów, to fizjologicznie objętość ta wynosi ok. 1500 ml/dobę i w znacznym stopniu zależy od ilości dostarczanych organizmowi płynów. Gęstość (1002–1030 g/l), odczyn lekko kwaśny (pH ok. 6,2, ale może się wahać od 4,6–8,0)

oraz zawartość białka czy glukozy są doskonałymi wskaźnikami stanu organizmu. Na podstawie znajomości składu moczu można w znacznym stopniu prognozować zagrożenia i określać patologie organizmu. Zdrowe nerki człowieka wydalają w ciągu doby około 50 g substancji stałych. Połowę stanowi mocznik, około 30% chlorek sodowy, a resztę substancje azotowe, takie jak: kreatynina, kwas moczowy, amoniak, aminokwasy oraz fosforany i siarczany. Zbyt mała gęstość moczu świadczy o złej filtracji nerek, zbyt dużą spotykamy najczęściej przy zwiększonej ilości wydalanej glukozy.

Mocz jest w zasadzie płynem bezkomórkowym, jednak jako materiał biologiczny zawiera niewielką liczbę komórek. W stanach chorobowych nerek i dróg moczowych ilość składników morfotycznych znacznie się zwiększa.

Wobec ogromu ilości informacji dostępnych do opisu i charakteryzowania koloidów w płynach ustrojowych, poprzestaniemy na podanych informacjach, nie dodając dalszych szczegółów. Omówione już przykłady obrazują, jak ogromne znaczenie dla życia organizmu ma określona równowaga składników. Już śladowe ilości substancji mają znaczenie dla prawidłowego jego funkcjonowania, a niekiedy ich zbyt małe stężenie lub nawet brak, wywołują ogromne zaburzenia. Przykładem mogą być enzymy albo hormony (np. TSH – Tyreotropina – przy nadczynności tarczycy).

Należy z naciskiem podkreślić konieczność zdobywania i zestawiania nowych informacji o wartościach stałych materiałowych układów biologicznych. Trzeba też pamiętać, iż informacja o jednej substancji w organizmie nie jest informacją „zamkniętą”. Należy zawsze rozpatrywać dane odnoszące się do całej ich grupy. Tylko w ten sposób można scharakteryzować, a nawet przewidywać zachowanie niektórych koloidów, a poprzez to funkcjonowanie organizmu. Podkreślaliśmy wielokrotnie znaczenie wody dla indywidualnego koloidu. Przenosi się to na całą gospodarkę wodną, a ściślej mówiąc wodno-elektrolitową w organizmie. Uczestniczy ona w podstawowych mechanizmach, sterujących rodzajem i zawartością koloidów w organizmie. Jeśli nie bezpośrednio, to w sposób pośredni gospodarka wodna wpływa na sprawne funkcjonowanie organizmu. Choć niekiedy już jeden wybrany parametr może sugerować fakt zaburzenia funkcji całego organizmu (np. stężenie jonów K^+), to o rozmiarze zaburzeń możemy mówić dopiero, określając dodatkowo inne parametry, np. objętość krwinek, ilość wydalanego moczu, oraz stężenia innych jonów). Poznanie tych odpowiedzi daje nam dopiero pełną informację o stanie zdrowia.

Ilość wszystkich koloidów wytwarzanych przez organizm sięga nawet kilkunastu litrów na dobę. Ich olbrzymia różnorodność podyktowana jest przede wszystkim różnymi zadaniami. Każda zmiana i odchylenie od znanych *norm* jest informacją pozwalającą uniknąć rozwoju wielu schorzeń.

Można, praktycznie w nieskończoność, mnożyć szczegółowe informacje dotyczące badania i opisywania koloidów obecnych w płynach ustrojowych, jednak celem naszego opracowania jest jedynie podkreślenie istotnej roli układów koloidalnych w życiu organizmów.

Literatura

- Alphonse N.K., Dillon S.R., Dougherty R.C., Galligan D.K., Howard L.N., 2006, *Direct Raman Evidence for a Weak Continuous Phase Transition in Liquid Water*, J. Phys. Chem. A, 110, 7577–7580.
- Angielski S., 1985, *Biochemia kliniczna i analityka*, PZWLek, Warszawa.
- Angielski S., Jakubowski Z., Dominiczak M., 1990, *Biochemia kliniczna*, PZWL, Warszawa.
- Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L., 2005, *Biochemia*, Państwowe Wydawnictwo PWN, Warszawa.
- Chaplin M., 2008, *Water structure and science*, www.lsbu.ac.uk/water.
- Chaplin M., 2008, *A brief history of water clusters*, www.lsbu.ac.uk/water.
- Collins K.D., Neilson G.W., Enderby J.E., 2007, *Review: Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure*, Biophysical Chemistry, 128, 95–104.
- Cottin-Bizonne C., Cross B., Steinberger A., Charlaix E., 2005, *Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts*, Physical Review Letters, 94(5), id. 056102.
- Fullerton G. D., Kanal K. M. and Cameron I. L., 2006, *Osmotically unresponsive water fraction on proteins: Non-ideal osmotic pressure of bovine serum albumin as a function of pH and salt concentration*, Cell Biol. Int, 30, 86–92.
- Fullerton G.D., Kanal K.M., Cameron I.L., 2006, *On the osmotically unresponsive water compartment in cells*, Cell Biol. Int., 30, 74–77.
- Granik V.T., Smith B. R., Lee S. C., Ferrari M., 2002, *Osmotic pressure for binary solutions of non-electrolytes*, Biomed. Microdevices, 4, 309–321.
- Grattoni A., Merlo M., Ferrari M., 2007, *Osmotic pressure beyond concentration restrictions*, J. Phys. Chem. B., 111, 11770–11775.
- Lienqueo M. E., Mahn A., Asenjo J. A., 2002, *Mathematical correlations for predicting protein retention times in hydrophobic interaction chromatography*, Journal of Chromatography A, 978, 71–79.
- Martin W., Russell J.M., 2002, *On the origins of cell: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells*, Phil.Trans. R. Soc. Lond.B.
- Ruiz M. (LadyofHats), 2008, [w:] *DNA*, <http://en.wikipedia.org/wiki/DNA>.
- Sawicki W., 1993, *Histologia*, PZWLek, Warszawa.
- Szolnoki Z., 2007, *Mini Review: A dynamically changing intracellular water network serves as a universal regulator of the cell: The water-governed cycle*, Biochemical and Biophysical Research Communications, 357, 331–334.
- Trziszka T., 2002, *Naturalne bariery obronne jaj kurzyc*, www.ppr.pl/arttykul.php?id=699.
- Wawrzyniak M., 1974, *Ćwiczenia z histologii i embriologii*, PWN, Warszawa
- Wolber P., 2008, [w:] *Aquaporin*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Aquaporin>
- Yokozeki A., 2006, *Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications*, Appl. Energy, 83, 15–41.
- Zaitsev A., Afanasiev V.N., 2008, *The development of the theory of strong electrolyte solutions*, J. Solution Chem., 37, 1425–1436.
- Zavitsas A.A., 2001, *Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes*, J. Phys. Chem. B, 105, 7805–7815.

CZEŚĆ III

Układy zdyspergowane w procesach separacji

Zestawienie symboli, ich definicje i wymiary fizyczne

A	– symbol oznaczający produkt
A	– symbol oznaczający ziarno (cząstkę) lub składnik produktu separacji
A_d	– powierzchnia rzutu największego przekroju elementu fazy rozproszonej w kierunku prostopadłym do ruchu, m^2
A_H	– stała Hamakera, J
a_d	– współczynnik przyspieszenia, bezwymiarowy
a_i	– średnia wartość (spodziewana wartość q/m)
Ar	– liczba Archimedes, bezwymiarowa
B	– symbol oznaczający produkt
B	– symbol oznaczający ziarno (cząstkę) lub składnik produktu separacji
C	– symbol koncentratu
c	– symbol oznaczający ciecz
C_o	– współczynnik równoopadania, bezwymiarowy
c_{25}	– wartość liczbowa cechy głównej składnika wykorzystanej do separacji, przy której uzysk tego składnika w rozpatrywanym produkcie wynosi 25%
c_{50}	– wartość liczbowa cechy głównej składnika wykorzystanej do separacji, przy której uzysk tego składnika w rozpatrywanym produkcie wynosi 50%
c_{75}	– wartość liczbowa cechy głównej składnika wykorzystanej do separacji, przy której uzysk tego składnika w rozpatrywanym produkcie wynosi 75%
c_{i-1}, c_i	– graniczne wartości cechy dla ziarn tworzących frakcję
CL	– analiza wyników separacji jako klasyfikacja
d	– średnica ziarn, m
d_{50}	– rozmiar ziarna, dla którego uzysk, w rozpatrywanym produkcie, wynosi 50%
DE	– opisowy sposób analizy wyników separacji
DI	– analiza wyników separacji jako dystrybucja
d_{i-1}, d_i	– granice wartości rozmiaru ziarn tworzących frakcję (klasę) ziarnową
E_{el}	– pole elektryczne, V/m
E_p	– rozproszenie prawdopodobne (jednostką jest wymiar cechy wykorzystanej do separacji)
f_1, f_2, f_3	– symbole bliżej nieokreślonych funkcji
F_b	– siła bezwładności, N
F_c	– siła ciężkości cząstki w medium, N
F_{el}	– siła elektryczna działająca na cząstkę, N

- F_{elx} – składowa x siły elektrycznej działającej na cząstkę, N
 F_g – siła grawitacyjna działająca na cząstkę, N
 F_o – siła oporu sedymentacji, N
 f_i – funkcja gęstości prawdopodobieństwa zmiennej q/m
 g – przyspieszenie ziemskie, m/s^2
 H – odległość między ziarnami, m
 k – oznacza kwarc
 K – położenie podzielnika separującego stratyfikowane cząstki na produkty
 h – oznacza hematyt
 k_A – stała, bezwymiarowa
 m – masa ziarna
 n – indeks Białogłazowa
 n – numer produktu
 q – ładunek elektryczny, C
 R – promień ziarna, m
 Re – liczba Reynoldsa, bezwymiarowa
 SO – analiza wyników separacji jako sortowanie
 SP – analiza wyników separacji jako porcjowanie (opróbowanie)
 t – czas, s
 UP – analiza wyników separacji jako wzbogacanie
 v – prędkość, m/s
 V_A – energia oddziaływań dyspersyjnych, J
 V_d – objętość ziarna, m^3
 V_{max} – bariera energetyczna w procesie koagulacji, J/K
 V_{oy} – prędkość początkowa ziarna wzdłuż osi y , m/s
 V_R – energia oddziaływań elektrostatycznych, J
 V_S – energia oddziaływań strukturalnych
 v_x – prędkość ziarna wzdłuż osi x
 v_y – prędkość ziarna wzdłuż osi y
 W – współczynnik stabilności w procesie koagulacji, bezwymiarowy
 x – położenie na osi x , m
 y – położenie na osi y , m
 z – symbol oznaczający ziarno
 α – zawartość rozpatrywanego składnika w nadawie do separacji, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %

α_1	– zawartość składnika 1 w nadawie do separacji, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
α_2	– zawartość składnika 2 w nadawie do separacji, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
β	– zawartość rozpatrywanego składnika w produkcie w formie skumulowanej, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
β_1	– zawartość składnika 1 w koncentracji, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
β_2	– zawartość składnika 2 w koncentracji, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
δ_i^2	– wariancja dla danej krzywej dystrybucji dla danych cząstek
ε	– uzysk składnika w produkcie, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
$\varepsilon_{1,1}$	– uzysk składnika 1 w produkcie 1, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
$\varepsilon_{1,2}$	– uzysk składnika 1 w produkcie 2, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
$\varepsilon_{A,C}$	– uzysk składnika A w koncentracji C, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
$\varepsilon_{B,C}$	– uzysk składnika B w koncentracji C, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
$\varepsilon^T, \varepsilon^C$ itd.	– wskaźniki uzysku (złożone funkcje α, β, γ), bezwymiarowe w skali 0–1 lub w %
Φ	– sferyczność ziarna, bezwymiarowa
γ_c	– napięcie powierzchniowe cieczy, N/m
γ_0	– napięcie powierzchniowe cieczy niemieszającej się z wodą (oleju), N/m
γ	– wychód produktu, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
γ	– wychód produktu, bezwymiarowy w skali 0–1 lub w %
η_c	– lepkość cieczy, kg/(m·s)
κ	– odwrotność grubości elektrycznej warstwy podwójnej, 1/m
λ	– zawartość składnika 2 w koncentracji w formie nieskumulowanej, bezwymiarowa w skali 0–1 lub w %
$\pi = 3,14$	
θ	– kąta zwilżania, stopnie
ρ_z	– gęstość ziarna, kg/m ³
ρ_c	– gęstość cieczy, kg/m ³
Σ	– symbol sumowania (kumulowania)
Ψ	– potencjał powierzchniowy, V
ζ	– współczynnik opisujący opór stawiany przez ciecz poruszającemu ziarnu, bezwymiarowy

1. Wprowadzenie

Zawiesina to układ niejednorodny zawierający cząstki rozproszone w innym obiekcie materialnym, a pomiędzy cząstkami (ziarna, pęcherzyki, krople, itd.) oraz medium (ciało stałe, gaz, ciecz) obecne są wyraźne granice. Są to zatem twory podobne do omawianych już układów koloidalnych, z tą różnicą, że rozmiar cząstek rozproszonych zawiesiny jest większy niż ~ 100 nm, przez co znacznie silniej podlegają one siłom grawitacji i szybciej ulegają sedymentacji lub procesowi odwrotnemu – wznoszeniu się, który można także nazywać flotacją, wypływaniem czy też lewitacją. Samorzutna sedymentacja fazy rozproszonej zawiesiny następuje wtedy, gdy gęstość ciała jest większa od gęstości fazy rozpraszającej, a układ tworzący zawiesinę nie podlega działaniu dodatkowych sił, na przykład sił generowanych przez mieszanie. Wznoszenie się fazy rozproszonej, czyli przemieszczanie się w kierunku przeciwnym do kierunku działania siły grawitacji ma miejsce, gdy gęstość fazy rozproszonej jest mniejsza od gęstości fazy rozpraszającej.

