

Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем

Устойчивость дисперсной системы – неизменность во времени ее основных параметров: дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Виды устойчивости (Песков)

1. Агрегативная – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности (способность сохранять размер частиц дисперсной фазы).

2. Седиментационная – устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести (способность сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды).

При нарушении агрегативной устойчивости происходит нарушение седиментационной устойчивости.

Факторы агрегативной устойчивости

- *Электростатический* – наличие ДЭС на поверхности частиц.
- *Адсорбционно - сольватный* – всякая коллоидная частица окружена сольватной оболочкой растворителя, препятствующей сближению частиц.
- *Энтропийный* – стремление частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по объему дисперсионной среды.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной устойчивости и последующим разделением фаз.

Стадии коагуляции

Скрытая коагуляция – невооруженным глазом нельзя наблюдать каких – либо внешних изменений в золе.

Явная коагуляция – о коагуляции можно судить невооруженным глазом: помутнение, выпадение осадка, изменение цвета.

Кинетика коагуляции

Теория кинетики быстрой коагуляции Смолуховского

Мерой агрегативной устойчивости дисперсной системы является **скорость ее коагуляции**.

Скорость коагуляции – изменение частичной концентрации дисперсной фазы в единице объема в единицу времени.

Различают:

- ❖ *быструю коагуляцию* – каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (все соударения эффективны);
- ❖ *медленную коагуляцию* – не все столкновения частиц являются эффективными.

Основные положения теории Смолуховского (1916 г.)

- частицы сближаются в результате броуновского движения, слипаются, образуют агрегат, который совершает дальнейшее броуновское движение как единое целое;
- скорость сближения частиц определяется коэффициентом диффузии и средним расстоянием между частицами;
- в каждом элементарном акте участвуют только две частицы дисперсной фазы;
- все частицы имеют одинаковый размер и обладают одинаковой подвижностью, форму частиц считают сферической.

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2$$

$$n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t}$$

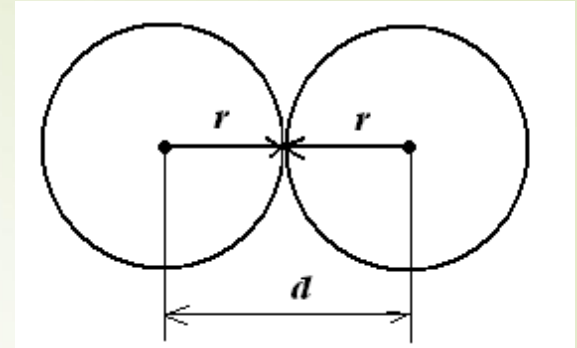
$$k_{\text{эксн}} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right)$$

$$\theta = \frac{1}{kn_0}$$

θ - время половинной коагуляции

$$k_{теор} = 4\pi Dd = 8\pi Dr$$

d - критическое расстояние, при котором становится возможным слипание двух сферических частиц одинакового радиуса r .



$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}$$

$$k_{теор} = 8\pi Dr = 8\pi r \cdot \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{4}{3} \cdot \frac{RT}{N_A \eta}$$

k — постоянная только для данного золя, зависит от температуры и вязкости дисперсионной среды и не зависит от начальной концентрации золя и от размера частиц дисперсной фазы.

Если $k_{эксн} < k_{теор}$, то в системе протекает «медленная коагуляция».

$$\theta = \frac{1}{kn_0} = \frac{3\eta N_A}{4RTn_0}$$

Агрегативная устойчивость дисперсных систем увеличивается с возрастанием вязкости дисперсионной среды, понижением температуры и концентрации дисперсной фазы.

