

هنگامی که در یک سیستم کلوئیدی هر دو فاز پخش‌شونده و پخش‌کننده به حالت مایع باشند، به آن امولسیون<sup>۱</sup> می‌گویند. مانند کره و مایونز که امولسیون‌های خوراکی‌اند.

سیستم کلوئیدی که دارای ذره‌های جامد معلق در مایع (فاز پخش‌شونده جامد و فاز پخش‌کننده مایع) باشد، مخلوط معلق کلوئیدی یا سوسپانسیون کلوئیدی به‌شمار می‌رود. برای نمونه هنگامی که محلول آبی دارای یون‌های  $Cl^{-}(aq)$  به محلول آبی دارای یون‌های  $Ag^{+}(aq)$  افزوده می‌شود، می‌تواند رسوب  $AgCl$  با بلورهای بسیار ریز پدید آورد. این رسوب، با صافی جدا نمی‌شود و به‌صورت ذره‌های جامد معلق در مایع (سوسپانسیون کلوئیدی) باقی می‌ماند.

یکی دیگر از سیستم‌های کلوئیدی، کف است که در آن حباب‌های گاز (فاز پخش‌شونده) در مایع یا جامدی (فاز پخش‌کننده) پراکنده‌اند. در این سیستم کلوئیدی، قطر حباب‌ها بیش از ۱۰۰۰ نانومتر است؛ ولی فاصله میان حباب‌ها کمتر از ۱۰۰۰۰ نانومتر است.

کف صابون و کفی که در ساحل دریا تشکیل می‌شود، سیستم‌های کلوئیدی گاز در مایع هستند؛ در حالی که سنگ‌پا، کف جامدی است که در آن حباب‌های هوا در سنگی که پیش از این آتشفشانی بوده، معلق‌اند. دیگر کف جامد، یونولیت است که امروزه انواع آن، کاربردهای فراوانی یافته‌اند.

در نوع دیگری از دسته‌بندی، کلوئیدها در دو دسته جای می‌گیرند. در یکی ذره‌های معلق، مولکول‌های منفردند و به آن، کلوئید تک‌مولکولی می‌گویند و در دیگری ذره‌های معلق از گردهمایی شماری مولکول پدید آمده‌اند و ذره‌های کلوئیدی، توده‌های مولکولی‌اند. برای نمونه ذره‌های کلوئیدی و پراکنده  $AgCl$  و  $Au$  در آب، توده‌های مولکولی‌اند و به همین دلیل سیستم‌های دوفازی هستند در حالی که محلول یک پلیمر مانند پروتئین در آب، دارای ذره‌های کلوئیدی به‌صورت مولکول‌های منفرد است و سیستم یک‌فازی به‌شمار می‌رود. توجه کنید که اندازه بزرگ مولکول‌ها در چنین کلوئیدهایی موجب می‌شود که محلول آبی پروتئین از لحاظ خواصی مانند پراکندگی نور و ته‌نشینی هنگام سانتریفوژ، رفتاری همانند ذره‌های کلوئیدی به‌صورت توده‌های مولکولی داشته باشد. بر همین اساس محلول‌های پلیمری مانند محلول آبی پروتئین، یک سیستم کلوئیدی به‌شمار می‌رود.