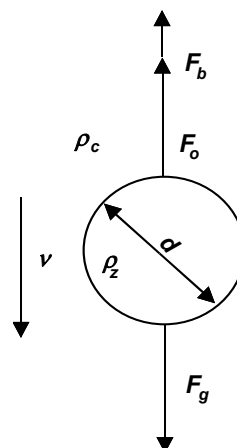
Zawiesiny to z reguły wieloskładnikowe układy wielofazowe. W szczególnym przypadku zawiesiną może być układ dwufazowy jednoskładnikowy. Przykładem takiego układu jest zawiesina lodu w wodzie, w której lód, dzięki mniejszej gęstości od wody, wypływa na jej powierzchnię.

Zawiesiny, podobnie jak koloidy, mają swoje specyficzne nazwy, zależne od tego co jest fazą rozproszoną, a co fazą rozpraszającą. Określenie zawiesina oznacza zwykle układ składający się z cząstek ciała stałego zwieszzonego w cieczy, a emulsja to układ, w którym zarówno faza rozproszona, jak i rozpraszająca to ciecz. Deszcz to krople cieczy w gazie, a barbotaż to przepuszczanie pęcherzyków gazu przez ciecz. Typ zawiesiny można także określać opisowo. Dla przykładu zamiast określenia układ barbotażowy można użyć określenia zawiesina gazu w cieczy.

2. Zawiesiny

Właściwości zawiesin zależą zarówno od właściwości objętościowych faz tworzących zawiesinę, jak i od właściwości granic fazowych obecnych pomiędzy cząstką a ośrodkiem rozpraszającym. Dlatego do opisu właściwości zawiesin użyteczne stają się zarówno powierzchniowe, jak i objętościowe stałe materiałowe. Jest to widoczne już przy opisie sedymentacji i wypływaniu, które są podstawowymi zjawiskami zachodzącymi w zawiesinach. Sedymentacja lub wypływanie są wynikiem działania przede wszystkim dwóch sił: siły grawitacyjnej związanej z masą właściwą (gęstością)

cząstki w danych ośrodku, czyli właściwościami objętościowymi cząstki oraz ośrodka rozpraszającego, oraz siłami elektromagnetycznymi związanymi z oporem stawianym poruszającym się ziarnom przez ośrodek rozpraszający (właściwość międzyfazowa).



Rys. III.1. Siły działające na ziarno kuliste opadające w medium. Po chwilowym przyspieszeniu cząstka osiąga prędkość terminalną wynikającą ze zrównoważenia siły ciężkości i oporu lepkościowego. W tych warunkach siła bezwładności zanika ($F_b = 0$)

W dowolnej chwili opadania sferycznego obiektu (rys. III.1) suma działających na niego sił wynosi zero, co można zapisać jako:

$$F_g + F_o + F_b = 0. \quad (\text{III.1})$$

gdzie F_g to siła ciężkości cząstki w medium, F_o siła oporu sedymentacji, a F_b to siła bezwładności. Poszczególne siły są określane zależnościami:

$$F_g = V_d(\rho_z - \rho_c) g, \quad (\text{III.2})$$

$$F_o = 0,5 \zeta \rho_c v^2 A_d, \quad (\text{III.3})$$

$$F_b = V_d(\rho_z + a_d \rho_c) dv/dt, \quad (\text{III.4})$$

w których v to prędkość opadania ziarna kulistego w cieczy (m/s), ρ_z gęstość tego ziarna (kg/m^3), a d to jego średnica (m). Pozostałe symbole to: ρ_c gęstość cieczy (kg/m^3), ζ współczynnik opisujący opór stawiany przez ciecz poruszającemu ziarnu, V_d objętość sferycznego ziarna (m^3), a_d współczynnik przyspieszenia (wielkość bezwymiarowa), t czas (s), g przyspieszenie ziemskie (m/s^2), A_d powierzchnia rzutu największego przekroju elementu fazy rozproszonej w kierunku prostopadłym do ruchu (dla kuli jest to jej pole największego przekroju czyli $A_d = \frac{\pi d^2}{4}$, gdzie d jest średnicą

kuli; dla cząstki o nieregularnych kształtach A_d można zastąpić wartością dla „kulki zastępczej”, czyli takiej, by przekrój cząstki stawał opór taki sam jak rozpatrywana kulka) (m^2).

Podane zależności dotyczą układu, w którym opadające ziarna są kuliste, o gładkiej powierzchni, a wpływy opadających innych ziarn, ruchów Browna ziarn oraz ścian pojemnika z cieczą na ruch ziarna są zanedbywane. Zakładamy ponadto nieściśliwość cieczy oraz brak jej względnej prędkości cieczy i ziarn w kierunku poziomym, a w momencie początkowym ziarno ma prędkość zerową (Koch i Noworyta, 1992).

Po uwzględnieniu wyrażeń na poszczególne siły wpływające na opadanie cząstek kulistych w medium podanych w równaniach III.2–III.4, otrzymuje się ogólną zależność:

$$V_z(\rho_z - \rho_c)g + 0,5\zeta\rho_c v^2 A_d + V_z(\rho_z + a_d \rho_c) \frac{dv}{dt} = 0, \quad (\text{III.5})$$

przy czym dla ziarn kulistych

$$A_d = \frac{\pi d^2}{4}, \quad V_z = \frac{\pi d^3}{6}, \quad a_d = 0,5. \quad (\text{III.6})$$

Równanie (III.5) obowiązuje także przy opisie obiektów kulistych unoszących się w cieczy, które muszą spełniać opisane założenia. Ich wznoszenie się następuje wtedy, gdy gęstość materiału, z którego zbudowana jest sfera, jest mniejsza od gęstości medium.

Po krótkim czasie ruchu przyspieszonego, obiekty kuliste osiągają zwykle stałą prędkość opadania lub wznoszenia się ($v = \text{const}$, $dv/dt = 0$), która opisywana jest zależnością wynikającą z ogólnego równania (III.5):

$$v = \sqrt{\frac{4(\rho_z - \rho_c)gd}{3\zeta\rho_c}}. \quad (\text{III.7})$$

Istnieją inne zapisy równania (III.7). Koch i Noworyta (1992) na przykład podają je jako kombinację bezwymiarowych liczb Reynoldsa (Re), Archimedesesa (Ar) oraz współczynnika oporu ζ

$$4/3Ar = \zeta Re^2, \quad (\text{III.8})$$

gdzie:

$$Re = \frac{vd\rho_c}{\eta_c}, \quad (\text{III.9})$$

$$Ar = \frac{d^3(\rho_z - \rho_c)\rho_c g}{\eta_c^2}, \quad (\text{III.10})$$

a η_c oznacza lepkość cieczy.

Dla obiektów poruszających się w medium, niespełniających opisanych wyżej założeń idealności, a dotyczy to cząstek niesferycznych, zwłaszcza nieregularnych, podane wyrażenia na prędkość opadania ziarn stają się przybliżone. Jednym z powodów może być potrzebny czas, aby opadające ziarno uległo zorientowaniu tak, aby jego obroty nie zaburzały linii przepływu cieczy wokół niego. Po takim ułożeniu się ziarna, środek jego ciężkości leży na liniach ruchu laminarnego cieczy, nie powodując dodatkowego ruchu ośrodka. Po zrównoważeniu się sił, opór staje się proporcjonalny do największego przekroju prostopadłego do linii ruchu. Dlatego opadanie cząstek na przykład o kształcie walca jest stabilne tylko wtedy, gdy wysokość walca jest większa od jego średnicy.

Omawiane równania określające prędkość opadania opisują układy wyidealizowane, ale i one są zwykle bardzo przydatne do praktycznego opisu zachowania się ziarn czy innych obiektów w zawiesinach.

Tabela III.1. Bezwymiarowe współczynniki oporu dla ziarn o różnych kształtach i różnym charakterze przepływu. Według Kocha i Noworyty (1992)

Charakter przepływu ziarn	Liczba Reynoldsa (dla ziarn)	Współczynnik oporu ζ	
		ziarna kuliste	ziarna niekuliste
Laminarny (Stokesa)	$Re < 0,2$	$24/Re$	$28,46/[Re \lg(\Phi/0,065)]^*$
Przejściowy (Allena)	$0,2 < Re < 5 \cdot 10^2$	$18,5Re^{-0,6}$	–
Burzliwy (turbulentny, Newtona, Rittingera)	$5 \cdot 10^2 < Re < 3 \cdot 10^5$	0,44	0,44–1,9**

* Φ jest sferycznością ziarna (autorzy nie podają definicji określania sferyczności).

** Wartości dla różnych kształtów i sposobów opadania podano w pracy Kocha i Noworyty (1992).

Współczynnik oporu ziarn kulistych ζ zależy od warunków hydrodynamicznych panujących w układzie, które można charakteryzować za pomocą liczby Reynoldsa. W tabeli III.1 przedstawiono wyrażenia określające współczynnik oporu, jaki należy wprowadzić do równania (III.7), aby obliczyć prędkość opadania cząstek kulistych.

Równanie (III.7) określające prędkość opadania ziarn kulistych można również z dobrym przybliżeniem zastosować do ziarn niesferycznych, wprowadzając do niego odpowiednie wyrażenie na współczynnik oporu, zależny nie tylko od liczby Reynoldsa, ale także od kształtu ziarna. Przykładowe zależności dla ziarn niekulistych podano w tabeli III.1.

Zależność współczynnika oporu od liczby Reynoldsa dla $Re < 3 \cdot 10^5$ podaje równanie Yilmaza (Koch i Noworyta, 1992)

$$\zeta = \frac{24}{Re} + \frac{3,73}{\sqrt{Re}} - \frac{0,00483\sqrt{Re}}{1 + 3 \cdot 10^{-6} Re^{1,5}} + 0,49. \quad (\text{III.11})$$

Przedstawione równania określające prędkość opadania ziarn nie podają wprost relacji pomiędzy prędkością opadania a gęstością i wielkością ziarna najważniejszymi stałymi materiałowymi procesu. Dlatego użyteczne jest rozpisanie ogólnego wyrażenia określające prędkość opadania ziarn na równania dla podanych w tabeli III.1 trzech zakresów liczb Reynoldsa.

Dla $Re < 0,2$, czyli dla ziarn kulistych o przybliżonej średnicy od 0,01 mm do 0,1 mm (dokładny zakres rozmiaru ziarn zależy od ich gęstości i kształtu) można zastosować równanie:

$$v \cong 0,0556 \frac{(\rho_z - \rho_c) g d^2}{\eta} = f_1((\rho_z - \rho_c)^{0,5} d). \quad (\text{III.12})$$

Jest to tzw. zakres Stokesa swobodnego opadania ziarn, zwany także zakresem laminarnych warunków opadania. W tym zakresie wpływ rozmiaru ziarn d na prędkość opadania jest znacznie silniejszy niż gęstości cząstki w medium $\rho_z - \rho_c$, gdyż stosunek potęg dla tych parametrów jest jak 1:0,5.

Dla liczb Reynoldsa $0,2 < Re < 5 \cdot 10^2$ (zakres przejściowy Allena) współczynnik oporu od liczby Reynoldsa opisuje podany w tabeli III.1 wzór $\zeta = 18,5 Re^{-0,6}$. Przedstawienie pełnego równania opisującego prędkość opadania ziarn w zakresie Allena nie jest jednak łatwe. Wynika to z faktu, że prędkość opadania zależy od liczby Reynoldsa, a liczba Reynoldsa z kolei zależy od tej samej prędkości, którą chcemy obliczyć. W różnych pracach podawane są przybliżone wyrażenia, ale zwykle są one niekompletne, gdyż zawierają stałe, dla których nie podaje się wartości. Najlepsze do tego celu są wykresy podane np. w pracy Kelly'ego i Spottiswooda (1982). Należy dodać, że jeżeli nie jest ważne równanie, lecz tylko wartości liczbowe prędkości opadania ziarna, to łatwo je obliczyć przez wstawienie wyrażenia $\zeta = 18,5 Re^{-0,6}$ do równania (III.7). Dla zapisania względnego wpływu gęstości ziarn w medium i wielkości ziarn na prędkość ich opadania dla zakresu Allena, czyli dla ziarn o średnicy w zakresie od około 0,1 mm do 1 mm, można wykorzystać przybliżoną formułę

$$v \cong k_A d \sqrt[3]{\frac{(\rho_z - \rho_c)^2}{\eta \rho_c}} = f_2((\rho_z - \rho_c)^{2/3} d), \quad (\text{III.13})$$

gdzie k_A jest bezwymiarową stałą.

Jest to wzór przybliżony, gdyż powstał przy założeniu, że ζ jest proporcjonalne do $Re^{-0,5}$, zamiast do $Re^{-0,6}$. Z wzoru tego wynika, że wraz ze wzrostem wartości liczby Reynoldsa gęstość ziarna w medium $\rho_z - \rho_c$ wpływa silniej na prędkość jego opadania. Stosunek potęg d i $\rho_z - \rho_c$ wynosi jak 1:2/3 w zakresie Allena, podczas gdy w zakresie Stokesa wynosił on jak 1:1/2.

Dla burzliwego ruchu cieczy wokół opadającej cząstki (zakres Rittingera–Newtona dla $5 \cdot 10^2 < Re < 3 \cdot 10^5$, przybliżona średnica cząstki $d > 1$ mm) prędkość sedymentacji cząstki wynosi:

$$v \cong 1,74 \sqrt{\frac{(\rho_z - \rho_c) dg}{\rho_c}} = f_3((\rho_z - \rho_c)d). \quad (\text{III.14})$$

W tej formule stosunek potęg d i $\rho_z - \rho_c$ zmniejsza się do 1:1 co oznacza, że wpływ obu parametrów na prędkość opadania ziarn staje się taki sam, podczas gdy dla małych wartości liczb Reynoldsa w procesie klasyfikacji hydraulicznej lub powietrznej rola gęstości ziarn w medium jest znacznie mniejsza niż rozmiar ziarn.

