

Potencjał ζ i równanie Smoluchowskiego

Z racji moich specyficznych zainteresowań naukowych Marian von Smoluchowski kojarzy mi się głównie z potencjałem elektrokinetycznym ζ (dzeta) oraz równaniem Smoluchowskiego, które pozwala obliczyć ten potencjał na podstawie wielkości mierzalnych, np. ruchliwości elektroforetycznej.

Nie jest to jedyne, a nawet nie najważniejsze dokonanie naukowe Smoluchowskiego, lecz ze względu na renesans zainteresowania cząstkami koloidalnymi – obecnie modnie nazywanymi nanocząstkami – właśnie w tym kontekście nazwisko Smoluchowskiego pojawia się bardzo często.

W ostatniej dekadzie prawidłowo napisane nazwisko „Smoluchowski” pojawiało się średnio w 1500 publikacjach wydanych przez Elseviera, Springera, Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne lub Wileya (tzn. pomijając wszystkich innych wydawców) rocznie. Poszukiwania literatury naukowej odwołującej się do dokonań Smoluchowskiego są mocno utrudnione, gdyż jego nazwisko jest często pisane błędnie. Zaryzykowałbym nawet twierdzenie, że pod tym względem Smoluchowski może być rekordzistą świata. W artykułach indeksowanych przez Web of Science znalazłem m.in. następujące pisownie: Schmoluchowski, Schmolukowski, Smolucbowski, Smoluchoski, Smoluchovski, Smoluchowiski, Smoluchowski, Smoluchowsky, Smoluhovski, Smoluhovski, Smolukhovski, Smolukhovskii, Smolukhovskiy, Smolukhovsky, Smolukhowski, Smolukowski, Smolushovski – a ta lista jest zapewne tylko wierzchołkiem góry lodowej. W jednej zaś z zagranicznych encyklopedii Smoluchowski figuruje jako uczonek niemiecki, może dlatego, że Smoluchowski jest patronem dwóch ważnych nagród naukowych, nadawanych w Niemczech.

Oczywiście wolelibyśmy, aby każdy kojarzył Mariana Smoluchowskiego z Polską, ale tak naprawdę sami jesteśmy sobie winni: skoro inicjatywą ogłoszenia roku 2017 Rokiem Smoluchowskiego nie zainteresowały się najwyższe władze RP, to czego można wymagać od obcokrajowców?

Korzystając z tego, że „PAUza Akademicka” jest czasopismem całego środowiska naukowego (a nie tylko fizyków i chemików), chciałbym w ramach Roku Smoluchowskiego przybliżyć Czytelnikom jego odkrycia dotyczące zjawisk elektrokinetycznych. Zjawiska te – np. przepływ cieczy w porowatym ciele stałym pod wpływem pola elektrycznego – znane były od początku XIX wieku, ale przez sto lat błędnie interpretowane, łączono je bowiem z ładunkiem i potencjałem powierzchniowym. Dopiero Smoluchowski właściwie zinterpretował te zjawiska, łącząc je z potencjałem dzeta.

Potencjał ζ jest dziś jedną z najważniejszych wielkości fizycznych charakteryzujących układy koloidalne i pozwala m.in. przewidywać stabilność dyspersji (ich odporność na koagulację), ich własności reologiczne, adhezję oraz dobrać dawki odczynników flotacyjnych. Można w uproszczeniu przyjąć, że cząstka koloidalna – poruszając się w ośrodku ciekłym – jest związana z cienką warstwą molekuł wody (o grubości 3–4 średnic molekulek wody), poruszających się wraz z tą cząstką,

i dopiero od pewnego miejsca w roztworze – zwanego płaszczyzną poślizgu – rozpoczyna się standardowy, laminarny przepływ cieczy. Podobna, nieruchoma warstwa cieczy związana jest ze ścianą kapilary, przez którą przepływa ciecz. W tej nieruchomej warstwie cieczy znajdują się jony, które wpływają na łączny ładunek całej jednostki kinetycznej (cząstka koloidalna i otaczająca ją ciecz), zaś potencjał elektryczny płaszczyzny poślizgu względem głębi roztworu jest potencjałem elektrokinetycznym. To właśnie wartość i znak potencjału elektrokinetycznego decydują o kierunku i prędkości ruchu cząstek w polu elektrycznym. Może się zdarzyć, że wartość bezwzględna ładunku w warstwie cieczy związanej z cząstką jest porównywalna, a nawet większa niż wartość bezwzględna ładunku powierzchniowego, a w szczególnych przypadkach potencjał powierzchniowy i potencjał elektrokinetyczny mogą nawet mieć przeciwne znaki. Nikt nie wie, gdzie dokładnie znajduje się płaszczyzna poślizgu ani nawet, czy jej położenie zależy od wielkości cząstki koloidalnej, stężenia jonów w roztworze czy też natężenia pola elektrycznego. Niemniej jednak, model wprowadzony przez Smoluchowskiego wytrzymał ponad stuletnią próbę czasu i zastosowanie nowych technik doświadczalnych do badania granicy faz roztwór elektrolitu–ciało stałe, które to techniki nie były znane w czasach Smoluchowskiego.

Smoluchowski podał także pierwsze prawidłowe równania wiążące potencjał ζ z wielkościami mierzalnymi, tzn. ruchliwością elektroforetyczną, potencjałem przepływu i różnicą ciśnień w elektroosmozie. W literaturze światowej są one znane jako równania Smoluchowskiego. W latach siedemdziesiątych XX wieku próbowano bez powodzenia wprowadzić zamiast tego termin „równanie Helmholtza-Smoluchowskiego” – obecnie tym terminem posługuje się tylko niewielka grupa entuzjastów.

Równania Smoluchowskiego mają pewne ograniczenia, ale nie są też ich pozbawione inne równania wiążące potencjał ζ z wielkościami mierzalnymi; w każdym razie w większości profesjonalnych urzędzeń do pomiaru potencjału ζ właśnie równanie Smoluchowskiego jest opcją domyślną, zalecaną wówczas, gdy niewiele wiemy o badanym układzie.

Co prawda, żaden z polskich uczonych nie uzyskał w dziedzinie chemii koloidów sławy porównywalnej do tej, jaką ma Marian von Smoluchowski, ale tradycje badań związanych z ładunkami elektrycznymi na granicy faz roztwór elektrolitu–ciało stałe są z powodzeniem kulturowane w kilku ośrodkach naukowych z Krakowem na czele. Instytut Katalizy PAN zorganizował w 2002 roku międzynarodową konferencję z cyklu „Zjawiska elektrokinetyczne”, w której wzięła udział światowa czołówka zajmujących się nimi uczonych. Niżej podpisany miał zaszczyt być współorganizatorem tej konferencji, jak również jednej z kolejnych konferencji z tego samego cyklu w Turku (Finlandia). Warto dodać, że krakowska konferencja była poświęcona pamięci Mariana Smoluchowskiego, a jego wielki portret był głównym akcentem dekoracji sali wykładowej.