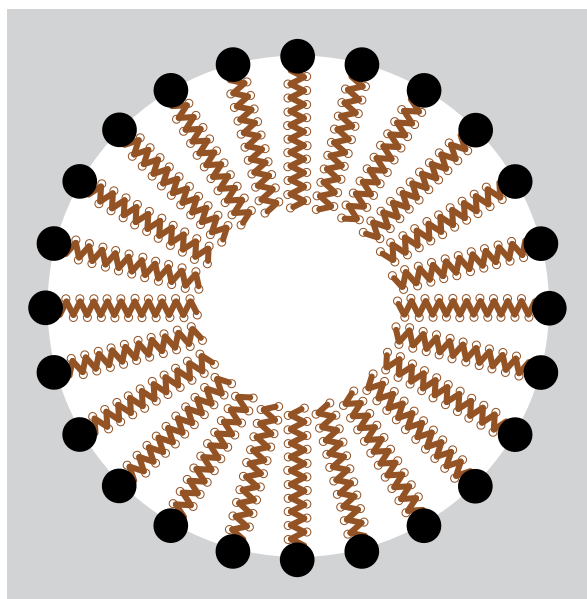
## کلوئیدهای حلال دوست و حلال‌گریز

در سومین الگو از دسته‌بندی کلوئیدها، می‌توان آنها را در دو دسته حلال دوست و حلال‌گریز جای داد. هنگامی که پروتئینی در آب انداخته می‌شود، مولکول‌های پلیمر به‌تدریج در آب پراکنده می‌شوند و یک سیستم کلوئیدی پدید می‌آورند. این پدیده نشان می‌دهد که مولکول‌های این پلیمر به دلیل حلال دوستی در فاز پخش‌کننده، پراکنده شده و یک سول حلال دوست تشکیل می‌دهند. این سول حلال دوست (مخلوط همگن یا یک‌فازی) از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از سیستم دوفازی

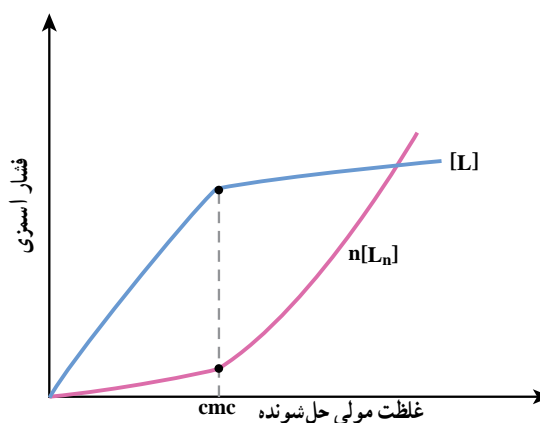
شامل فاز پراکنده شونده و فاز پراکنده کننده است (در مواردی نیز با تجمع مولکول‌ها و تشکیل توده‌های ملکولی، کلویید حلال دوست پدید می‌آید).

برای درک بهتر این مطلب به نمونه‌ای کاربردی در زندگی روزمره توجه کنید. هنگامی که نمودار فشار اسمزی<sup>۲</sup> برای محلول آبی صابون ( $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$  و  $\text{RCOO}^- \text{K}^+$ ) بر پایه غلظت استوکیومتری حل شونده رسم می‌شود (نمودار ۱) در نقطه‌ای، مانند نقطه  $\text{cmc}$  (غلظت میسلی بحرانی، critical micelle concentration) افت شدیدی رخ می‌دهد.

در این مخلوط توانایی پخش نور در نقطه  $\text{cmc}$ ، شروع به افزایش می‌کند. این ویژگی نشان می‌دهد که در بالاتر از  $\text{cmc}$ ، بخش عمده‌ای از یون‌ها تجمع کرده‌اند تا ذره‌های کلوییدی با اندازه‌های گوناگون پدید آورند. هر یک از این تجمع‌ها که می‌تواند کروی، استوانه‌ای و ... باشند، میسل نام دارند (شکل ۱۸). از آنجا که رقیق کردن محلول، تا زیر نقطه  $\text{cmc}$  باعث حذف میسل‌ها می‌شود، تشکیل میسل‌ها یک فرایند برگشت پذیر (دوسویه) است. داده‌های پراکنده‌گی نور نشان می‌دهد که میسل‌های کروی از  $20^\circ$  تا  $100^\circ$  واحد منومری دارد و این تعداد بستگی به نوع ماده دارد.