Do opisu różnic w prędkości opadania ziarn różniących się gęstością i wielkością można zastosować tak zwany wzór równoopadania (Wills, 1985). Powstaje on przez podzielenie wyrażenia na prędkość opadania dla jednego rodzaju cząstek przez prędkość opadania innego rodzaju cząstek. Na przykład dla ruchu turbulentnego i cząstek kulistych, gdy prędkości opadania cząstek A i B są identyczne, otrzymuje się zależność na współczynnik równoopadania C_o

$$C_o = \frac{d_A}{d_B} = \frac{\rho_B - \rho_c}{\rho_A - \rho_c}. \quad (\text{III.15})$$

Wartość współczynnika równoopadania, przy dobrze spełnionych warunkach kulistości, określa stosunek zdolności do separacji dwóch różnych substancji w rozpatrywanej zawieszynie.

Jeżeli różnice w prędkości sedymentacji ziarn wykorzystuje się do ich rozdziału, to najważniejszą cechą materiałową staje się prędkość opadania ziarn v . Zależy ona od innych cech materiałowych takich jak gęstość ziarna i jego rozmiar, gęstość cieczy oraz współczynnik oporu.

W przyrodzie i technice zawiesiny są często poddawane dodatkowo działaniu różnorodnych pól. Wtedy opis zachowania i właściwości zawiesin będzie bardziej złożony, a liczba stałych materiałowych, które należy wziąć pod uwagę, staje się znacznie większa. Opis zachowania i właściwości zawiesin wymaga zatem szczegółowej znajomości rozpatrywanego układu.

3. Separacja

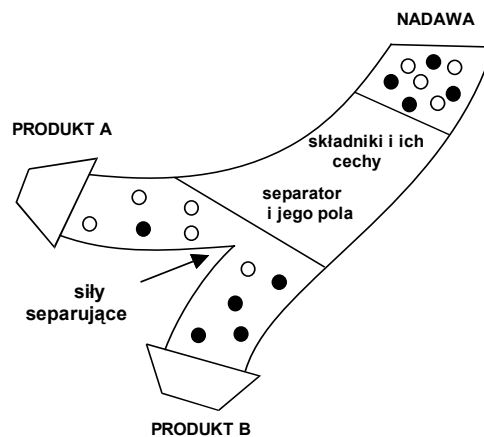
Opisane dotąd sedymentacja i wypływanie były powodowane tylko siłami grawitacyjnymi i ewentualnie różnicą ciśnień. Jednakże zawiesiny mogą być poddawane działaniu dodatkowych pól, w tym elektromagnetycznych, co dostarcza nowych moż-

liwości separacji. Siły elektromagnetyczne to ogólna nazwa na różnorodne siły wynikające z oddziaływań pomiędzy elektronami materii. Szczególnymi przypadkami sił elektromagnetycznych są siły magnetyczne lub siły elektryczne. Separacja zachodząca w zawiesinach jest wynikiem działania różnych sił elektromagnetycznych i grawitacyjnych, tj. dwóch, spośród czterech, podstawowych sił występujących w przyrodzie. Pozostałych sił, zwanych silnymi i słabymi (Israelachvili, 1985), w zwykłych procesach separacji nie wykorzystuje się.

Separacja może być prowadzona w sposób selektywny i nieselektywny. Separacja nieselektywna polega na rozdzieleniu faz, jak na przykład usuwaniu ziarna stałego lub kropelek oleju z wody. W przypadku selektywnej separacji z zawiesiny usuwany jest jeden rodzaj cząstek rozproszonych, podczas gdy inne cząstki powinny pozostać w zawieszynie.

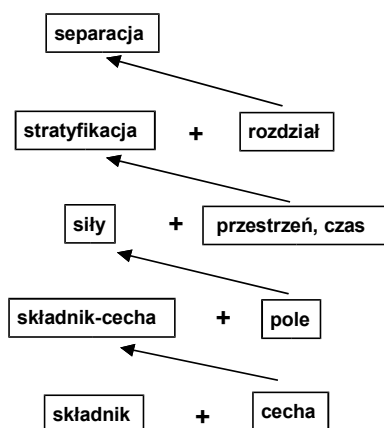
3.1. Charakterystyka i struktura separacji

W procesie separacji, w wyniku działania sił separujących, zmienia się stan układu, co prowadzi do stratyfikacji cząstek. Siły separujące można pogrupować na porządkujące i rozpraszające (Kelly and Spottiswood, 1982) oraz na siły rozdzielające. Materiał wyjściowy, który w przeróbce kopalni zwykle nazywa się nadawą, jest dzielony na dwa lub więcej produktów separacji (Barskij i Rubinstein, 1970). Separacja jest możliwa dzięki specyficznym właściwościom składników układu, które pod wpływem działania sił porządkujących zmieniają swoje położenie w układzie (rys. III.2) i ulegają stratyfikacji. Po stratyfikacji materiał dzielony jest na produkty za pomocą sił separujących.



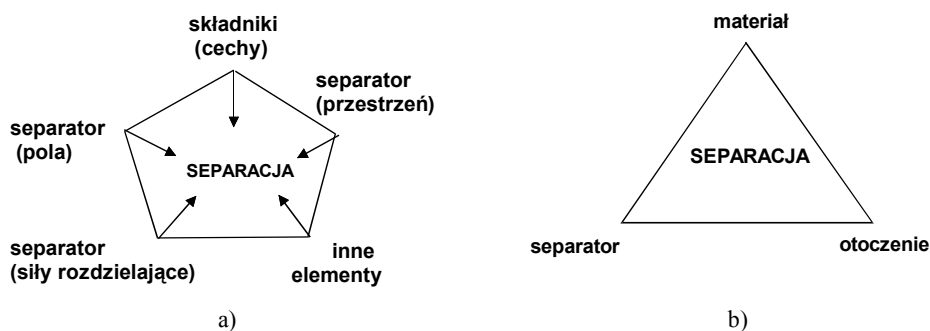
Rys. III.2. Ogólny schemat procesu separacji (Drzymała, 2001a)

Składniki i ich cechy są źródłem powstawania sił, jeżeli układ zawierający składniki umieszcza się w separatorze dostarczającym do separacji odpowiednich pól, czasu i przestrzeni (rys. III.3, III.4). Zatem separacja jest układem interaktywnym składającym się ze składników, separatora oraz otoczenia (rys. III.4b).



Rys. III.3. Struktura separacji

Podczas najprostszej separacji siła rozdzielająca dzieli nadawę na dwa lub więcej produktów mających takie same właściwości. Występuje wówczas, gdy nie działa w układzie siła porządkująca netto, wynikająca z działania sił porządkujących i rozpraszających. Separacja zbioru identycznych ziaren zboża na porcje jest dobrym tego przykładem. Podobne do porcjowania jest pobieranie próbek, które polega na separacji małej ilości substancji z materiału wyjściowego, przy czym skład próbek i pozostałego materiału powinny być takie same.



Rys. III.4. Separacja jest rezultatem oddziaływań składników o pewnych cechach oraz separatora dostarczającego pól, przestrzeni i innych elementów. Separator jest dodatkowo źródłem sił rozdzielających zestratyfikowany materiał (a). Separacja jest układem interaktywnym składającym się z materiału (składnika), urządzenia i otoczenia (b)

Gdy siła separująca nie jest aktywna w układzie, separacja jest tylko separacją potencjalną, podczas gdy separacja rzeczywista występuje wtedy, gdy w układzie działają zarówno siły rozdzielające, jak i porządkujące. Mając rzeczywistą lub wymaganą nadawę możliwe jest przeprowadzenie separacji wirtualnej, zakładając odpowiednie wartości cech składników oraz jakość i ilość produktów separacji.

Czasami zarówno siły porządkujące, jak i rozdzielające działają w układzie i powodują one separację, gdyż powstające produkty różnią się między sobą jakością, jednakże do analizy procesu bierze się pod uwagę tylko ilość produktów. Jest to uproszczony, lecz czasami wystarczający, sposób opisu separacji jako rozdziału nadawy na produkty, bez uwzględniania selektywności procesu.

3.2. Składniki układu separacji

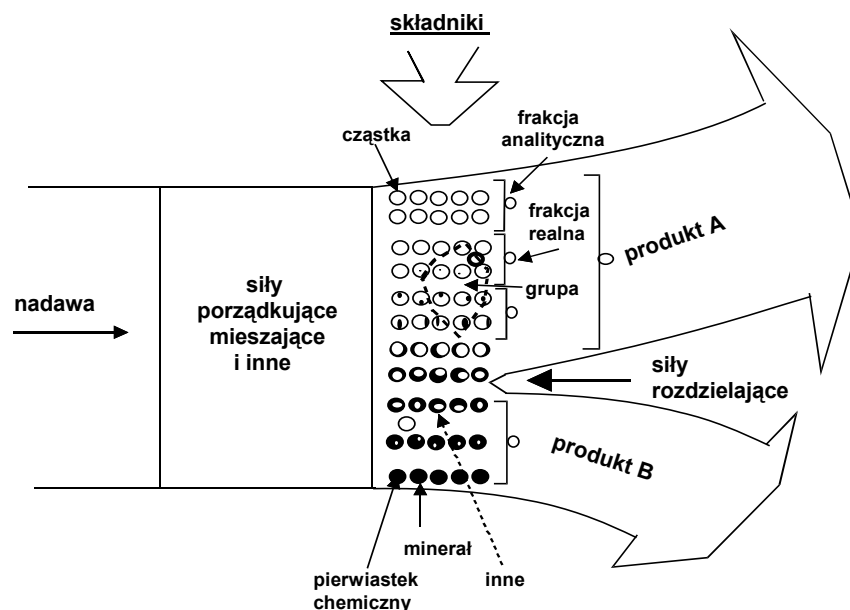
Ważnym etapem opisu i analizy separacji jest zdefiniowanie składników układu. Składnikiem może być pierwiastek chemiczny, minerał, związek chemiczny, frakcja (rzeczywista, analityczna), produkt, grupa ziarn, klasa itp. Na rysunku III.5 pokazano, w sposób graficzny, definicje możliwych składników układu separacji.

Z punktu widzenia separacji można wyróżnić:



Rys. III.5. Możliwe składniki układu separacji
(każdy niższy w hierarchii składnik jest podskładnikiem)

Składniki układu separacji tworzą strukturę. Nadawa (składnik początkowy) (rys. III.5) jest dzielona na produkty (frakcje rzeczywiste). Produkty mogą być dalej dzielone, na przykład laboratoryjnie, na frakcje analityczne. Frakcje analityczne można dalej traktować jako zbiór ziaren składający się ze składników właściwych, takich jak minerały. W minerałach można wyróżnić dalsze podskładniki, aż dojdzie się do składników elementarnych, czyli pierwiastków chemicznych.



Rys. III.6. Możliwe składniki nadawy i produktów separacji

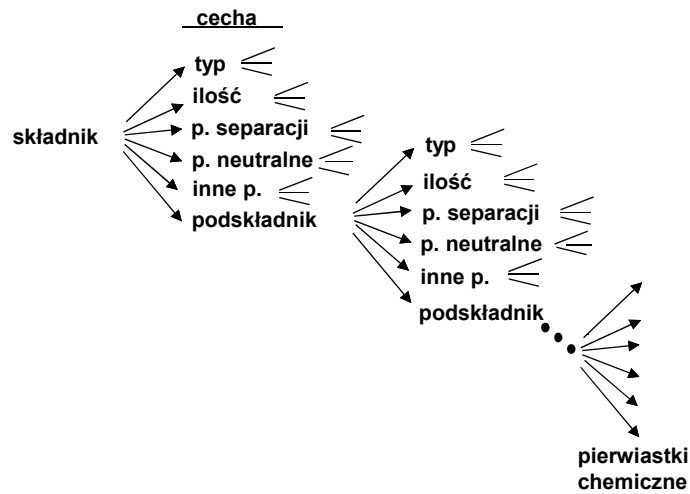
Możliwe składniki nadawy i produktów separacji, w formie graficznej, pokazano na rys. III.6.

3.3. Cechy składników

Składniki mają różne cechy (objętościowe i międzyfazowe), w tym masę, rozmiar, gęstość, hydrofobowość, podatność magnetyczną, nazwę, temperaturę itp. Cechy te można pogrupować na różne rodziny, takie jak typ, ilość, jakość, parametr wykorzystywany do separacji (cecha główna separacji i cechy od niej zależne), a także cechy neutralne dla separacji. Cechy składników i podskładników tworzą strukturę fraktalną pokazaną na rys. III.7.

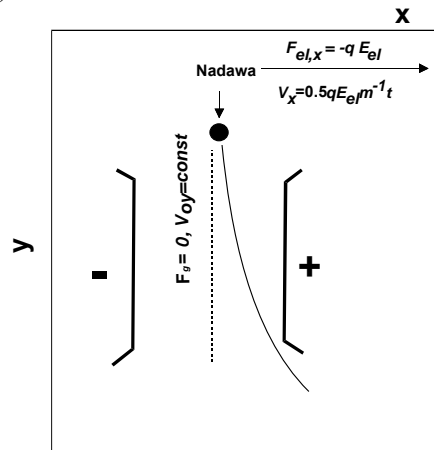
Informacja o typie składnika mówi o jego tożsamości. Może to być na przykład nazwa. Ilość charakteryzuje zawartość w rozpatrywanym układzie składnika (masa, ciężar, objętość, liczność, itp.). Jakość składnika jest determinowana ilością podskładnika w składniku.

Główna cecha (parametr) separacji bezpośrednio wpływa na wyniki separacji i jest charakteryzowana np. za pomocą jej wartości. Może to być gęstość dla separacji grawitacyjnej czy też hydrofobowość dla flotacji. Niektóre parametry nie wpływają na wyniki separacji i mogą być nazwane parametrami neutralnymi.

Rys. III.7. Fraktalna struktura cech składników układu separacji (p oznacza parametry)

3.4. Stratyfikacja

Składnik lub składniki nadawy, dzięki odpowiedniej cesze charakteryzowanej stałą materiałową, oddziałują z polami wytwarzanymi przez separator, co powoduje powstanie sił, które nadają cząstkom specyficzny tor ruchu (rys. III.8). Jeżeli cząstki różnią się wartościami cechy, ich tor ruchu jest zróżnicowany, co prowadzi do stratyfikacji cząstek (rys. III.9).