Смолуховский предложил формулы, позволяющие определить, сколько частиц того или иного порядка имеется в золе в момент времени t :

Для общего числа частиц:

$$n = n_0 \cdot \frac{1}{1 + t/\theta}$$

Для первичных частиц:

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{1}{(1 + t/\theta)^2}$$

Для вторичных частиц:

$$n_2 = n_0 \cdot \frac{t/\theta}{(1 + t/\theta)^3}$$

Для частиц m – ого порядка:

$$n_m = n_0 \cdot \frac{(t/\theta)^{m-1}}{(1 + t/\theta)^{m+1}}$$

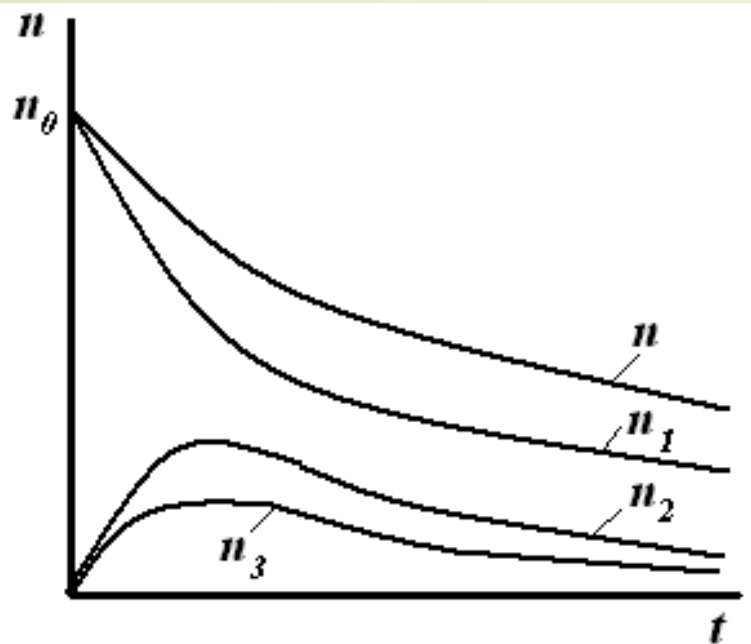


Рис.1. Изменение числа частиц во времени при быстрой коагуляции

При $t = 0$, все частицы первичные. Затем число первичных частиц n_1 уменьшается, но начинают появляться двойные, тройные и др. более крупные частицы.

По мере коагуляции эти частицы постепенно исчезают, уступая место частицам высших порядков – более крупным агрегатам.

Функции распределения общего числа частиц n и частиц первого порядка n_1 – монотонно убывающие, причем n_1 уменьшается быстрее, чем n .

Для частиц высших порядков кривые проходят через максимум, высота которого уменьшается по мере увеличения размера частиц.

Коагуляция зольей электролитами

Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов.

Эмпирические правила электролитной коагуляции

- Все сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.
- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).

Порог коагуляции ($\gamma, C_{кр}$) – некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

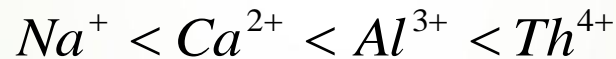
$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}$$

Коагулирующая способность электролита (P) - величина, обратная порогу коагуляции:

$$P = 1/\gamma$$

- **Влияние заряда иона коагулятора (правило Шульце-Гарди):** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора:

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$



→ возрастание · заряда · иона →

→ возрастание · коагулирующей · способности →

- Коагулирующая способность ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора (лиотропные ряды):



→ возрастание · коагулирующей · способности →

Пример решения задания

12

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

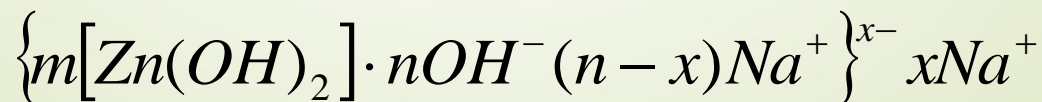
Электролит	KCl	KNO_3	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$
γ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007


Решение: Определим знак заряда частиц золя.

Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, что не соответствует правилу Шульце-Гарди, следовательно, коагуляцию золя вызывают не анионы, а катионы электролитов.

В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .





Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО (DLVO)

1937 – 1941 гг.

Задачи теории

- ✓ Объяснить механизм коагуляции.
- ✓ Теоретически обосновать правило Шульце – Гарди.
- ✓ Объяснить связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью.

Современная физическая теория устойчивости ДЛФО (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Е. Фервей, Дж. Овербек) рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами.

В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает «расклинивающее давление».

Расклинивающее давление

Расклинивающее давление (π) – избыточное давление, возникающее в межфазной прослойке жидкости при достаточном ее утоньшении.