شکل ۱۸ - میسل صابون در محلول آبی



نمودار ۱۴ - غلظت منومر،  $[L]$  و غلظت میسل  $[L_n]$ ، برحسب غلظت استوکیومتری

در شکل ۱۸، یک میسل صابون در آب نشان داده شده است. بخش ناقطبی (هیدروکربنی) آن به سمت مرکز و بخش قطبی (آنیونی) آن به سمت بیرون جهت‌گیری کرده است. بسیاری از گروه‌های  $\text{COO}^-$  (بخش آنیونی) میسل، حلال‌پوشی شده و به یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  متصل‌اند هنگامی که غلظت شوینده بالاست، میسل‌های غیرکروی نیز تشکیل می‌شوند که شکلی

۲- فشار اسمزی یک خاصیت (کولیگاتیو) وابسته به غلظت محلول است که با غلظت مولی حل شونده رابطه مستقیم دارد.

همانند استوانه با قاعده نیم کره یا دایره دارند.

نمونه دیگری از کلویدهای حلال دوست، از حل شدن مولکول‌های چربی در میسل‌های ایجاد شده با آنیون اسیدهای حاصل از صفرا می‌باشد. با این فرایند، چربی در روده جذب می‌شود. همچنین، انحلال کلسترول در نمک‌های میسلی پدید آمده از اسیدهای صفرا به دفع کلسترول از بدن کمک می‌کند.

برای نمایش کلویدهای حلال گریز، می‌توان  $AgCl(s)$  را در آب ریخت. در این مخلوط، سیستم کلوییدی پراکنده، خودبه‌خود به وجود نمی‌آید. این کلوید در پایدارترین حالت، یعنی کمترین منطقه‌های سطح مشترک به سر می‌برد. از سوی دیگر، عمر طولانی این کلویدها به دلیل جذب یون‌ها روی ذره‌های کلوییدی است که دافعه میان ذره‌های باردار هم‌نام، از تجمع آنها جلوگیری می‌کند.

وجود یون‌های جذب شده را می‌توان با مهاجرت ذره‌های کلوییدی در یک میدان الکتریکی اثبات کرد. این پدیده، الکتروفوز<sup>۲</sup> نام دارد. برای تهیه کلوید حلال گریز، می‌توان از واکنش‌های رسوب‌ساز نیز کمک گرفت. رسوب‌ها در چنین واکنش‌هایی، هنگامی که در محلول‌های بسیار رقیق و محلول‌های غلیظ تشکیل می‌شوند، تمایل به ایجاد کلوید دارند.

با خرد کردن مکانیکی یک جامد مانند  $AgCl$  به ذره‌های ریز و پخش آن در محیطی مانند آب همراه با تکان دادن شدید و همچنین دو مایع مخلوط‌نشدنی آب و روغن در حضور یک امولسیون‌کننده، می‌توان سول‌های حلال گریز تهیه کرد.

## واکنش‌های رسوب‌ساز

در واکنش‌هایی که رسوب تشکیل می‌شود، هنگام تشکیل رسوب، اندازه ذره‌های سازنده بسیار متنوع است. در یک سو، سوسپانسیون کلوییدی جای دارد که با چشم مسلح قابل دیدن نبوده، ته‌نشین نشده و صاف کردن آنها آسان نیست (زیرا قطر ذره‌های آنها از  $10^{-7}$  تا  $10^{-4}$  سانتی‌متر است) و در سوی دیگر سوسپانسیون بلوری دارای ذره‌ها با ابعاد نزدیک به میلی‌متر یا بیشتر جای دارد که پراکندگی موقتی در فاز محلول داشته، خودبه‌خود ته‌نشین نشده و به آسانی صاف نمی‌شوند. با اینکه شیمی‌دان‌ها سال‌ها فرایند تشکیل رسوب را بررسی کرده‌اند، اما هنوز سازوکار آن به خوبی روشن نشده است. با این حال تجربه نشان می‌دهد که اندازه ذره‌های رسوب به متغیرهای تجربی مانند حلالیت رسوب، دما، غلظت گونه‌های سازنده رسوب و سرعت مخلوط شدن گونه رسوب‌ساز وابسته است. اگر غلظت لحظه‌ای گونه‌های رسوب‌ساز،  $Q$  و حلالیت تعادلی رسوب،  $S$  باشد، رابطه ابر سیرشدگی نسبی کمک شایانی به درک سازوکار تشکیل رسوب می‌کند. این رابطه توسط وون ویمارن (Von Wimarn) در سال ۱۹۲۵ میلادی پیشنهاد شد.