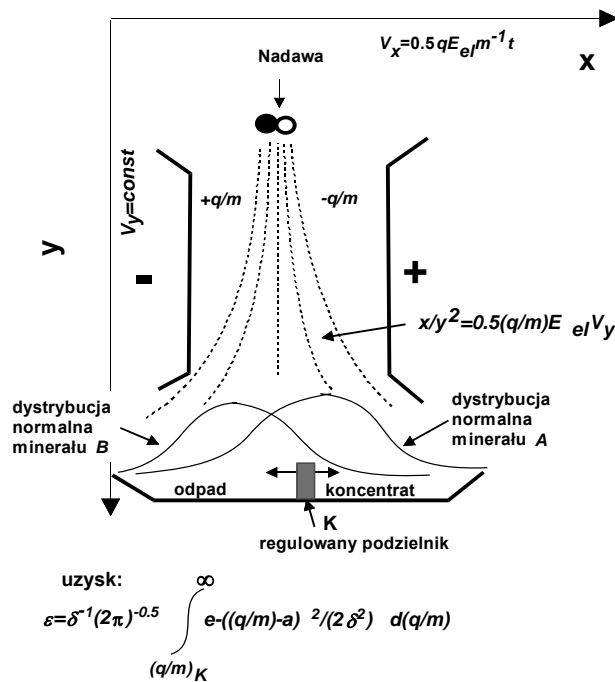
Rys. III.8. Przykładowy tor lotu cząstek jako wynik działania sił na cząstkę. Przypadek cząstki w polu elektrycznym rozważany przez Urvantseva (2006)

Omówimy przykład stratyfikacji ziarn, która wynika ze zróżnicowania wielkości ładunku elektrycznego (przypadającego na jednostkę masy q/m), zarówno dla cząstek A, jak i cząstek B. W rozważaniach przyjęto, że dystrybucja wielkości ładunku elektrycznego spełniała warunek rozkładu normalnego:

$$f_i\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{1}{\delta_i \sqrt{2\pi}} \exp - \frac{\left(\frac{q}{m} - a_i\right)^2}{2\delta_i^2} \quad (\text{III.16})$$

gdzie:

- f_i – funkcja gęstości prawdopodobieństwa zmiennej q/m ,
- δ_i^2 – wariancja dla danej krzywej dystrybucji dla cząstek A,
- a_i – średnia wartość (spodziewana wartość q/m),
- q – ładunek powierzchniowy,
- m – masa cząstki.



Rys. III.9. Separacja prowadząca do powstawania produktów. Trajektoria cząstek i ich porządkowanie oraz stratyfikacja, a także rozdział na produkty, dzięki działaniu siły rozdzielającej (podzielnik mechaniczny K)

3.5. Rozdział na produkty

Cząstki, które uległy stratyfikacji można poddać separacji poprzez ustawienie mechanicznej przegrody na drodze opadających stratyfikowanych ziarn (rys. III.9). Położenie podzielnika mechanicznego decyduje o liczbie produktów oraz ich ilości i jakości. W rozważanym przypadku (Urvantsev, 2000) uzysk składnika A i B w koncentracji C, dla danej pozycji podzielnika mechanicznego K , dla składnika A wynosi:

$$\varepsilon_{A,C} = \frac{1}{\delta_A \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{q}{m}-a_A\right)^2}{2\delta_A^2}} d\left(\frac{q}{m}\right) \quad (\text{III.17})$$

a dla składnika B wynosi:

$$\varepsilon_{B,C} = \frac{1}{\delta_B \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{q}{m}-a_B\right)^2}{2\delta_B^2}} d\left(\frac{q}{m}\right) \quad (\text{III.18})$$

Położenie (x, y) podzielnika mechanicznego K określa równanie:

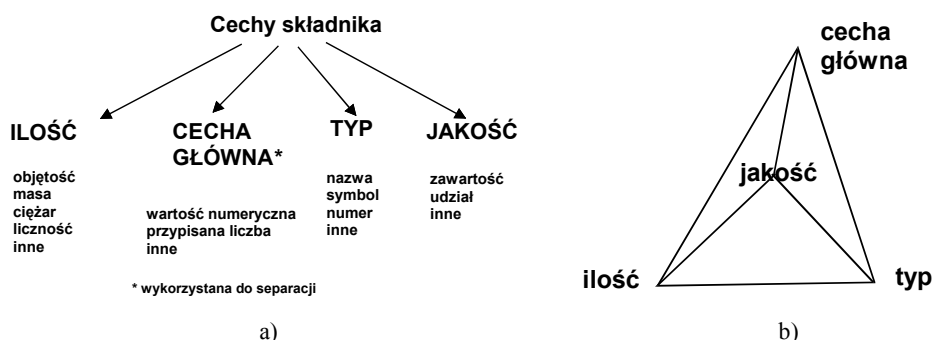
$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{m}\right)_K \frac{y^2}{V_y^2} E_{el} \quad (\text{III.19})$$

Mając obliczone lub zmierzone podstawowe dane dotyczące wyników separacji (w tym przypadku uzyski), można wyznaczyć inne parametry separacji (wychód, zwartości itd.) i użyć ich do analizy, oceny i porównywania wyników separacji. Można to osiągnąć za pomocą bilansów materiałowych, które przedstawia się zwykle w postaci tabel lub wykresów zwanych krzywymi separacji.

3.6. Analiza procesu separacji

Z praktycznych względów wyróżniamy cztery rodziny cech składników układu separacji. Są to typ, ilość, jakość, oraz cecha główna (rys. III.10).

Należy zauważyć, że cecha główna, czyli cecha wykorzystywana do separacji (głównym parametrem separacji) jest oparta na wielu innych właściwościach składnika. Właściwości składnika systemu wpływające na separację można ułożyć w piramidę z cechą główną, odpowiedzialną za separację, położoną na szczycie piramidy. Zagadnienie to będzie omówione nieco szerzej w rozdziale o strukturze parametrów separacji.



Rys. III.10. Cztery podstawowe rodziny cech składnika systemu separacji pokazane w formie opisowej (a) oraz graficznej (b)

Znając cztery podstawowe cechy składnika (typ, ilość, jakość, cecha główna separacji), można utworzyć 6 różnych kombinacji tych cech. Biorąc pod uwagę typ, ilość, jakość oraz wartości cechy głównej separacji, możliwe jest analizowanie wyników separacji na 6 sposobów. Dla łatwiejszego rozróżniania sposobów analizy wyników separacji nadano im odpowiednie symbole podane na rys. III.11.

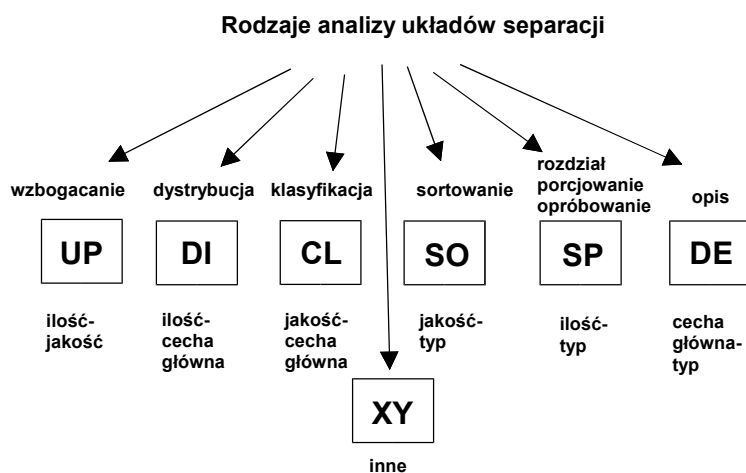


Fig. III.11. Nazwy rodzajów analizy separacji powstałe przez utworzenie par opartych na czterech rodzinach cech separacji (typ, ilość, jakość, cecha główna (parametr wykorzystany do separacji)). Pobieranie próbek i porcjowanie występuje w układach bez działania sił porządkujących

Rozpatrzmy przypadek separacji, w którym początkowy składnik (nadawa), mający stały skład, poddano separacji na dwa produkty dzięki pewnej sile rozdzielającej. Wielkość siły porządkującej była stała. Produkty zawierały różne ilości frakcji (klas) ziarnowych o określonych rozmiarach ziarn. Wyniki separacji zostały scharakteryzowane przez określanie ilości produktów jako wychody oraz ich jakości jako uzysk składników w produkcji. Produktom i składnikom przypisano różne nazwy. Wyniki

takiej separacji można zbilansować i wykreślać graficznie jako wzbogacanie, klasyfikacja, rozdział, sortowanie, dystrybucja oraz opis. Przy wyborze jednego ze sposobów mamy więcej danych niż mogą zmieścić osie wykresu kartezjańskiego. Dlatego pozostałe informacje zwykle zamieszcza się albo w polu rysunku, albo w tabeli towarzyszącej wynikom i zawierającej (nie pokazany w tej pracy) bilans separacji. Każdy wybrany wykres separacji wiąże dwa parametry z dostępnych czterech: typ, ilość, jakość, cecha główna. Pokazano je na rys. III.11.

Wykresy separacji mogą zawierać wyniki separacji w formie tzw. skumulowanej lub nieskumulowanej. Dodatkowo każdy wykres może być w różnorodny sposób modyfikowany, na przykład przez zastosowanie skali logarytmicznej (Kelly i Spottiswood, 1982) lub mnożenie przez różne parametry lub współczynniki (Drzymała 2001b, 2003, 2005; Konopacka i Drzymała, 2002). Opcje te pokazano na rys. III.12.

3.6.1. Analiza separacji jako wzbogacanie

Analiza separacji jako wzbogacanie dokonuje się poprzez rozważenie ilości i jakości powstałych produktów w odniesieniu do nadawy. Podstawowym parametrem określającym wielkość produktu jest jego ilość (wychód) zwykle podany w procentach i oznaczany symbolem γ . Z kolei podstawowym parametrem określającym jakość produktu jest zawartość wybranego podskładnika w rozpatrywanym w składniku głównym, czyli produkcie. Jakość produktu określa się zwykle procentowo i stosuje się symbol λ w formie nieskumulowanej lub jako β w formie kumulowanej ważonej. Podstawą analizy separacji jako wzbogacanie jest wychód i zawartość obliczane na podstawie tzw. bilansu separacji. Formą graficzną takiej zależności jest tzw. krzywa Henry'ego (rys. III.13a). Krzywa Henry'ego, mimo że zawiera podstawowe informacje o separacji w aspekcie wzbogacania, nie jest często stosowana, ze względu na skomplikowane linie odniesienia braku i idealnego wzbogacania. Dlatego w użyciu są inne krzywe wzbogacania, których parametry separacji są tworzone jako różne kombinacje wychodu γ , zawartość rozpatrywanych składników w produkcie λ oraz zawartości rozpatrywanego składnika w nadawie α . Pozwala to wygenerować nieskończoną liczbę parametrów separacji, a zatem i nieskończoną liczbę krzywych wzbogacania.

Jeżeli w wyniku separacji powstaje wiele produktów, to dane o nich można nanieść na jeden wykres krzywej wzbogacania w formie skumulowanej lub nieskumulowanej. Na rysunkach III.13a–c pokazano krzywe Henry'ego w formie skumulowanej. Na dalszych rysunkach (III.13d–o') pokazano przykładowe, inne niż wykresy Henry'ego, krzywe wzbogacania. Na szczególną uwagę zasługują tzw. alfa-nieczułe krzywe wzbogacania (na przykład rys. III.13n, r), które mają linie odniesienia braku i idealnego wzbogacania niezależne od zmienności jakości nadawy α .

Odnosniki literaturowe dotyczące krzywych oraz symbole użytych parametrów można znaleźć w pracach wskazanych przy ich opisie, a także w atlasach krzywych wzbogacania (Drzymała, 2006; 2007; 2008) oraz na stronie www.ig.pwr.wroc.pl/~minproc.