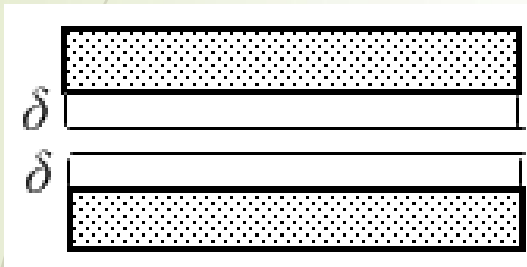
$$\pi(h) = p - p_0$$

где P – давление в межфазной прослойке; P_0 – гидростатическое давление в окружающей среде, h – толщина межфазной прослойки.

Если $\pi > 0$, то преобладают силы отталкивания между частицами (система агрегативно устойчива).

Если $\pi < 0$, то преобладают силы притяжения (коагуляция).

Расклинивающее давление – работа, совершаемая при изменении толщины межфазной прослойки и приходящаяся на единицу площади поверхности перекрывания поверхностных слоев при условии:
 $h < 2\delta$ (δ – толщина поверхностного слоя).



$$\pi(h) = \frac{\delta W_s}{dh}$$



С термодинамической точки зрения расклинивающее давление есть частная производная энергии Гиббса по толщине межфазной прослойки:

$$\pi(h) = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, p, \mu}$$

Составляющие раскливающего давления

Молекулярная составляющая (π_m) – обусловлена силами притяжения Ван-дер-Ваальса, действующими между ядрами мицелл.

Электростатическая составляющая ($\pi_{\text{Э}}$) – возникает при перекрывании ДЭС мицелл, обусловлена электростатическими силами отталкивания.

Адсорбционная составляющая ($\pi_{\text{адс}}$) – возникает при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев (адсорбция длинноцепочечных ПАВ, молекул ВМС)

Структурная составляющая ($\pi_{\text{стр}}$) – обусловлена существованием особых слоев жидкости вблизи поверхности твердого тела (например, молекулы воды образуют упругие слои, которые препятствуют сближению частиц).

$$\pi = \pi_m + \pi_{\text{Э}} + \pi_{\text{адс}} + \pi_{\text{стр}}$$

$\pi_{\text{адс}}$ и $\pi_{\text{стр}}$ носят название *адсорбционно-структурного барьера*, который имеет большое значение для устойчивости лиофильных систем, эти составляющие в теории ДЛФО не рассматриваются.

Для лиофобных систем: $\pi = \pi_m + \pi_{\text{Э}}$

Расчет энергии электростатического отталкивания

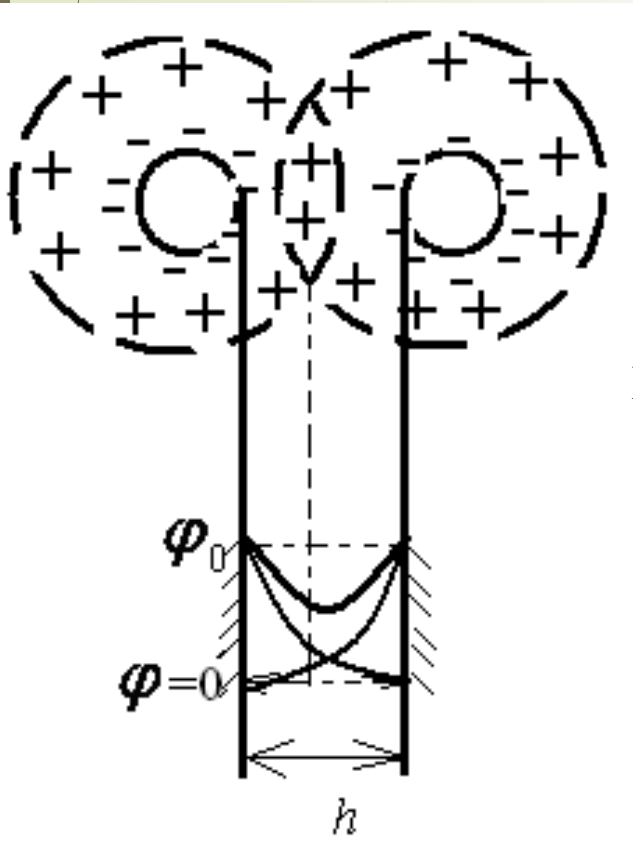
18

Рассчитаем энергию отталкивания, возникающую при перекрытии ДЭС двух сближающихся мицелл:

$$dU_{отт} = \pi_{\varphi} dh$$

Когда ДЭС перекрылись (сблизились на расстояние h), нет такого места, где бы значение потенциала было бы равно нулю (результатирующая кривая).