$$\text{ابر سیرشدگی نسبی} = \frac{Q-S}{S}$$

محلول ابرسیرشده، محلولی است که نسبت به محلول سیرشده، نمک بیشتری دارد و با گذشت زمان با پس زدن نمک اضافی به صورت رسوب، به محلول سیرشده تبدیل می‌شود. در بیشتر واکنش‌هایی که رسوب تشکیل می‌شود، با افزودن حتی یک قطره از گونه‌های سازنده رسوب، ابرسیرشدگی نسبی رخ می‌دهد.

اگر بخواهیم اندازه رسوب بزرگ‌تر و بلوری‌تر شود، باید هنگام رسوب، کسر ابرسیرشدگی نسبی به کمترین مقدار خود برسد. اگر  $\frac{Q-S}{S}$ ، بزرگ باشد رسوب، کلوییدی خواهد شد.

## سازوکار تشکیل رسوب

اثر ابرسیرشدگی نسبی بر اندازه ذره‌ها، هنگامی قابل تفسیر است که این پدیده با دو مرحله رخ دهد. یکی هسته‌زایی (فرایندی که در آن تعداد حداقلی اتم، یون یا مولکول دور هم جمع شده تا جامد پایداری تشکیل شود) و دیگری رشد ذره‌های تشکیل شده. اندازه ذره‌های رسوبی که تازه تشکیل می‌شوند، به این امر وابسته است که کدام یک از این دو مرحله، سریع‌تر رخ می‌دهد. بنابراین نوع رسوب وابسته به رقابت میان هسته‌زایی و رشد ذره‌هاست. اگر هسته‌زایی غالب باشد، رسوب با ذره‌های کوچک بیشتری تشکیل می‌شود؛ در حالی که اگر رشد ذره‌ها غالب باشد، رسوب با ذره‌های درشت‌تر پدید می‌آید.

باور این است که هسته‌زایی با افزایش  $\frac{Q-S}{S}$ ، به صورت نمایی افزایش می‌یابد، اما سرعت رشد ذره‌ها، آرام آرام و کم کم با افزایش  $\frac{Q-S}{S}$  افزایش می‌یابد. به همین دلیل، اگر  $\frac{Q-S}{S}$  بزرگ باشد، هسته‌زایی مرحله غالب است و شمار زیادی ذره‌های کوچک تشکیل می‌شود. در حالی که اگر  $\frac{Q-S}{S}$  کوچک باشد، رشد ذره، مرحله غالب بوده و جامد پدید آمده، روی ذره‌های موجود رسوب می‌کند و از هسته‌زایی دوباره، جلوگیری می‌کند تا رسوب بلوری تشکیل شود.