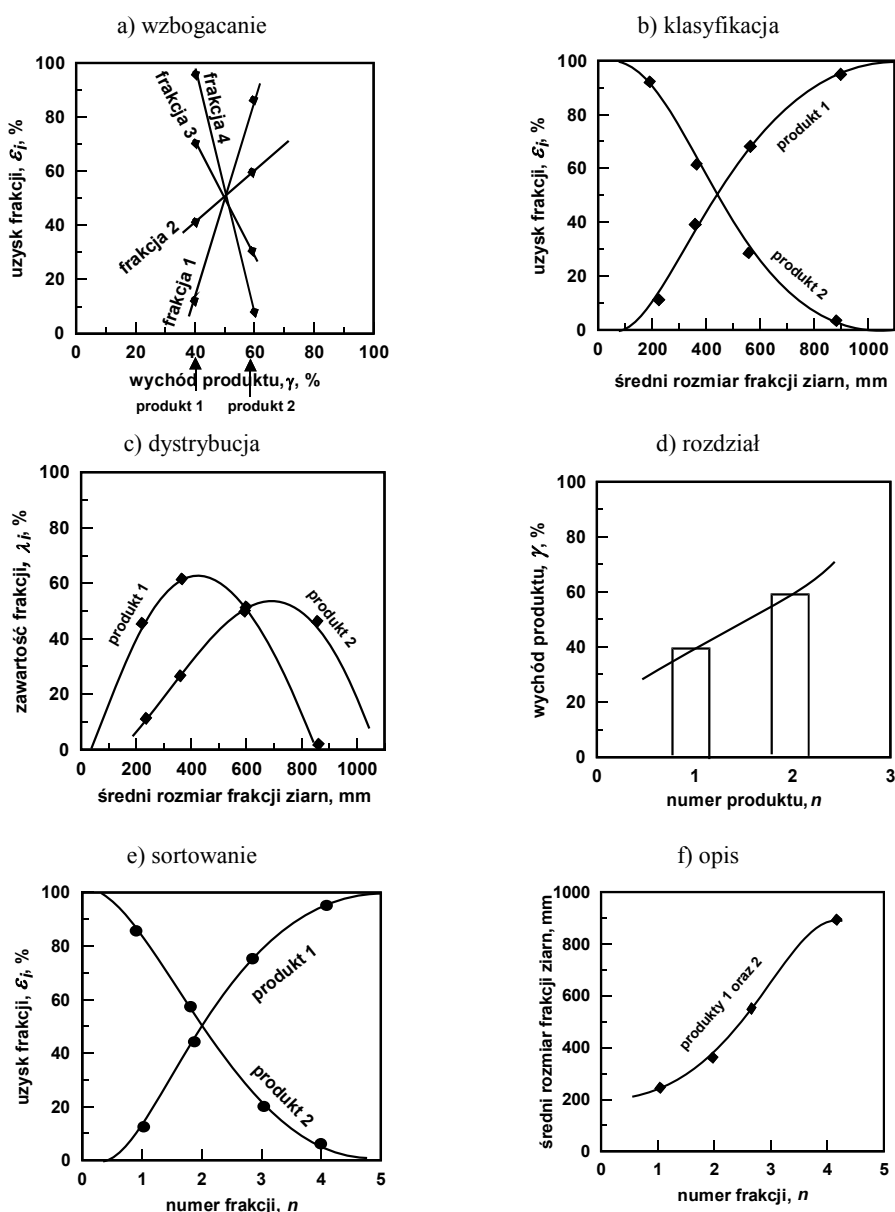
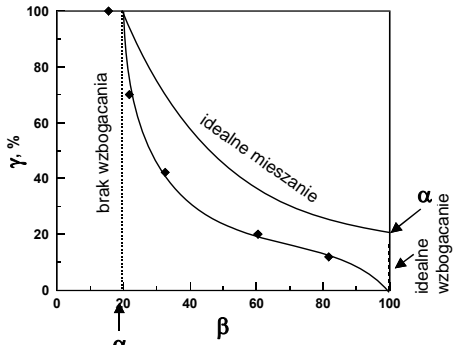


Fig. III.12. Różne sposoby, które mogą być użyte do analizy wyników separacji (formy nieskumulowane): a) wzbogacenie (ilość–jakość), b) klasyfikacja (jakość–cecha główna), c) dystrybucja (ilość–cecha główna), d) rozdział (ilość–typ), e) sortowanie (jakość–typ), f) opis (cecha główna–typ). Separacja dwuproduktowa, w której rozpatrywanym składnikiem jest frakcja ziarnowa (rozpatrywano cztery funkcje), a cechą główną wykorzystaną do separacji jest rozmiar ziarn (w mm).

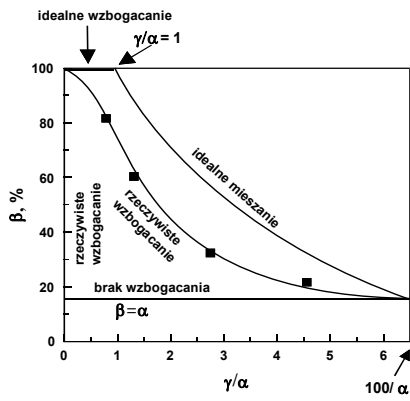
Do sporządzenia rysunków użyto hipotetycznych wartości

krzywa Henry'ego
(Henry, 1905; Reinhardt, 1911)



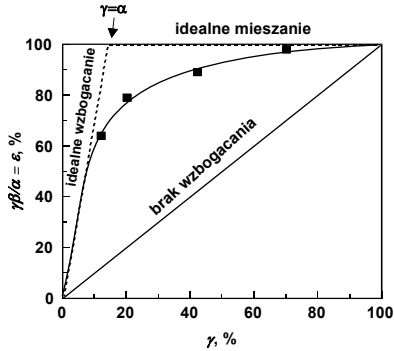
a)

krzywa Henry'ego III



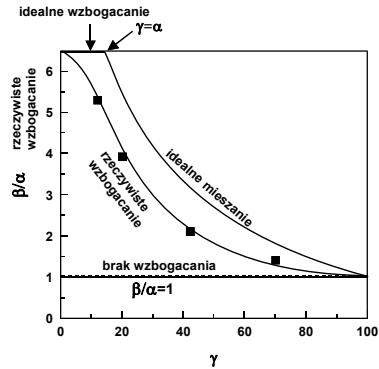
c)

krzywa Mayera II (Stępiński, 1952, 1964, 1965,
Nixon i Moir, 1956/7)



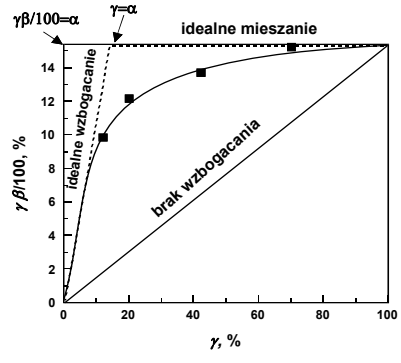
e)

krzywa Henry'ego II
(Holland-Batt, 1985)



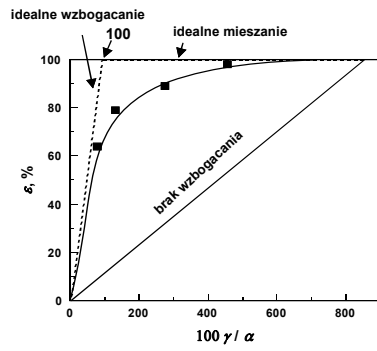
b)

krzywa Mayera I (oryginalna krzywa)
(Mayer, 1950, 1951, 1952a, 1952b; Stępiński,
1952, 1964, 1965; Tarjan 1981)



d)

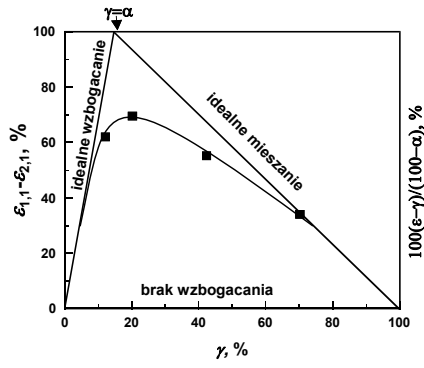
krzywa Mayera III (krzywa Della)
(Dell, 1953, 1961, 1969, 1972)



f)

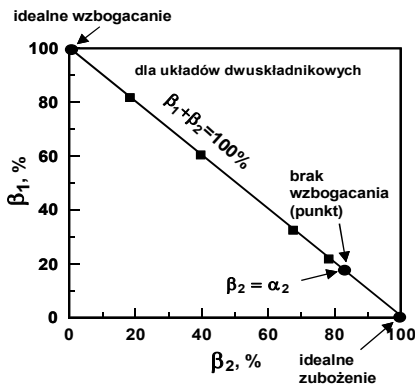
Rys. III.13

krzywa Hollanda-Batta
(z parametrem Hancocka) Holland-Batt, 1985)



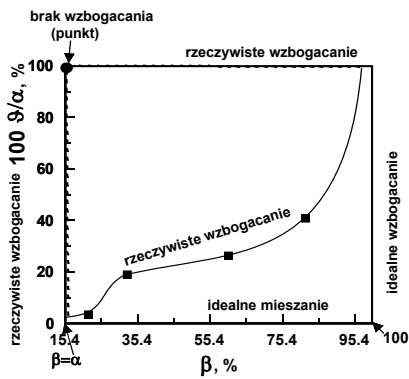
g)

krzywa beta-beta
(Hall, 1971)



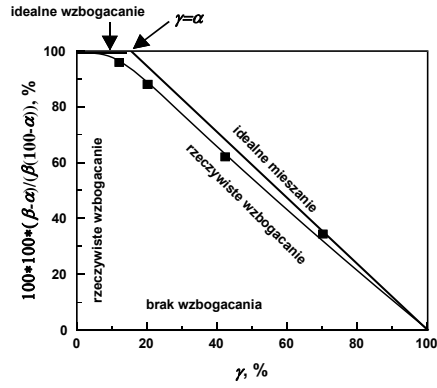
i)

krzywa Stępińskiego II



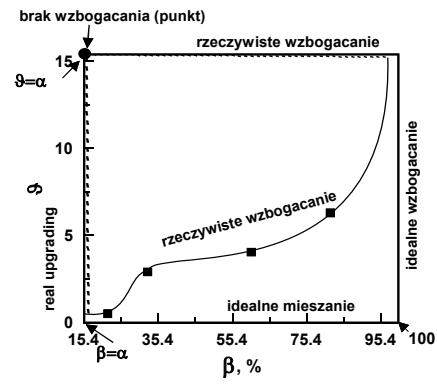
k)

krzywa Hollanda-Batta (β)
(Holland-Batt, 1985)



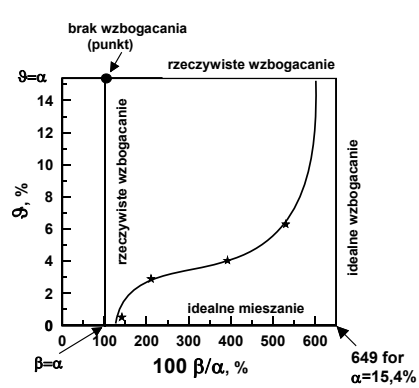
h)

krzywa Stępińskiego I
(Stępiński, 1955, 1958; Pudło, 1957)



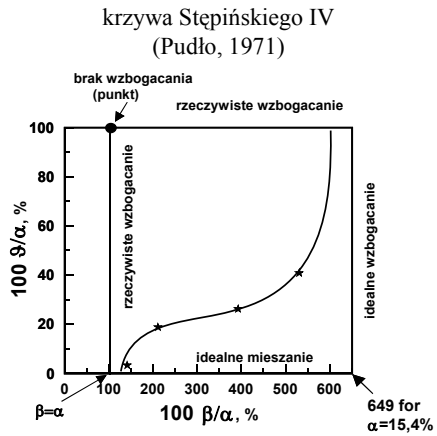
j)

krzywa Stępińskiego III

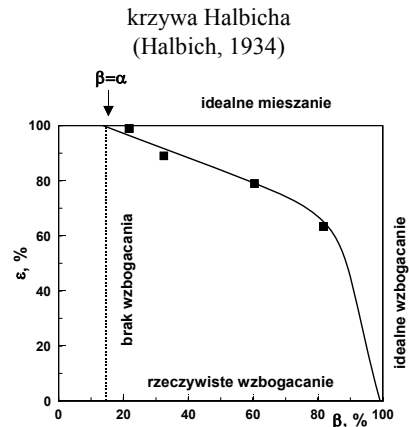


l)

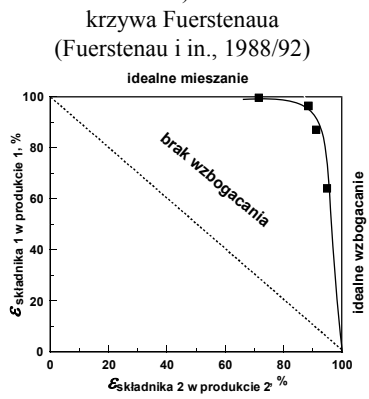
Rys. III.13



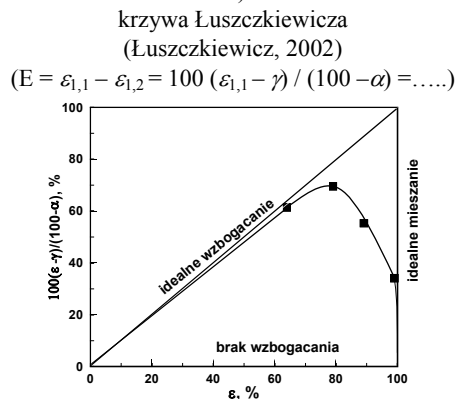
l)



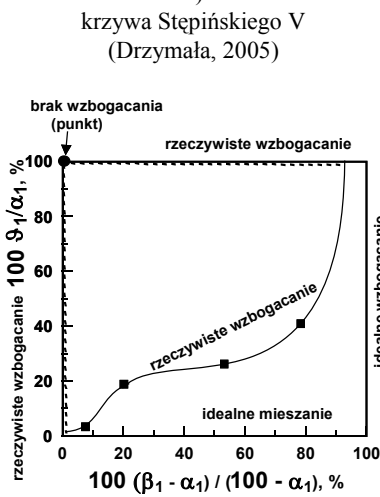
m)



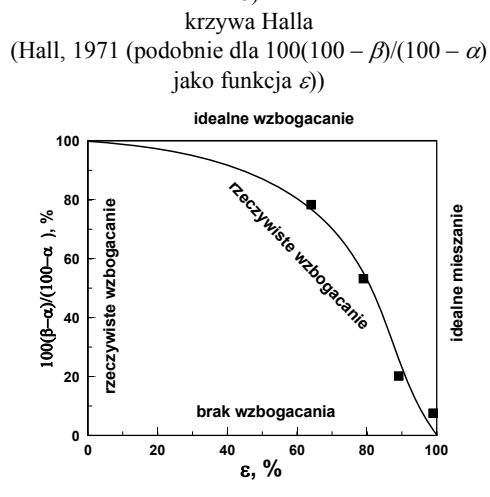
n)



o)

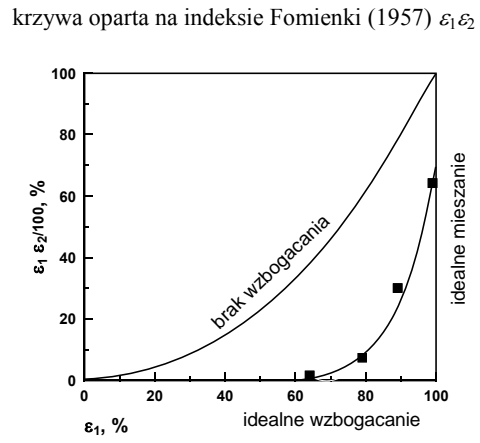
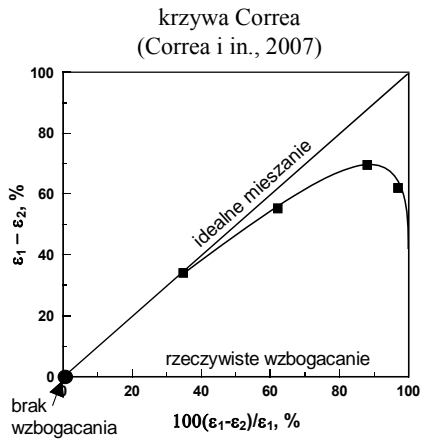


p)