При перекрытии ДЭС возникает избыточная концентрация ПИ, происходит отталкивание между сближающимися частицами.



$$U_{отт} = \int_h^{\infty} \pi_{\varphi} dh \quad \pi_{\varphi} = \int_{2\varphi}^0 \rho_V d\varphi$$

Для слабозаряженных зольей ($\varphi_0 < 25$ мВ) энергия электростатического отталкивания рассчитывается:

$$U_{отт} = 2\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 \cdot e^{-\kappa \cdot h}$$

Для сильнозаряженных зольей ($\varphi_0 > 100$ мВ): $U_{отт} = \frac{64RTC_0}{\kappa} \cdot e^{-\kappa \cdot h}$

В общем случае:

$$U_{отт} = B \cdot e^{-\kappa \cdot h}$$

Энергия отталкивания частиц уменьшается с увеличением расстояния h между ними по экспоненте.

$$\kappa = \frac{1}{\delta} = zF \sqrt{\frac{2C_0}{\varepsilon_0 RT}}, \text{ то } U_{отт} = f(e^{-C_0, z})$$

При увеличении концентрации и заряда электролита и энергия отталкивания уменьшается.

Расчет энергии притяжения

$$dU_{\text{прит}} = \pi_m dh$$

Притяжение между частицами обусловлено силами Ван-дер-Ваальса, включающие три составляющие: ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия.

Ориентационное и индукционное взаимодействия являются короткодействующими и составляют 5 – 50% от общей энергии молекулярного притяжения. Из сил Ван-дер-Ваальса наиболее универсальным является дисперсионное взаимодействие.

- *Дисперсионное взаимодействие:*
 - является всеобщим (действует всегда, составляет примерно 50% в случае полярных молекул и 100% в случае неполярных);
 - аддитивным;
 - слабоэкранируемым (взаимодействие двух молекул друг с другом не зависит от присутствия других молекул).

Согласно теории ДЛФО, энергия притяжения с расстоянием рассчитывается по уравнению:

$$U_{\text{прит}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$$

где: A^* – *постоянная Гамакера* (учитывает природу частиц и диэлектрическую проницаемость среды, вычисляется из квантово-статистических расчетов, выражается в единицах энергии и имеет значение порядка 10^{-19} Дж.

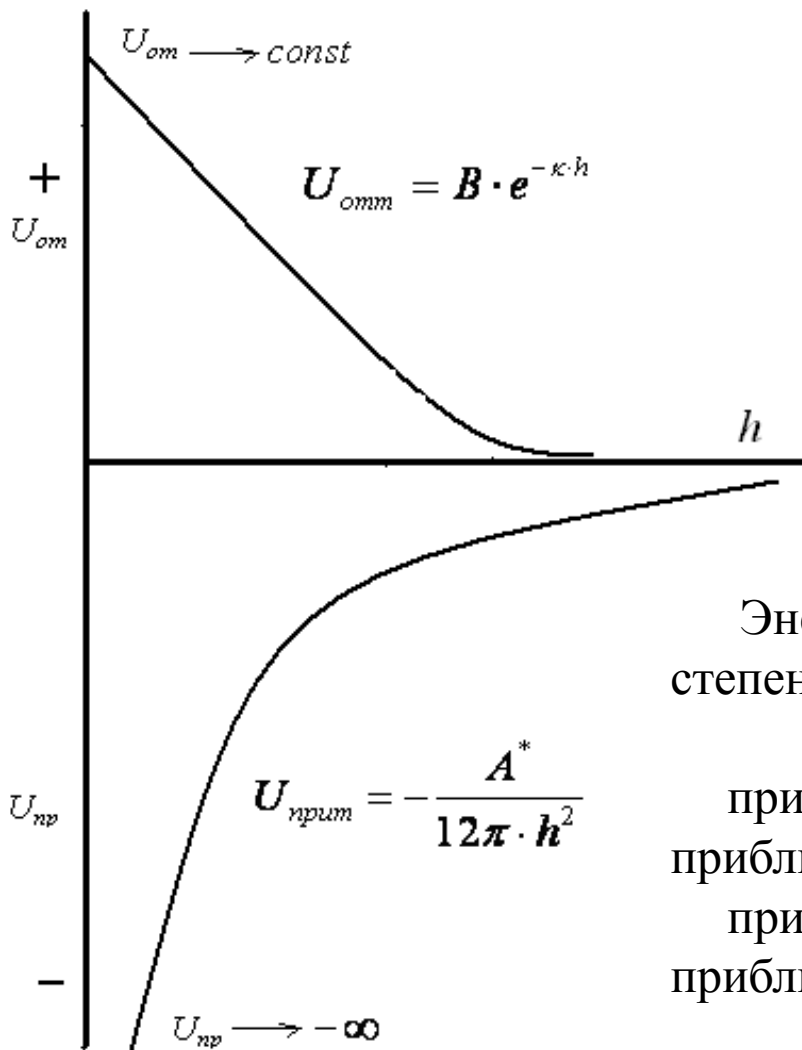
Потенциальные кривые взаимодействия частиц