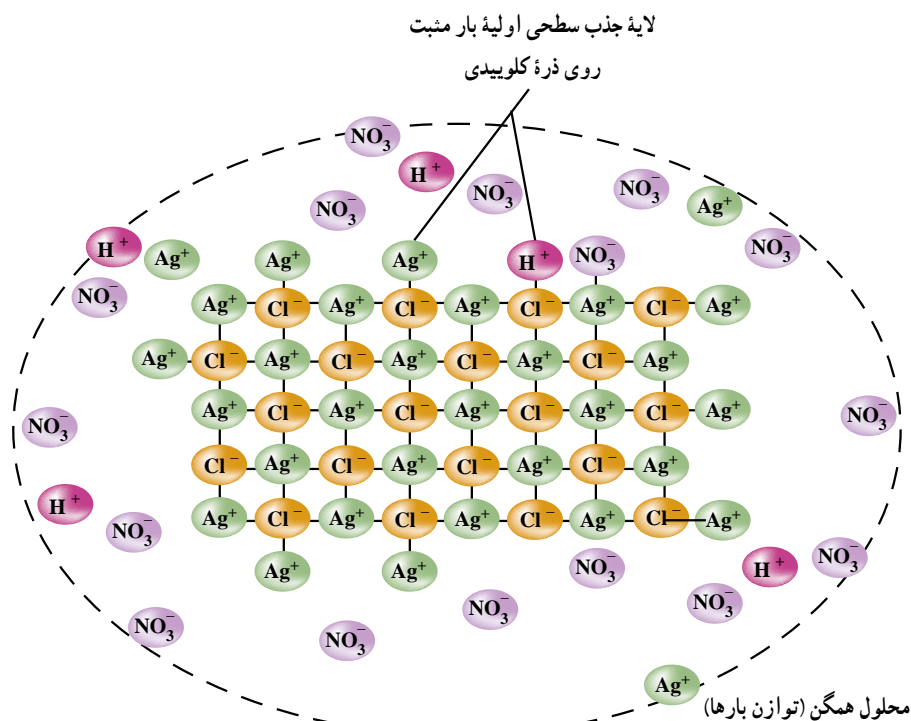
برای کاهش  $\frac{Q-S}{S}$  و تشکیل رسوب‌های بلوری، به دمای بالا، محلول‌های رقیق، افزایش کُند و تدریجی مواد سازنده رسوب و به هم زدن مناسب، نیاز است. هنگامی که حلالیت رسوب به pH وابسته باشد، با تنظیم pH نیز می‌توان به ذره‌های رسوبی با ابعاد بزرگ‌تر دست یافت.

بسیاری از رسوب‌های بلورین را نمی‌توان در آزمایشگاه تهیه کرد. اگر حلالیت رسوب (S)، بسیار کم باشد،  $\frac{Q-S}{S}$  بزرگ و رسوب کلوییدی خواهد بود. برای نمونه اکسیدهای آبدار آهن (III)، آلومینیم، کروم (III) و سولفید بیشتر یون‌های فلزی سنگین به دلیل حلالیت ناچیز، فقط به صورت کلوییدی تشکیل می‌شوند.

رسوب‌های کلوییدی برای زمان‌های طولانی پایدار نیستند. پایداری این رسوب‌ها را می‌توان با گرم کردن، هم زدن و افزودن الکترولیت کاهش داد. در این شرایط ذره‌های کلوییدی به یکدیگر می‌چسبند و توده بی‌شکل با جرم زیاد و صاف شدنی تشکیل می‌شود. به فرایند تبدیل سوسپانسیون کلوییدی به ذره‌های جامد و قابل صاف شدن، لخته شدن می‌گویند.

دلیل پایداری سوسپانسیون‌های کلویدی این است که همه ذره‌های آنها بار الکتریکی مثبت یا بار الکتریکی منفی دارند و یکدیگر را دفع می‌کنند. این بارهای الکتریکی به دلیل جذب سطحی کاتیون‌ها یا آنیون‌هایی است که به سطح ذره‌ها متصل شده‌اند. مهاجرت ذره‌های کلویدی در یک میدان الکتریکی (الکتروفورز)، تأییدی برای این ویژگی است.

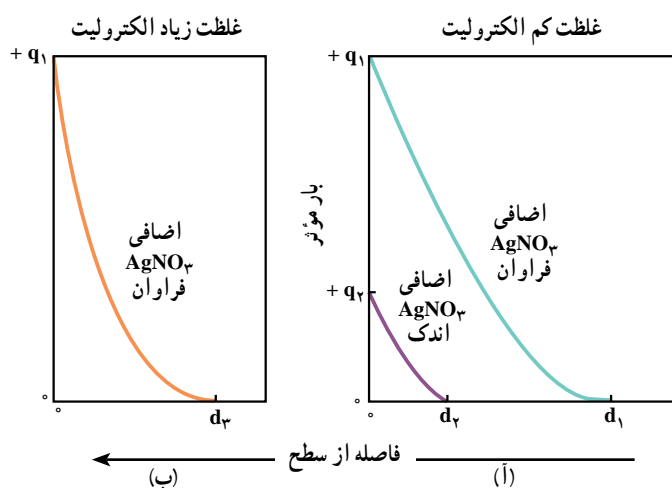
نوع و تعداد یون‌هایی که در سطح ذره‌های کلویدی نگهداری می‌شوند، به چند متغیر وابسته‌اند. یون‌های موجود در شبکه در مقایسه با یون‌هایی که جذب سطحی شده‌اند، با نیروی بیشتری جذب می‌شوند. برای نمونه هنگامی که اندکی محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات افزوده می‌شود، ذره‌های نقره کلرید تشکیل شده، بار الکتریکی مثبت خواهند داشت، اما پس از اینکه مقدار کافی سدیم کلرید به محلول افزوده می‌شود و شمار یون‌های  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  بیشتر از  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  می‌گردد و یون‌های جذب سطحی شده، اغلب یون‌های  $\text{Cl}^-$  خواهد بود. هنگامی که فاز مایع بالای رسوب، یون‌های اضافی و مشترک  $\text{Cl}^-$  نداشته باشد، بار در سطح، کمترین مقدار خود را دارد. بار الکتریکی روی هر ذره کلوید هنگام رسوب‌گذاری، وابسته به بار یون شبکه‌ای است که هنگام کامل شدن رسوب به مقدار اضافی در محلول موجود است. بر این پایه میزان جذب و در پی آن بار الکتریکی روی ذره‌های موجود در محلول، با افزایش غلظت یون شبکه، افزایش می‌یابد و در نهایت سطح ذره‌ها با یون‌های جذب سطحی شده، پوشیده می‌شود تا جایی که یون جذب شده در سطح، ثابت و مستقل از غلظت می‌شود. شکل ۱۹، یک ذره کلویدی نقره کلرید را در محلولی دارای نقره نیترات اضافی نشان می‌دهد. نخستین لایه‌ای که به طور مستقیم به سطح جامد متصل شده، لایه جذب سطحی اولیه بوده که بیشتر آن دارای یون‌های  $\text{Ag}^+$  است. پیرامون لایه باردار جذب شده، لایه محلولی وجود دارد



شکل ۱۹- ذره کلویدی نقره کلرید معلق در محلول نقره نیترات

که به آن لایه یون‌های مخالف (زوج یون) می‌گویند و دارای یون‌های  $\text{NO}_3^-$  اضافی است. این دو لایه روی هم، لایه مضاعف یا لایه دوگانه الکتریکی نامیده می‌شود که مانع از نزدیکی ذره‌های کلویید به یکدیگر شده، باعث پایداری آنها و مانع از لخته شدن می‌گردد.

منحنی بالایی در نمودار ۱۵- آ، برای ذره‌ها در محلولی است که دارای مقدار اضافی  $\text{AgNO}_3$  است؛ در حالی که منحنی پایینی، ذره‌ها را در محلولی نشان می‌دهد که دارای مقدار کمتری از  $\text{AgNO}_3$  است. بار مؤثر را می‌توان مقیاسی از نیروی دافعه میان ذره‌های مشابه در محلول دانست. بار مؤثر با افزایش فاصله از سطح کره، به سرعت کاهش می‌یابد و با نزدیک شدن به نقطه‌های  $d_1$  و  $d_2$ ، صفر می‌شود. بار مؤثر (مثبت) به دلیل بار اضافی منفی در لایه‌های مضاعفی پدید می‌آید که پیرامون هر ذره در نقطه‌های  $d_1$  و  $d_2$ ، یون‌های ناهم‌نام در لایه‌هایی با تعداد یون‌های جذب سطحی شده اولیه روی سطح، برابر شده و بار مؤثر تقریباً صفر می‌گردد.