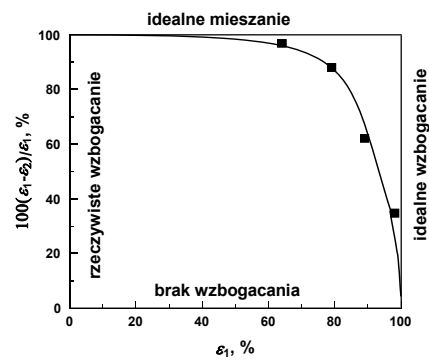
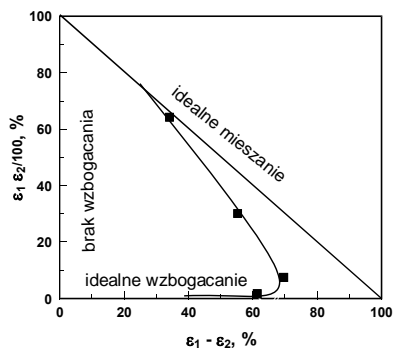
r)

Rys. III.13



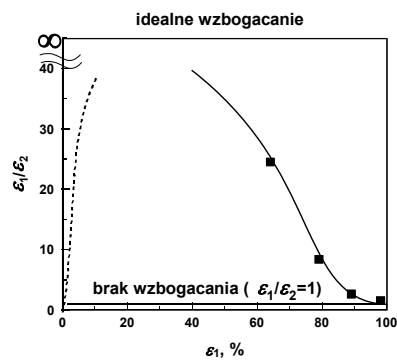
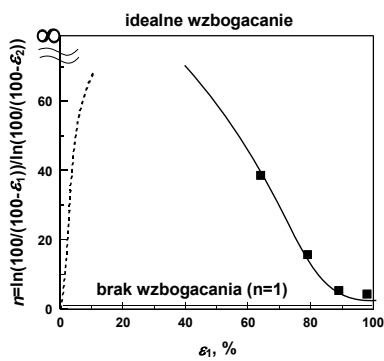
s)
krzywa oparta na indeksie Fomienki (1957) $\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$
i Hancocka $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$

t)
krzywa Correa, 2007



u)
krzywa Biełogłazowa I
oparta na indeksie n (Biełogłazov, 1947; Petrova
i Boteva, 2006)

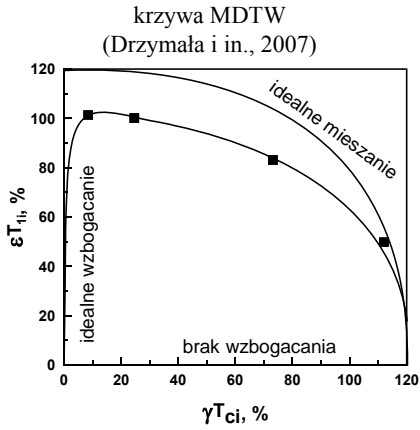
v)
krzywa Biełogłazowa II
oparta na indeksie $\varepsilon_1 / \varepsilon_2$ (Ulewicz i in., 2001)



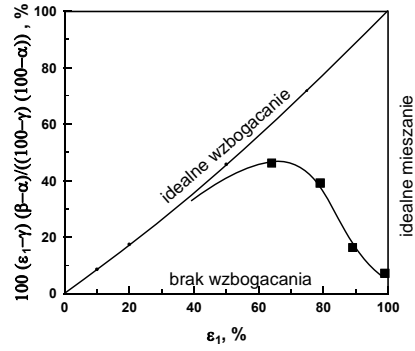
w)

x)

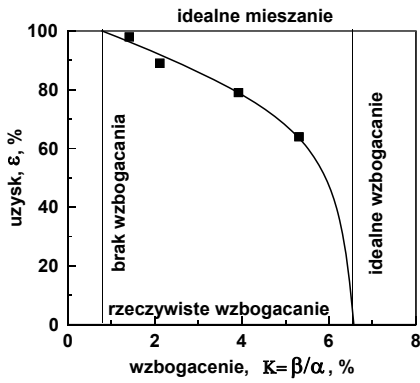
Rys. III.13



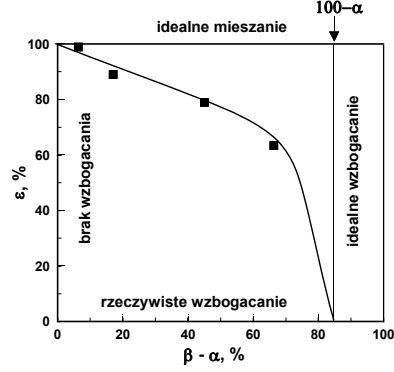
krzywa oparta na indeksie Hu Wei bai (1975),
patrz także Li Jierong (1982)



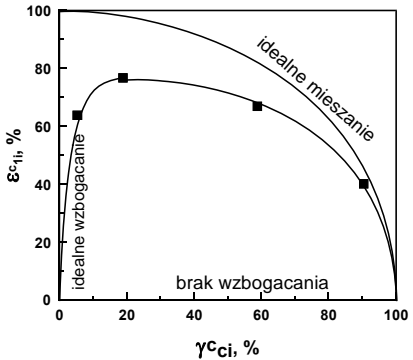
y)
krzywa Halbicha II
krzywa uzysk = f (stopień wzbogacania)
($\epsilon = f(\beta/\alpha)$), (Vera i in., 1999)



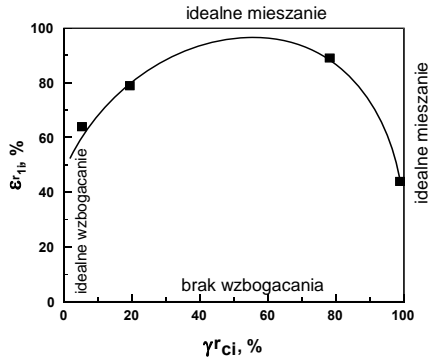
z)
krzywa Halbicha III
(Wieniewski, 1988; 1990; Jawien i Jasiewicz, 1995)
($100\% - \epsilon = f(\beta - \alpha)$ lub $\epsilon = f(\beta - \alpha)$)



a')
krzywa MDTWc
(Drzymała i in., 2007)

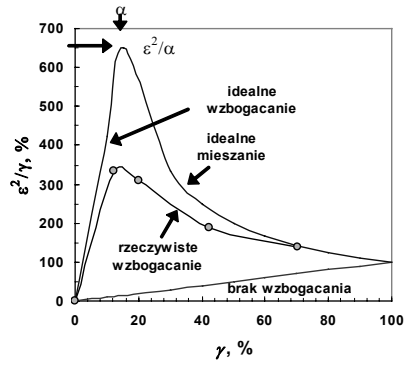


b')
krzywa MDTWr
(Drzymała i in., 2007)



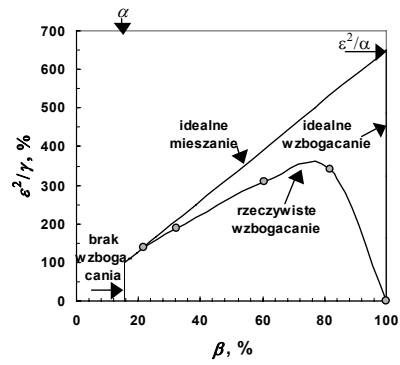
Rys. III.13

krzywa Mierzickiego γ
(Mierzicki, 2003*)

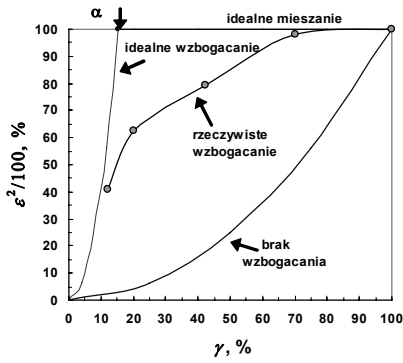


e')

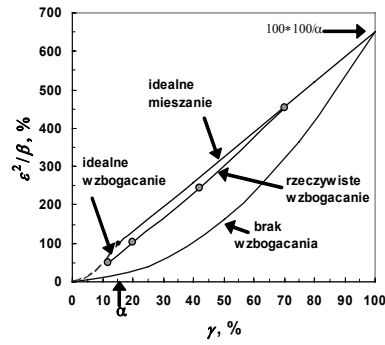
krzywa Mierzickiego β
(Mierzicki, 2003*)



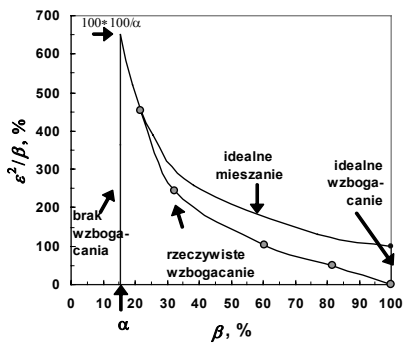
f')



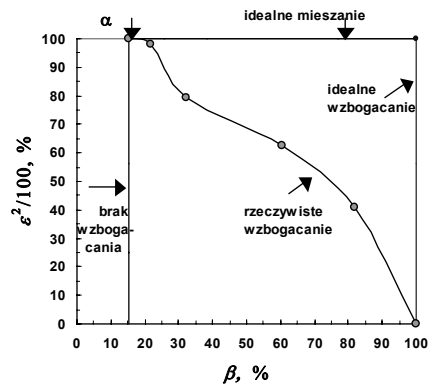
g')



h')



i')

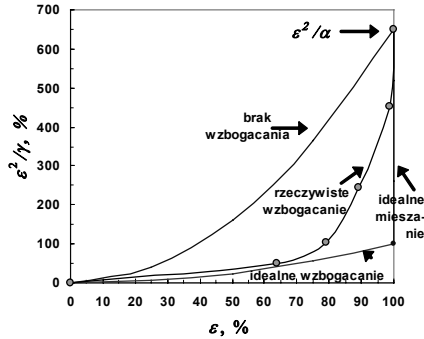


j')

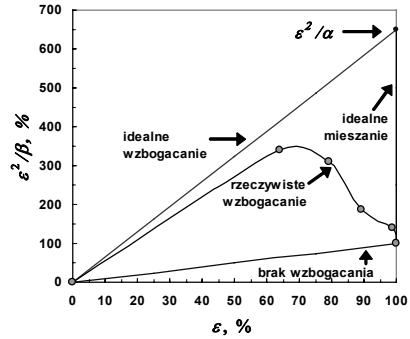
Rys. III.13

* Mierzicki (2003) rozważał także krzywe:

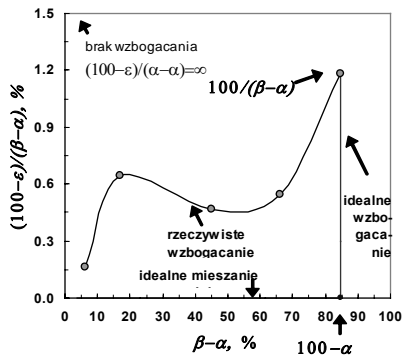
$$\gamma^2 \beta^3 = f(\gamma), \gamma \beta^2 = f(\gamma), \gamma \beta^2 / \alpha^2 = f(\gamma), \frac{\alpha^3}{\gamma^2 \beta^2} = f(\gamma), \frac{\alpha^3}{\gamma^2 \beta^2} = f(\beta), \gamma^2 \beta^3 = f(\beta), \text{ oraz } \gamma \beta^2 = f(\beta).$$



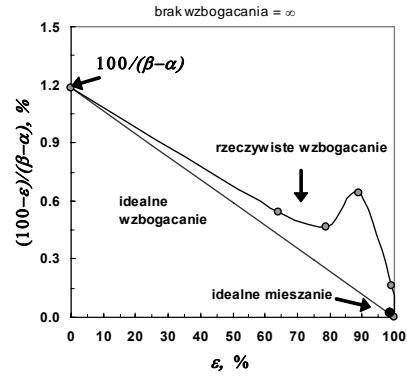
k')
krzywa Madeja
(Madej, 1978)



l')

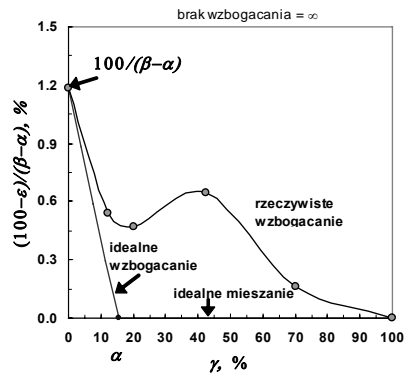


l')

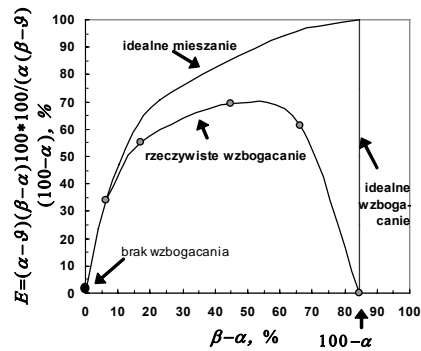


m')

krzywa Hancocka-Madeja
(Madej, 1978)



n')