$$U(h) = U_{\text{прит}} + U_{\text{отт}}$$

$$U(h) = Be^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы характеризуют с помощью *потенциальных кривых* – зависимостей энергий взаимодействия между частицами от расстояния.

Устойчивость или коагуляция золь зависит от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц $U(h)$.



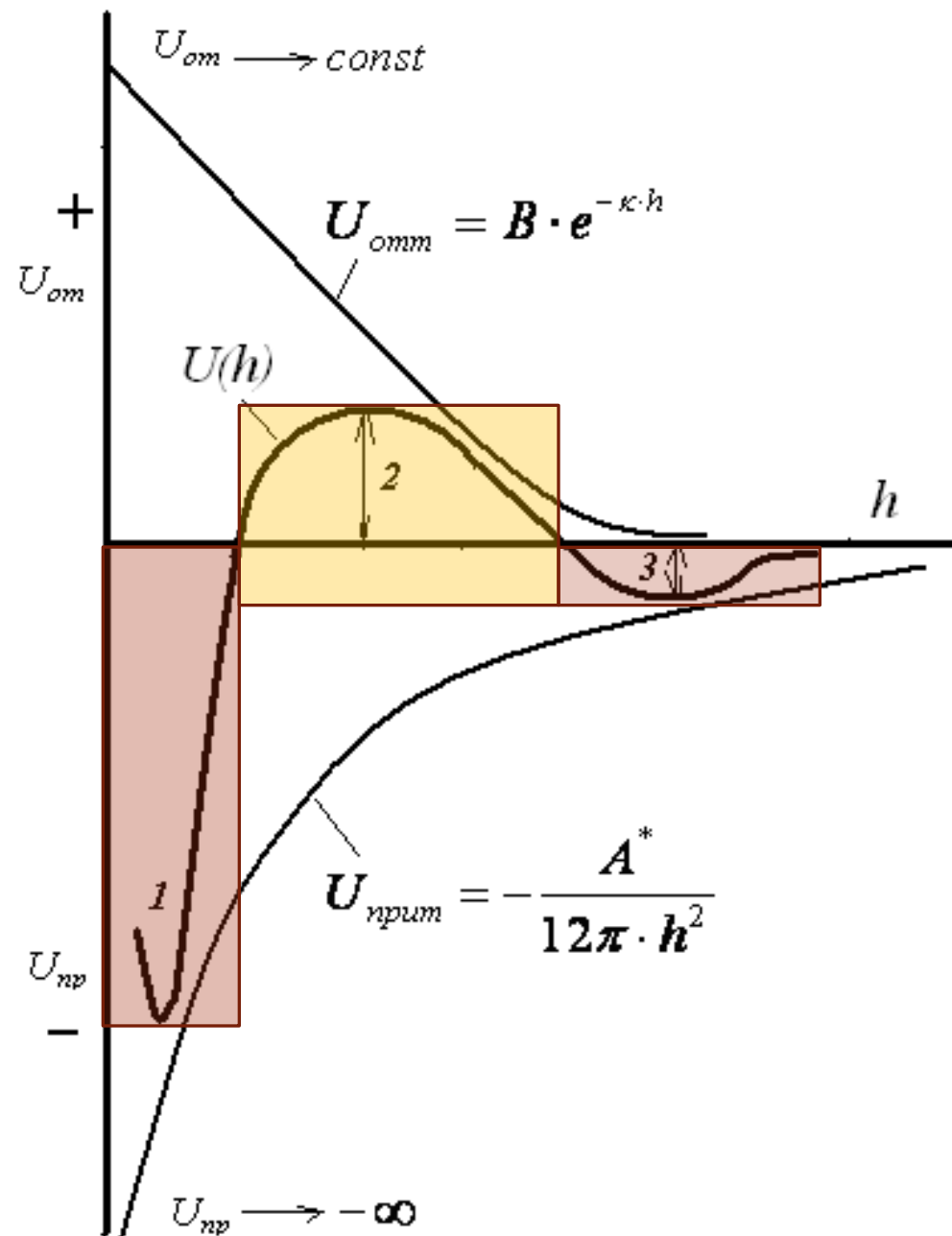
Энергия отталкивания с расстоянием уменьшается по экспоненте