نمودار ۱۵- اثر غلظت  $\text{AgNO}_3$  و الکترولیت روی ضخامت لایه مضاعف اطراف یک ذره  $\text{AgCl}$  کلوییدی در محلولی که حاوی مقدار اضافی  $\text{AgNO}_3$  است.

نمودار ۱۵، دو ذره نقره کلرید و لایه باردار مخالف، هر یک را در محلول نقره نیترات غلیظ هنگامی که به یکدیگر نزدیک می‌شوند، نشان می‌دهد. توجه کنید بار مؤثر روی ذره‌ها باعث شده که بیشتر آنها از تقریباً  $2d_1$  به هم نزدیک نشوند؛ فاصله‌ای که برای انجام لخته شدن (Coagulation) خیلی زیاد است.

نمایش پایین نمودار ۱۵، نشان می‌دهد که دو ذره کلویید می‌توانند در محلولی با غلظت بسیار کمتر از نقره نیترات، تا  $2d_2$  به یکدیگر نزدیک نشوند. با کاهش بیشتر غلظت نقره نیترات در محلول، فاصله میان ذره‌ها به اندازه‌ای کوچک می‌شوند که نیروی جاذبه میان آنها آشکارتر می‌شود و رسوب لخته‌ای، ظاهر می‌شود. لخته شدن سوسپانسیون کلوییدی را اغلب می‌توان با گرما دادن در زمان کوتاهی به‌ویژه با هم زدن، انجام داد. گرما باعث کاهش یون‌های جذب سطحی شده می‌گردد و ضخامت لایه دوگانه ( $d_1$ ) کاهش می‌یابد. همچنین ذره‌ها می‌توانند در دمای بالاتر با کسب انرژی جنبشی کافی،

بر سدی که لایه دوگانه برای نزدیک شدن آنها به هم تحمیل کرده است، فایق آیند. راه بهتر و مؤثرتر برای لخته‌سازی کلویید، افزایش غلظت الکترولیت در محلول است. با افزودن ترکیب یونی مناسب به سوسپانسیون کلوییدی می‌توان غلظت یون‌ها را در لایه‌های مخالف پیرامون هر ذره کلوییدی افزایش داد. بر این اساس حجم محلول دارای یون‌های مخالف برای خنثی‌سازی بار لایه جذب سطحی اولیه کاهش یافته، از این رو اثر نهایی افزودن الکترولیت، کوچک شدن لایه یونی مخالف است و ذره‌ها در این حالت می‌توانند به هم نزدیک و لخته شوند.

والختی (peptization) فرایندی است که در آن کلویید لخته شده دوباره به حالت سوسپانسیون برمی‌گردد.

### پاسخ «فکر کنید» صفحه ۱۰۱

- ۱- زیرا اندازه ذره‌های کلوییدی با هم برابر نیست.
- ۲- ذره‌های کلوییدی دارای بارهای الکتریکی همنام‌اند و در نتیجه یکدیگر را دفع می‌کنند. این نیروی دافعه مانع از ته‌نشین شدن می‌شود.
- ۳- زیرا در اثر افزودن یک الکترولیت به کلویید، یون‌های الکترولیت با بار مخالف در میان ذره‌های کلویید جای گرفته و باعث می‌شوند ذره‌های کلویید دور یکدیگر جمع و با تشکیل توده‌های بزرگ‌تر، لخته شوند.
- ۴- الکترولیت‌ها؛ دلیل آن در پاسخ پرسش ۳ آمده است (در اثر افزودن سرکه به شیر، شیر لخته می‌شود. از این روش برای تهیه نوعی پنیر استفاده می‌شود).