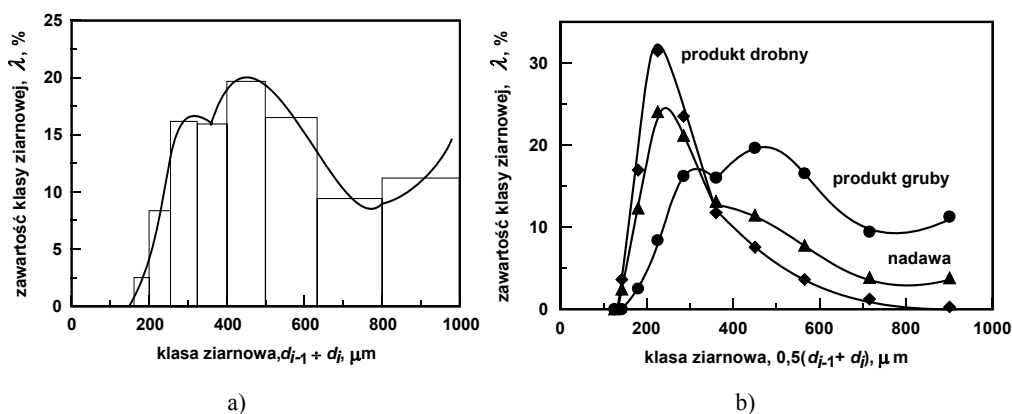


o')

Rys. III.13. Wybrane krzywe wzbogacania, które są lub mogą być stosowane w przeróbce kopalnin. Dane dotyczące cytowanej literatury można znaleźć w *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology* (Drzymała, 2006, 2007, 2008) oraz www.ig.pwr.wroc.pl/minproc

3.6.2. Analiza separacji jako klasyfikacja

Rezultaty separacji można także analizować pod kątem jakości produktu i wartości cechy, zwykle głównej, składnika lub składników obecnych w produkcie. Takie podejście można nazwać klasyfikacją. Produkty separacji i nadawy poddaje się badaniom pod kątem zawartości jakiegoś składnika. Zwykle tym składnikiem jest frakcja lub szereg frakcji. Najprostszą i podstawową krzywą separacji jest tzw. krzywa częstości, czyli $\lambda = f(c)$. Nazywana jest ona także histogramem. Pokazano ją na rys. III.14a. Na histogramie każda frakcja ma średnią wartość cechy wynoszącą $0,5(c_{i-1} + c_i)$, gdzie $i = 1$ oznacza pierwszą frakcję. Symbole c_{i-1} oraz c_i oznaczają granice frakcji. Gdy rozpatrywaną cechą jest rozmiar ziarna, wtedy zamiast symbolu c stosuje się zwykle symbol d .



Rys. III.14. Krzywe częstości: a) graficzna konstrukcja krzywej częstości (histogramu),
b) krzywe częstości (mogą być użyte do analizy separacji jako klasyfikacja).
Słupki histogramów nie zostały zaznaczone

Dla poprawnej analizy separacji jako klasyfikacji, gdy rozpatruje się frakcje, na rysunek należy nanieść albo histogramy dla nadawy i jednego z dwóch produktów, albo histogramy dwóch produktów separacji (rys. III.14b).

Analiza separacji jako klasyfikacja za pomocą krzywych częstości jest dość trudna, dlatego nie jest chętnie stosowana w praktyce.

Drugi rodzaj krzywej klasyfikacji oparty jest na krzywych dystrybucji, które są zmodyfikowanymi (kumulowanymi) krzywymi częstości (rys. III.15).

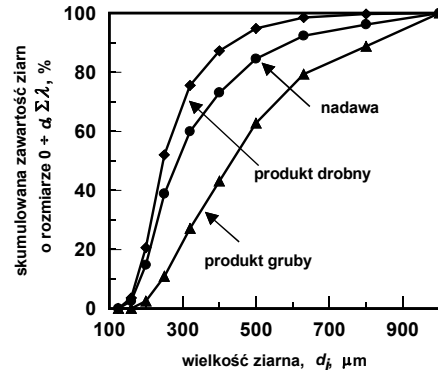
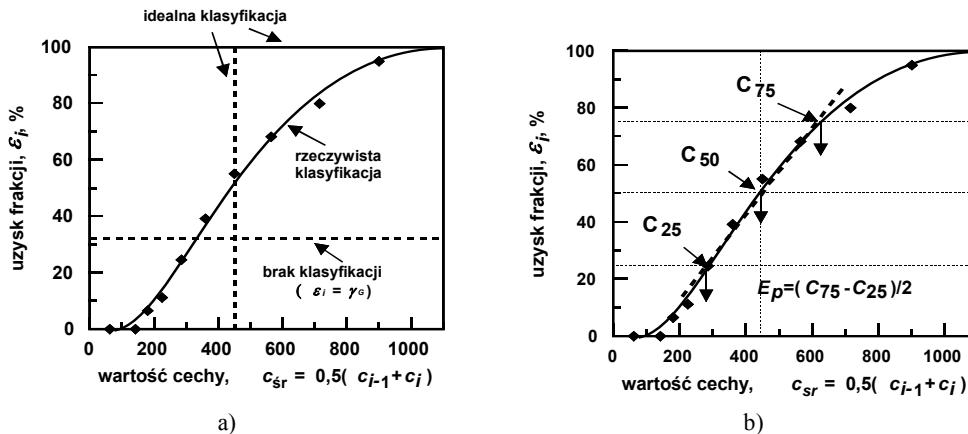


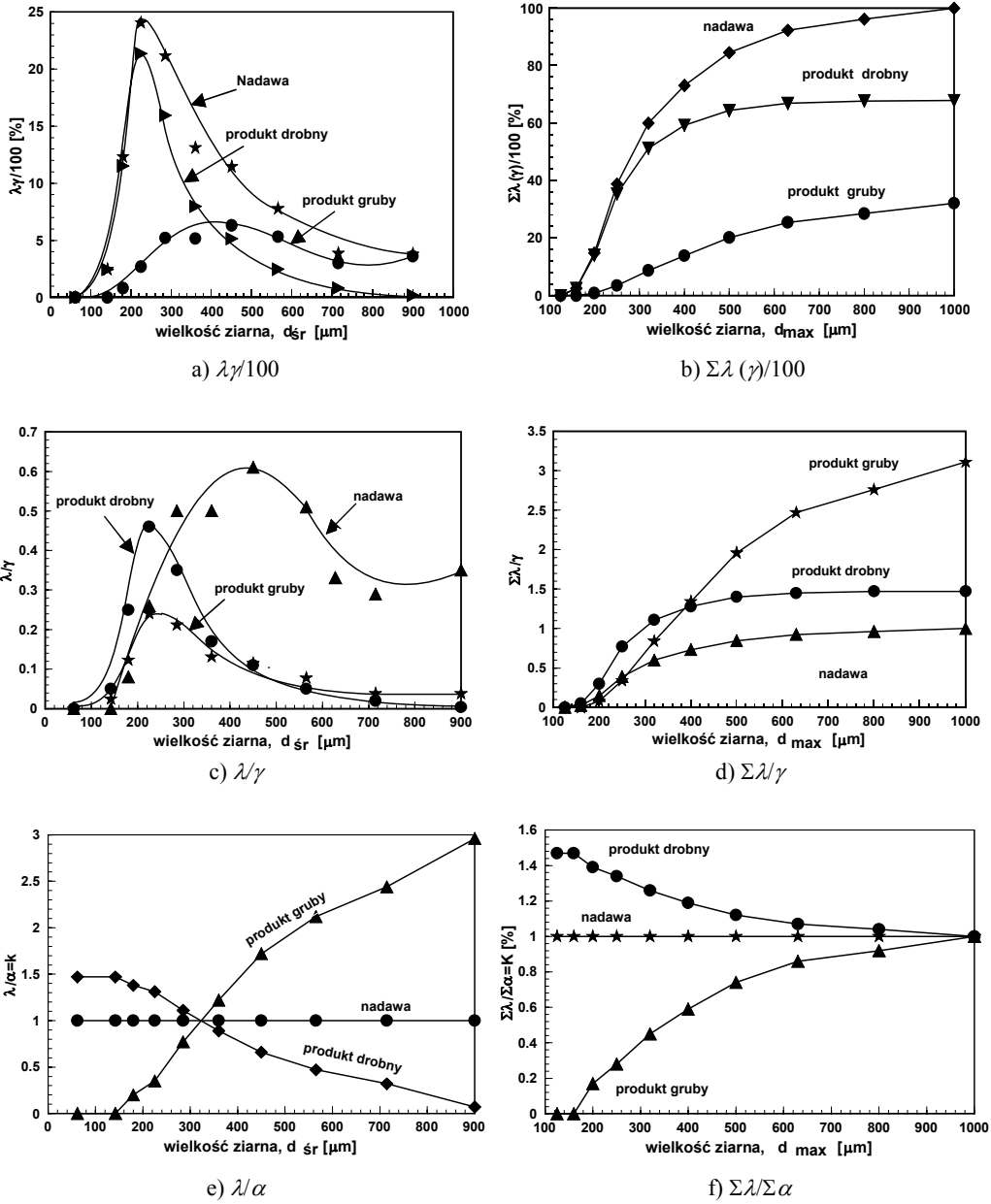
Fig. III.15. Krzywa rozkładu
(krzywa skumulowana)

Krzywe częstości i dystrybucji, chociaż pokazują pełny obraz separacji, nie są chętnie stosowane do analizy wyników separacji, gdyż wymagają wykreślenia wielu krzywych jednocześnie. Dlatego chętniej stosuje się krzywe klasyfikacji generowane według podstawowych parametrów separacji, tj. ilości produktu (wyochodu γ) oraz jego jakości (zawartości λ), a także jakości nadawy α . Wśród nich najczęściej stosowaną jest tzw. krzywa rozdziału, reprezentująca zależność uzysku składnika (frakcji) od średniej wartości frakcji. Zwykle jest ona stosowana w postaci niekumulowanej (rys. III.16). Jej zaletą jest to, że nie wymaga rysowania na wykresie krzywych dla obu produktów separacji, gdyż obie krzywe są dla siebie lustrzanym odbiciem. Krzywą rozdziału z reguły charakteryzuje się przez podanie jej punktu charakterystycznego zwanego c_{50} (d_{50}), a także jej nachylenia lub tzw. rozproszenia prawdopodobnego E_p (rys. III.16b).

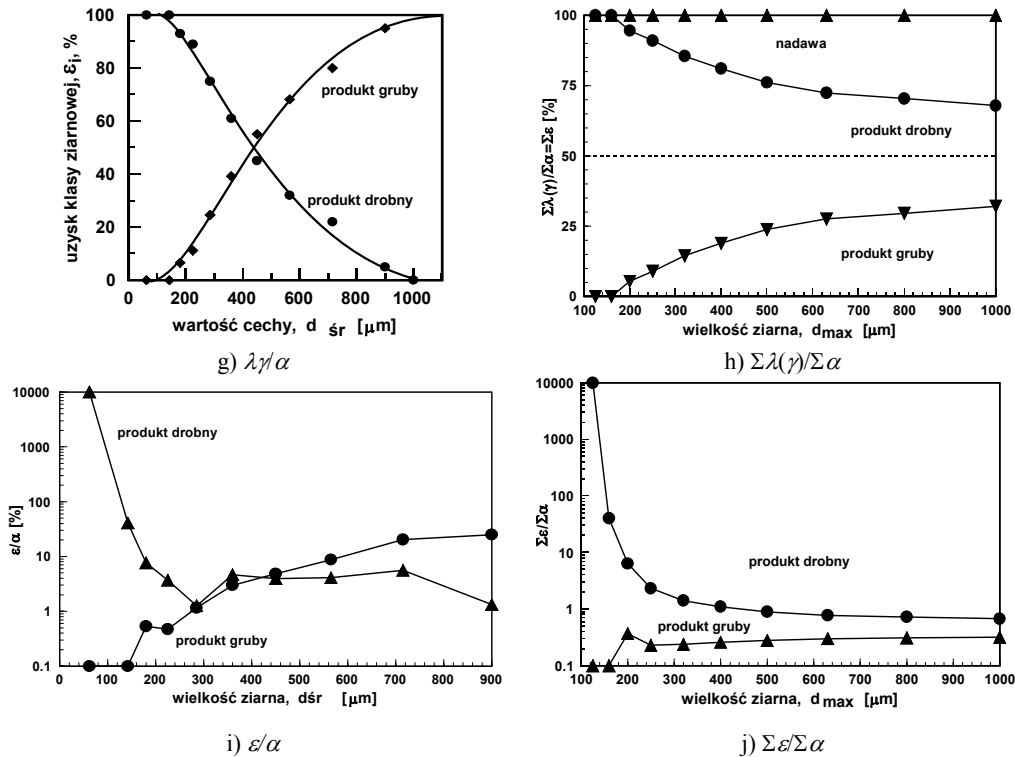


Rys. III.16. Krzywa rozdziału: a) krzywa wraz liniami odniesienia,
b) charakterystyczne dane krzywej

Liczba możliwych krzywych klasyfikacji jest nieskończona. Niektóre z nich zaprezentowano na rys. III.17.



Rys. III.17



Rys. III.17. Wybrane krzywe klasyfikacji generowane według podstawowych parametrów separacji.
Przykładowa formuła generowania: parametr klasyfikacji = $\gamma^a \lambda^b / \alpha^c$ gdzie a, b, c to stałe
(Konopacka i Drzymała, 2002)

Krzywe klasyfikacji mogą być dodatkowo modyfikowane przez stosowanie skali logarymicznych lub tzw. formy zredukowanej. Znane są też tzw. linearyzowane krzywe klasyfikacji, które otrzymuje się przez modyfikowanie osi za pomocą rozmaitych równań matematycznych, tak aby krzywa klasyfikacji stała się prostą (Sztaba, 1993; Malewski, 1981; Laskowski i in., 1977); Kelly i Spottiswood, 1985).

3.7. Ocena i porównywanie wyników separacji

Mając analizę separacji w postaci bilansu materiałowego lub krzywych separacji, można przystąpić do oceny i porównywania wyników separacji. Nie jest to jednak zadanie łatwe, gdyż wymaga ono wzięcia pod uwagę więcej niż jednego parametru. Ocenic separację można też przez porównanie przebiegu rzeczywistej krzywej separacji (wzbożacania, klasyfikacji itd.) z liniami odniesienia danej krzywej. Wtedy wynik oceny podaje się słownie, mówiąc, że jest to na przykład separacja dobra, średnia, czy też zła.

Porównanie różnych wyników separacji nawet przy stałej jakości nadawy jest bardziej złożone, gdyż wymaga to porównania dwóch parametrów separacji jednocześnie. Stąd do porównywania wyników separacji najwygodniej jest stosować krzywe separacji, a nie pojedyncze wskaźniki. Wtedy porównania dokonuje się przy ustalonym jednym z parametrów. Wyniki separacji są tym lepsze, im przy stałym jednym parametrze wartość tego drugiego parametru jest większa. Porównanie różnych wyników separacji przy zmiennej jakości nadawy jest jeszcze bardziej złożone i wymaga użycia wspomnianych już α -nieczułych krzywych separacji, które w charakterystyczny dla siebie sposób zmienność tę biorą pod uwagę. Jednakże wyniki porównania mogą zależeć od zastosowanej α -nieczułych krzywej separacji.

3.8. Piramidowa struktura cechy głównej wykorzystywanej do separacji

W procesie separacji wykorzystuje się odpowiednią stałą materiałową (cechę główną) składnika zawiesiny, która w obecności pola lub pól, czasu i przestrzeni separatora zapewnia stratyfikację ziarn, które to ziarna następnie są w separatorze dzielone na produkty. Określenia cechy głównej można dokonać intuicyjnie lub przez szczegółowe rozpatrzenie układu separacji z uwzględnieniem podstawowych zależności w nich obowiązujących.

W tabeli III.2 podano przykładowy algorytm postępowania dla separacji ziarn w polu elektrycznym. Z bilansu sił i równań opisujących te siły otrzymuje się wyrażenie na trajektorię poruszania się cząstki, które wskazuje na cechę materiałową wykorzystywaną do separacji. W rozpatrywanym w tabeli III.2 przykładzie separacji cechą główną, czyli cechą wykorzystywaną do separacji, jest iloraz ładunku elektrycznego cząstki i jej masy (q/m). Ruch cząstek w separatorze determinuje ich położenie (stratyfikację) oraz uzyski uzależnione od sił separujących regulowanych położeniem np. mechanicznego podzielnika K .

W niektórych układach wyznaczenie stałej materiałowej jako parametru (cechy głównej) separacji jest bardzo trudne. W tabeli III.3 pokazano cechy główne wykorzystywane w podstawowych sposobach rozdziału stosowanych w przeróbce kopalni. Są one najczęściej określane intuicyjnie, a nie na podstawie szczegółowych rozważań dotyczących przebiegu procesu separacji w danym separatorze. Dlatego badania i rozważania pod tym kątem powinny w przyszłości stać się ważnym nurtem badań w przeróbce kopalni.

Cechą główną separacji może być prosta cecha materiałowa, jak np. masa, ale może być nieco bardziej złożona, jak na przykład gęstość ziarna.

Jeszcze bardziej złożoną cechą jest prędkość opadania ziarn w zawiesinie, co wykorzystuje się do klasyfikacji hydraulicznej. W niektórych przypadkach separacja jest tak złożona, że parametr główny procesu nie jest szczegółowo zdefiniowany (np. procesu rozdrabniania).

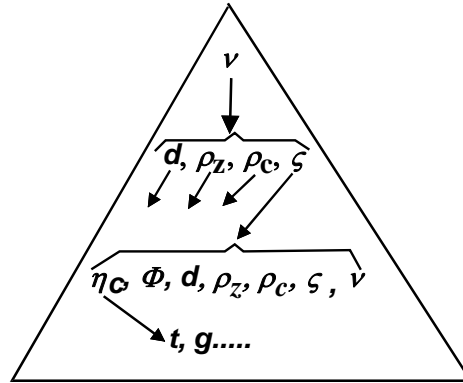
Tabela III.2. Elementy opisu przykładowego procesu separacji. Oznaczenia: F_g – siła grawitacji, F_o – siła oporu, F_{el} – siła elektryczna, E_{el} – pole elektryczne, x – odległość, y – odległość, V – prędkość, V_x – składowa x prędkości V , V_y – składowa y prędkości V , m – masa, q – ładunek elektryczny, t – czas (Brozek i Drzymała, 2008)

Element	Równanie				
Bilans sił i ruch cząstki	$F_{g,y}=F_{o,y}; F_{el,x}$ $(V_y=y/t_y = \text{const}; V_x=at_x=qE_{el}m^{-1}t_x)$				
Warunki separacji	$t_x = t_y = t$				
Równanie porządkowania ziarn (trajektoria)	$x = \frac{1}{2} \frac{q}{m} \frac{y^2}{V_y^2} E_{el}$				
Cecha główna separacji w rozważanym urządzeniu	ładunek elektryczny na jednostkę masy, q/m				
Pola	grawitacyjne, elektromagnetyczne				
Czas i przestrzeń	x, y, t				
Populacja ziarn mających pewną wartość cechy głównej	$f_i\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{1}{\delta_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\frac{q}{m} - a_i\right)^2}{2\delta_i^2}\right)$				
Położenie podzielnika	K				
Uzysk rozpatrywanego składnika (h)	$\varepsilon_{h,c} = \frac{1}{\delta_h \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\left(\frac{q}{m} - a_h\right)^2}{2\delta_h^2}\right] d\left(\frac{q}{m}\right) = 1 - \Phi\left[\frac{\left(\frac{q}{m}\right)_K - a_h}{\delta_h}\right]$				
Uzysk pozostałych składnika lub składników (q)	$\varepsilon_{k,c} = \frac{1}{\delta_k \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\left(\frac{q}{m} - a_k\right)^2}{2\delta_k^2}\right] d\left(\frac{q}{m}\right) = 1 - \Phi\left[\frac{\left(\frac{q}{m}\right)_K - a_k}{\delta_k}\right]$				
Bilans i wykres separacji dla składników $1=h$ i $2=q$ dla danego położenia podzielnika K	Produkt	Wychód $\gamma(\%)$	Zawartość 1 $\beta, \%$	Wzbogacenie β/α	Uzysk 1 $\varepsilon = \gamma\beta/\alpha, \%$
	Koncentrat 1	12,06	81,70	5,305	63,98
	Koncentrat 2	20,14	60,40	3,922	49,01
	Koncentrat 3	42,27	32,44	2,106	89,07
	Koncentrat 4	70,14	21,73	1,411	98,93
	Odpad	29,86	0,52	0,0338	1,01
	Nadawa	100,0	15,40 = α	1	100,0

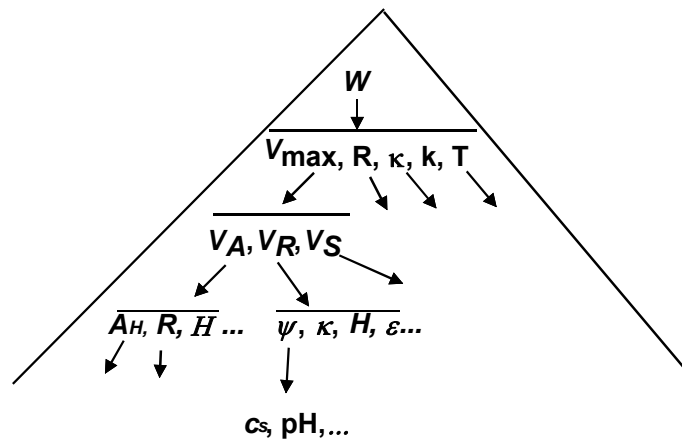
Parametr główny separacji to stała materiałowa najczęściej zależna od innych stałych materiałowych. One z kolei mogą zależeć od jeszcze innych stałych materiałowych, co tworzy piramidę z cechą główną na jej szczycie. W przypadku sedymentacji ziarn pod wpływem pola grawitacyjnego, co jak podano, jest podstawą klasyfikacji hydraulicznej, parametrem głównym procesu jest prędkość opadania ziarn. Jak opisano już w poprzednich rozdziałach, prędkość opadania ziarn zależy od ich gęstości i wielkości, gęstości medium, stałej grawitacji oraz współczynnika oporu. Parametry te stanowią drugi poziom piramidy. Każdy z parametrów drugiej linii piramidy zależy od jeszcze innych parametrów, i tak powstają dalsze poziomy struktury parametrów.

Tabela III.3. Przybliżone cechy główne najważniejszych procesów separacji stosowanych w mineralurgii (Drzymala, 2001)

Produkt technologiczny	Dominujący sposób opisu separacji	Procesy separacji	Główna cecha
ruda	zmieniona nadawa	rozdrabianie	energia powierzchniowa i moduł Younga
	klasyfikacja	przesiewanie (klasyfikacja mechaniczna)	rozmiar ziarn
nadawa	klasyfikacja	klasyfikacja w mediach (hydrauliczna i powietrzna)	prędkość opadania
	wzbogacanie	separacja w cieczach ciężkich	gęstość ziarna
	wzbogacanie	separacja w cienkiej strudze cieczy	stratyfikacja (gęstość, wielkość, tarcie ziarn)
	wzbogacanie	flotacja	hydrofobowość i napięcie powierzchniowe roztworu
	wzbogacanie	flokulacja	adsorpcja
	wzbogacanie	koagulacja	wskaźnik stabilności
	wzbogacanie	aglomeracja olejowa	akwaolejofilność i napięcie powierzchniowe oleju
	wzbogacanie	separacja magnetyczna	podatność magnetyczna
	wzbogacanie	separacja dielektryczna	stała dielektryczna
	wzbogacanie	separacja elektryczna	ładunek elektryczny
koncentrat	wzbogacanie	separacja w prądach wirowych	przewodnictwo elektryczne
	separacja faz	odwadnianie	przepływ wody w kapilarach
	separacja faz	suszenie	lotność cieczy
produkt rynkowy			



Rys. III.18. Piramida parametrów w układach separacji na przykładzie klasyfikacji hydraulicznej i powietrznej, których głównym (podstawowym) parametrem jest prędkość opadania ziarn ν .
Znaczenie symboli parametrów podano w zestawieniu na początku części III

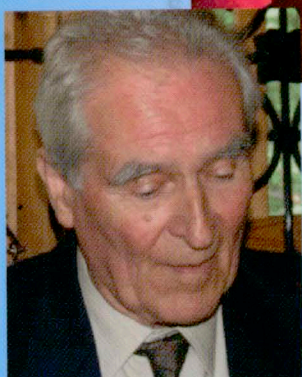


Rys. III.19. Koagulacja i struktura jej parametrów. Współczynnik stabilności W jest zależny od tzw. bariery energetycznej V_{\max} , a ta od energii oddziaływań dyspersyjnych V_A , elektrostatycznych V_R oraz strukturalnych V_S . Z kolei V_A zależy od stałej Hamakera A_H , podczas gdy V_R zależy od potencjału powierzchniowego ψ i oraz grubości elektrycznej warstwy podwójnej κ . V_S zależy od θ (kąta zwilżania). H oznacza odległość między ziarnami, a R promień ziarna itd.

Na rysunkach III.18 i III.19 pokazano piramidę parametrów na przykładzie procesu klasyfikacji i koagulacji. Najogólniejszym dotąd wyprowadzonym parametrem koagulacji jest tzw. współczynnik stabilności. Nie zostało jednak dotąd rozstrzygnięte, czy jest on głównym parametrem separacji.

Literatura

- Barskij L.A., Rubinstein Y.B., 1970, *Cybernetyczne metody w przeróbce kopalni*, Nedra, Moskwa (w j. ros.).
- Bogdanov O.S., 1972, *Podręcznik do przeróbki kopalni*, t. 1, Nedra, Moskwa, 22, (w j. ros.).
- Brożek M., Drzymała J., 2008, *Universal delineation of separation systems and separation results of stratified material*, wysłano do druku do Separation Science and Technology.
- Drzymała J., 2001a, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Drzymała J., 2001b, *Generating upgrading curves used for characterization separation process (Generowanie krzywych wzbogacania stosowanych do charakteryzowania procesów separacji)*, Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society, II, 2(4), 35–40.
- Drzymała J., 2003, *Sorting as a procedure of evaluating and comparing separation results*, Physicochemical Problems of Mineral Processing – Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 37, 19–26.
- Drzymała J., 2005, *Evaluation and comparison of separation performance for varying feed composition and scattered separation results*, Int. J. Miner. Process., 75, 189–196.
- Drzymała J., 2007, *Mineral Processing. Foundations of theory and practice of mineralurgy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (<http://www.dbc.wroc.pl/dlibra/docmetadata/id=2070&from=&dirids=1>)
- Drzymała J., 2006, *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 19–29, (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).
- Drzymała J., 2007, *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology (Part II)*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 27–35 (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).
- Drzymała J., 2008, *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology (Part III)*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42, 75–84, (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).
- Israelachvili J., 1985, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982, *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York.
- Koch R., Noworyta A., 1992, *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, PWN, Warszawa.
- Konopacka Ż., Drzymała J., 2002, *Generowanie krzywych klasyfikacji stosowanych do opisu procesów separacji*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 96, Konferencje nr 32, 25–43.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989, *Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., Malewski J., 1977, *Przeróbka kopalni*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Malewski J., 1981, *Przeróbka kopalni. Zasady rozdrabiania i klasyfikacji*, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Urvantsev A.I., 2000, *On efficiency of electrical separation with triboelectric charging of particles*. Obogashcheniye Rud, Special issue: 31.
- Wills B., 1985, *Mineral Processing Technology*, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford.



Publikacja *Fizykochemiczna charakterystyka układów rozdrobnionych w mineralurgii i biologii* jest przeznaczona dla Czytelników interesujących się materią i jej właściwościami, zwłaszcza w układach złożonych zawierających rozdrobnione składniki. Opracowanie polecane jest także doktorantom i młodym pracownikom nauki, gdyż może stanowić punkt wyjścia do prowadzenia badań.

Profesor Jan Drzymała pracuje na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Doktor Janina Grodzka jest biochemikiem, tytuł doktora uzyskała na Politechnice Poznańskiej. Obecnie pracuje w Centrum Medycznym HCP w Poznaniu. Profesor Andrzej Pomianowski jest emerytowanym pracownikiem Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni
„Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. 071 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISBN 978-83-7493-451-0