$U_{om} = f(e^{-h})$:
 при $h \rightarrow 0$, $e^{-h} \rightarrow const$;
 при $h \rightarrow \infty$, экспонента асимптотически приближается к оси абсцисс.

Энергия притяжения убывает с расстоянием по степенному закону

$U_{пр} = f(h^{-2})$:
 при $h \rightarrow 0$, степенная функция асимптотически приближается к оси ординат;
 при $h \rightarrow \infty$ степенная функция асимптотически приближается к оси абсцисс.

В результате на малых и больших расстояниях ($h > 200$ нм) преобладает энергия притяжения (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция), а на средних расстояниях – энергия электростатического отталкивания.



1. Область первичного минимума – непосредственное слипание частиц. Осадки получаются плотными и необратимыми, (энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания).

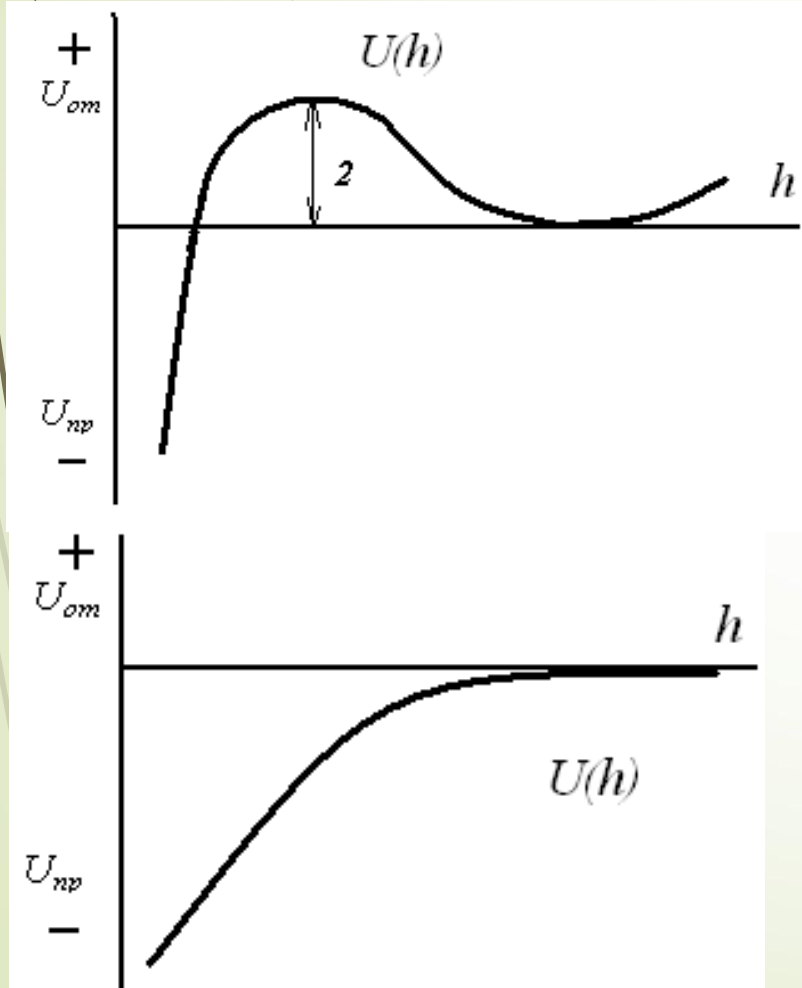
3. Область вторичного минимума – притяжение частиц через прослойку среды. Идет коагуляция, осадки получаются рыхлыми и обратимыми и могут быть переведены в золь в результате пептизации.

2. Потенциальный барьер – область с преобладанием сил отталкивания (система агрегативно устойчива).

Формы результирующих кривых

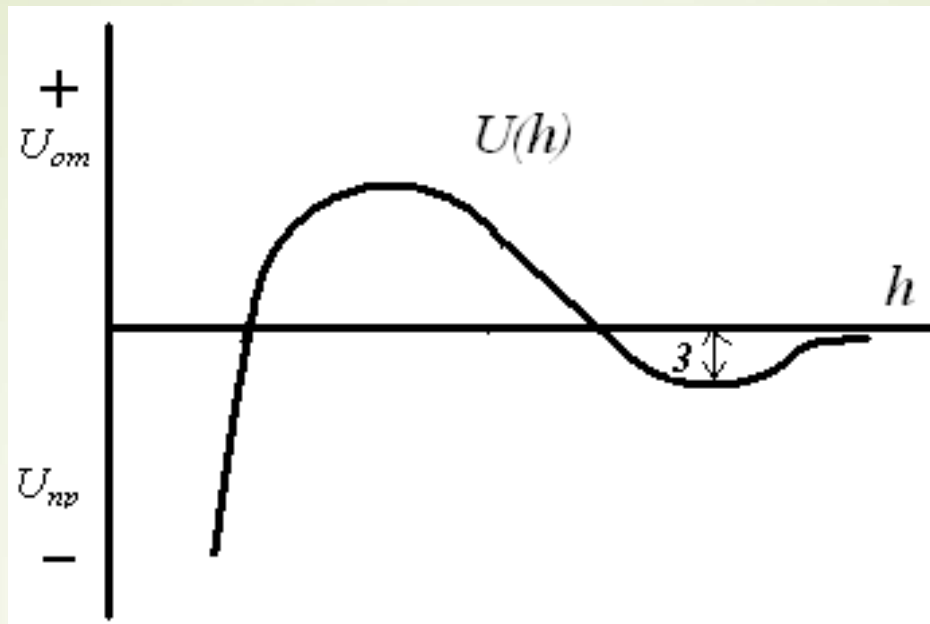
25

Для ответа на вопрос: устойчива ли система, оценивается высота второго потенциального барьера и глубина вторичного минимума и сравнивается с энергией броуновского движения kT .



1. Если высота потенциального барьера $\gg kT$, а глубина вторичного минимума $\ll kT$, то система агрегативно устойчивая, преобладают силы отталкивания.

2. Если высота потенциального барьера $\ll kT$, и глубина вторичного минимума $\ll kT$, то на всех расстояниях преобладают силы притяжения, идет коагуляция (осадки плотные).



3. Если глубина вторичного минимума $\gg kT$, то не зависимо от высоты потенциального барьера возникает дальнейшее взаимодействие, (частицы сближаются на расстояние h и совершают дальнейшее броуновское движение как единое целое).

1. Теория ДЛФО объяснила механизм коагуляции.

В соответствии с теорией ДЛФО введение электролита в дисперсную систему вызывает сжатие двойного электрического слоя на поверхности частиц, вследствие чего частицы могут подойти друг к другу на расстояния, при которых преобладают силы притяжения.

2. Теория ДЛФО теоретически обосновала правило Шульце – Гарди, связала значение порога коагуляции электролита с величиной заряда иона - коагулятора.

3. Теория ДЛФО объяснила связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью.