УСТОЙЧИВОСТЬ

ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

<u>УСТОЙЧИВОСТЬ</u> лиофобной дисперсной системы – способность системы сопротивляться протеканию в ней процессов, приводящих к изменению ее строения:

- дисперсности (для монодисперсных систем) или характера распределения частиц по размерам (для полидисперсных систем);

- характера распределения частиц по объему дисперсионной среды.

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

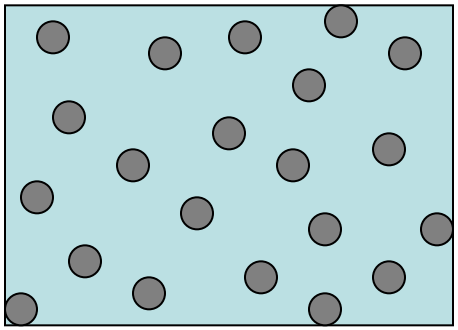
<u>Седиментационная устойчивость</u> – способность системы сопротивляться снижению потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании в поле силы тяжести

<u>Агрегативная устойчивость</u> – способность системы сопротивляться протеканию процессов, приводящих к снижению избытка свободной энергии на поверхности раздела дисперсная фаза-дисперсионная среда

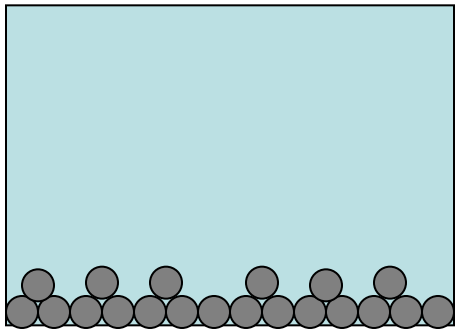
ТИПЫ УСТОЙЧИВОСТИ

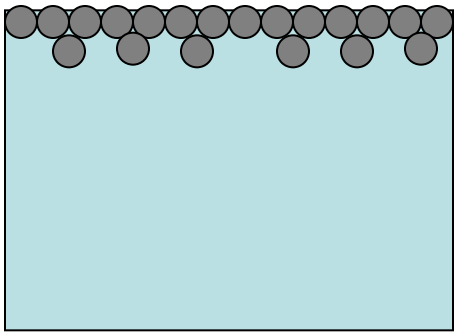
Седиментационная устойчивость

Седиментационно-устойчивая система



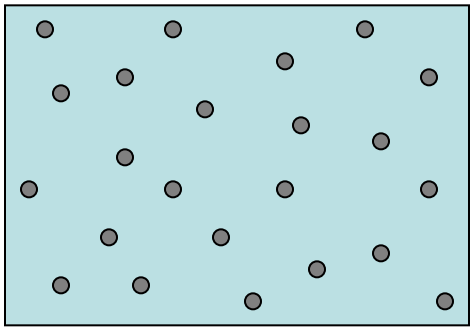
Седиментационно-неустойчивая система



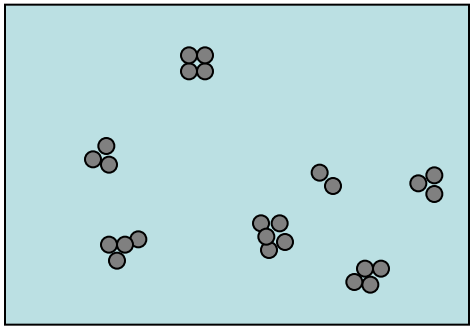


Агрегативная устойчивость

Агрегативно-устойчивая система



Агрегативно-неустойчивая система

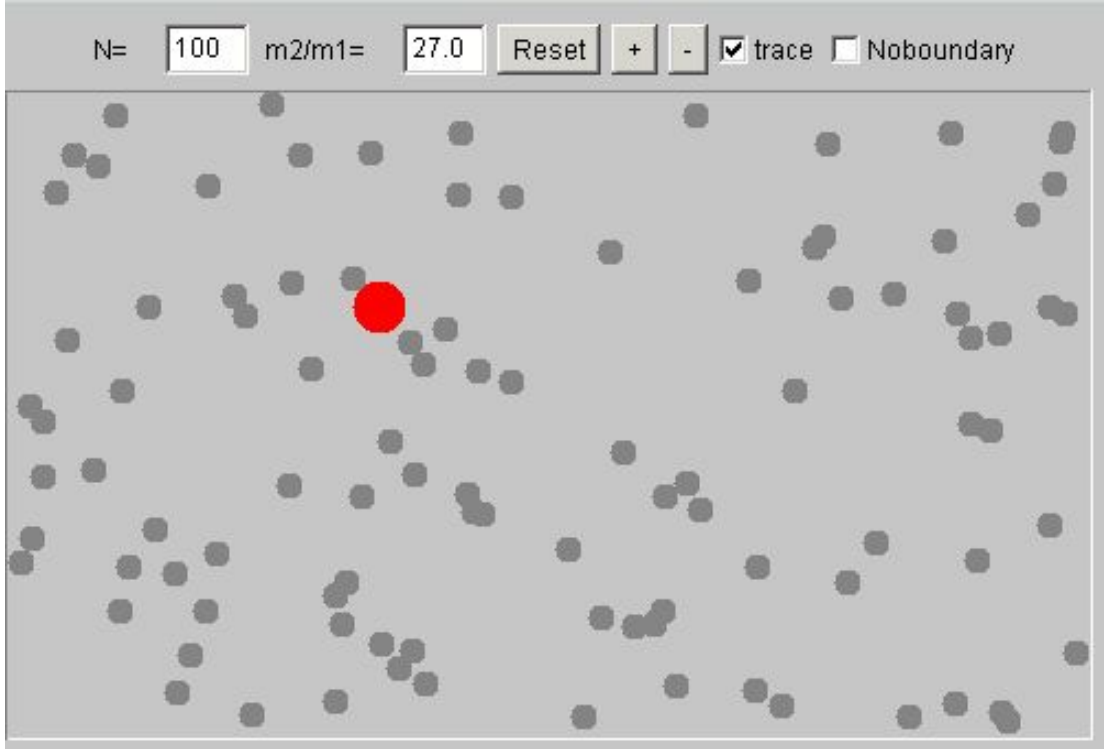


СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

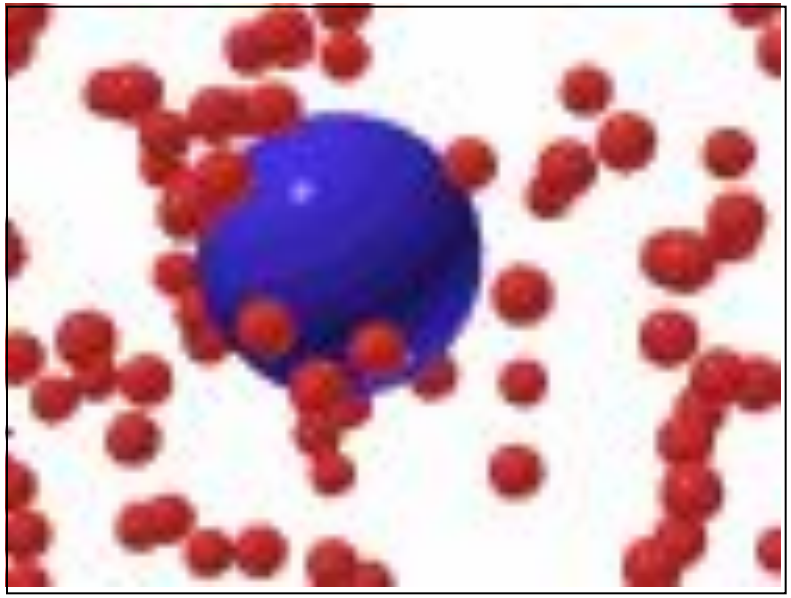
БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Частица с радиусом меньше 1 мкм



http://www.home-edu.ru/user/f/00001491/Les_02/Les_02/Htm_02/Les02_2_3.html

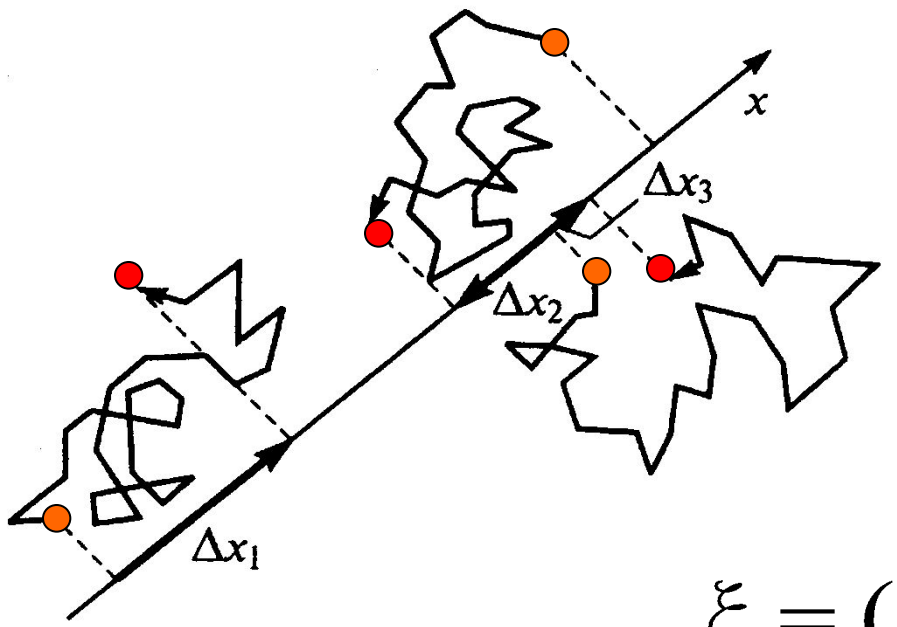
Частица с радиусом 1-5 мкм



http://www.worsleyschool.net/science/files/brownian/motion2.html

За 1 сек. коллоидная частица меняет направление движения свыше 10^{20} раз

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ



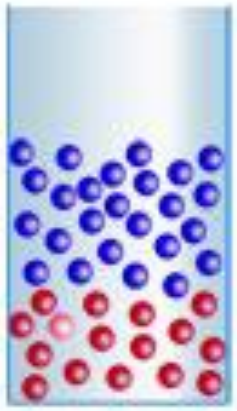
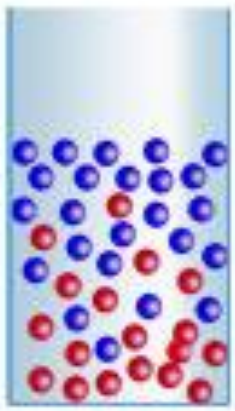
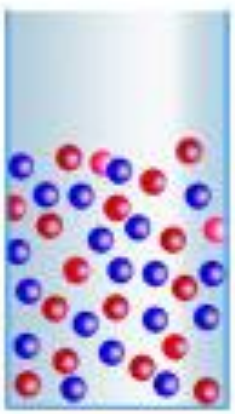
Среднее квадратичное смещение частиц

$$\xi = \left(\overline{\Delta x^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i \Delta x_i^2}{N}\right)^{1/2}$$

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\xi^2 = 2D\Delta t$$

ДИФФУЗИЯ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

http://www.home-edu.ru/user/f/00001491/Les_02/Les_02/Htm_02/Les02_2_3.html

ДИФФУЗИЯ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Первый закон Фика:

$$j_{\text{диф}} = -D\frac{dn}{dh}$$

Вывод уравнения Эйнштейна для коэфициента диффузии *D:*

$$j_{\text{диф}} = vn = \frac{F}{B}n$$

$$F = -\frac{d\mu / dh}{\mathrm{N_A}} = -\frac{\mathrm{R}T(d\ln n)}{\mathrm{N_A}dh} = -\frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{N_A}n}\frac{dn}{dh}$$

$$j_{\text{диф}} = \frac{F}{B}n = -\frac{\mathrm{R}T}{B\mathrm{N_A}n}\frac{dn}{dh}n = -\frac{\mathrm{R}T}{B\mathrm{N_A}}\frac{dn}{dh} = -\frac{\mathrm{k}T}{B}\frac{dn}{dh}$$

Уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{\mathrm{k}T}{B} = \frac{\mathrm{k}T}{6\pi\eta r}$$

$$B = 6\pi\eta r$$

Диффузия коллоидных частиц в воде:

r, нм	*D*, м^2/с
1	$4\cdot10^{-10}$
100	$4\cdot10^{-14}$

ПОТОКИ, СУЩЕСТВУЮЩИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

$$j_{диф} = -D\frac{dn}{dh}$$

$$j_{сед} = vn$$

$$F_g = mg \qquad F_\eta = Bv = 6\pi\eta rv$$

$$F_g = F_\eta$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

$$j_{диф} = -\frac{kT}{6\pi\eta r}\frac{dn}{dh}$$

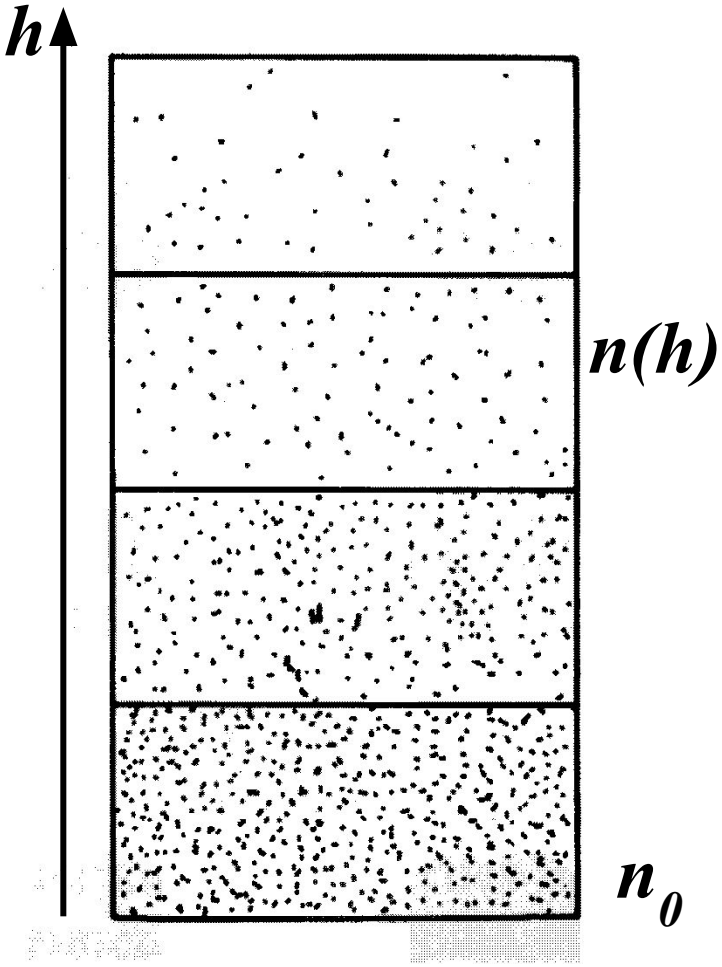
$$j_{сед} = \frac{mg}{6\pi\eta r}n$$

$j_{диф.} > j_{сед.}$ **Седиментационно-устойчивые системы**
Высокодисперсные системы: золи

$j_{диф.} < j_{сед.}$ **Седиментационно-неустойчивые системы**
Грубодисперсные системы: суспензии, эмульсии, взвеси

$j_{диф.} = j_{сед.}$ **Седиментационно-диффузионное равновесие**

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФУЗИОННОМ РАВНОВЕСИИ



$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT}h\right)$$

n_0 - количество частиц на нулевом уровне, с которого идет отсчет

m – масса частиц (в жидкости с учетом поправки Архимеда)

h – высота

Перрен

$N_A = 6{,}7 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$

современное значение

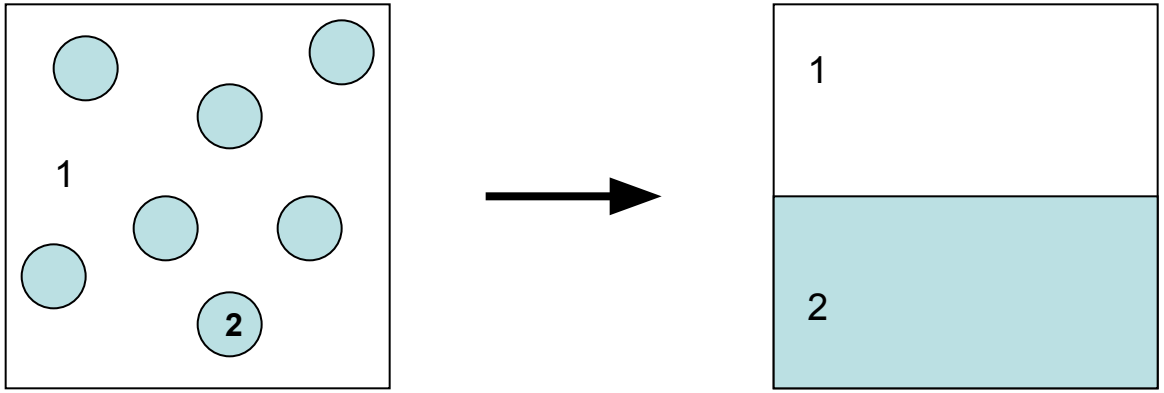
$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КВАРЦА НА СКОРОСТЬ ОСЕДАНИЯ В ВОДЕ

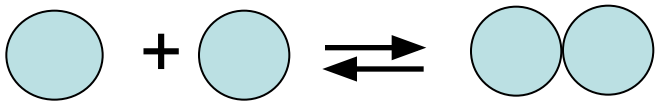
Радиус частиц, м	10^{-9} (1 нм)	10^{-8} (10 нм)	10^{-7} (0,1 мкм)	10^{-6} (1 мкм)	10^{-5} (10 мкм)
Скорость седиментации, м/с	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
Время, необходимое для оседания частиц на расстояние в 1 см	100 лет	359 дней	86,2 час	51,7 мин.	31 с

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ПОТЕРЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

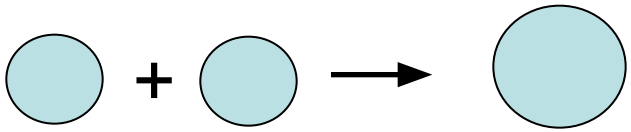


Коагуляция



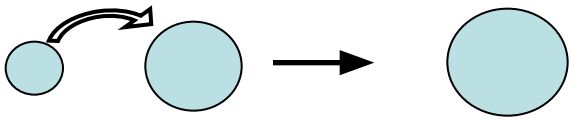
$$\Delta F_s = s\Delta\sigma < 0$$

Коалесценция



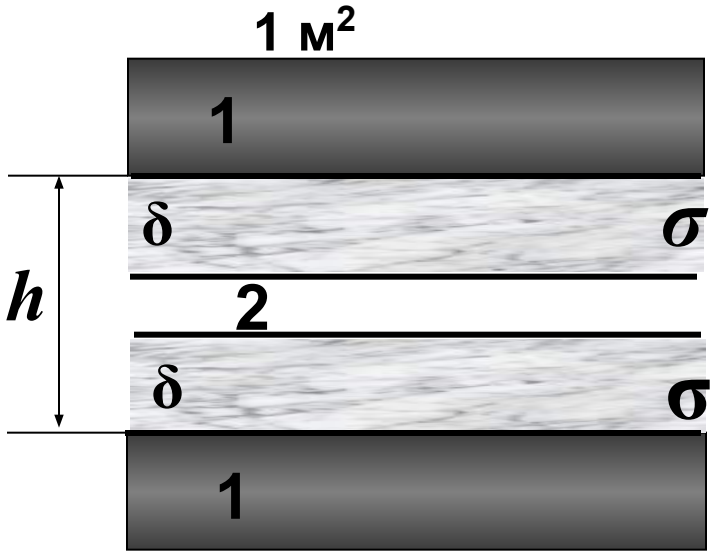
$$\Delta F_s = \sigma\,\Delta s < 0$$

Изотермическая перегонка

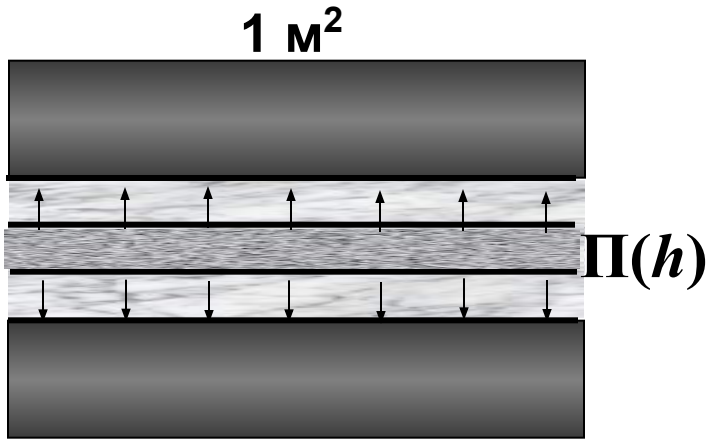


$$\Delta F_s = \sigma\,\Delta s < 0$$

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ.
РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ



Сближение



$$h > 2\delta$$

$$F_{пл}(h) = 2\sigma$$

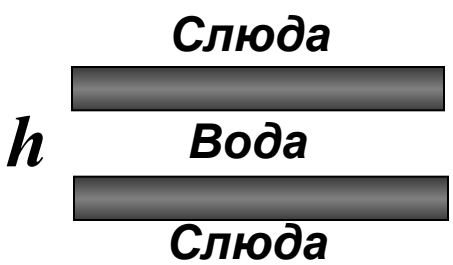
$$h < 2\delta$$

$$F_{пл}(h) = 2\sigma + \Delta F_{пл}(h)$$

$$\Pi(h) = -\frac{d\Delta F_{пл}(h)}{dh}$$ [Н/м²]≡[Дж/м³]

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ П(*h*) –

это избыточное давление, которое необходимо приложить к ограничивающим пленку поверхностям, чтобы толщина пленки h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе.



h, мкм	П(*h*), Па
1	430
0,04	$188 \cdot 10^2$

Составляющие расклинивающего давления:

$$П(h) = П_{mol} + П_{el}$$

1. **Молекулярная составляющая** $П_{mol}$ **- отрицательная роль в устойчивости**

2. **Электростатическая составляющая** $П_{el}$ **- положительная роль в устойчивости**

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

$$U_{mol} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad [\text{Дж/м}^2]$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3} \quad [\text{Дж/м}^3]$$

Простая константа Гамакера

$$A \sim \alpha_м^2 n^2 \ [\text{Дж}]$$

$\alpha_м$ – поляризуемость молекул

n – количество взаимодействующих молекул

Для дисперсных систем

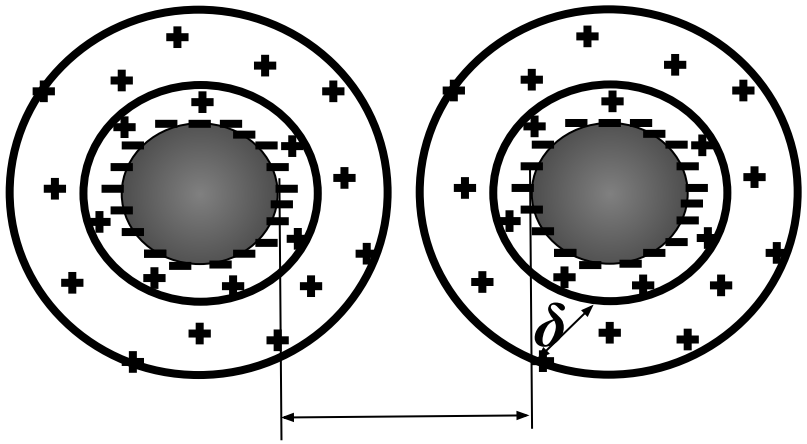
Сложная константа Гамакера

$$A^* = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2$$

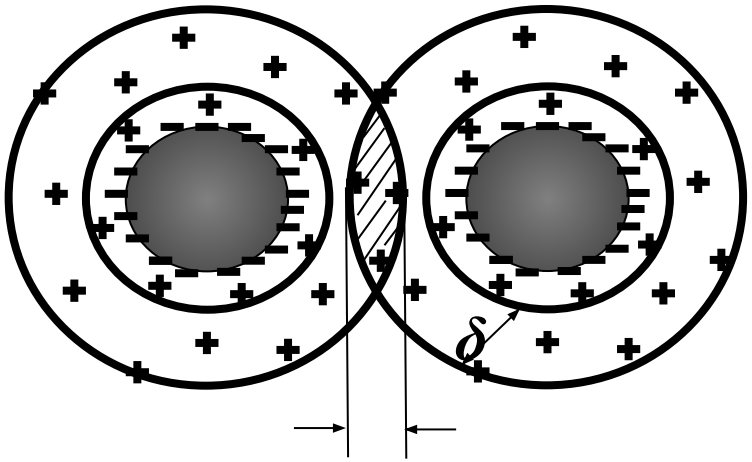
$$U_{mol} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A^*}{6\pi h^3}$$

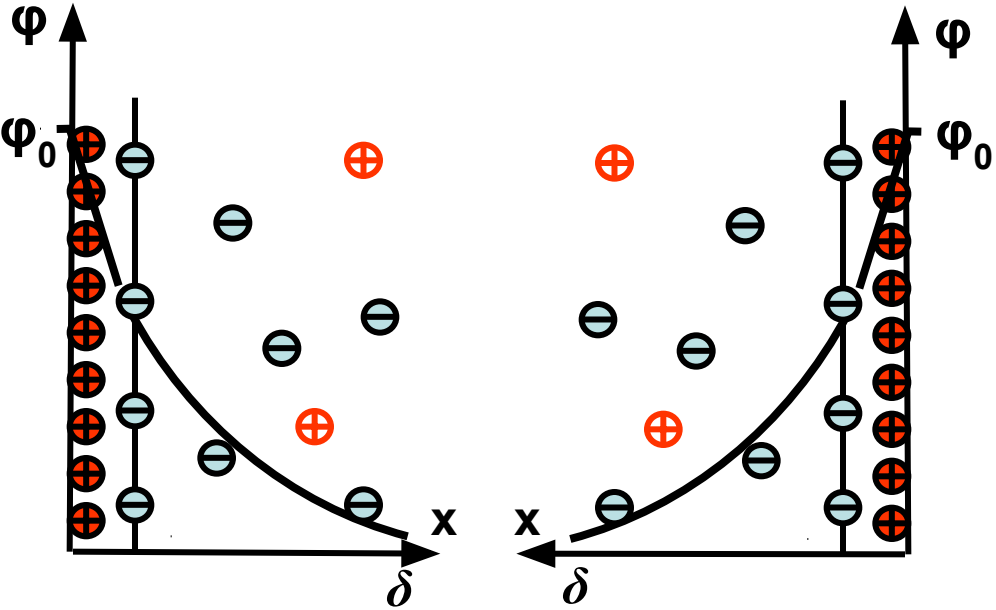
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

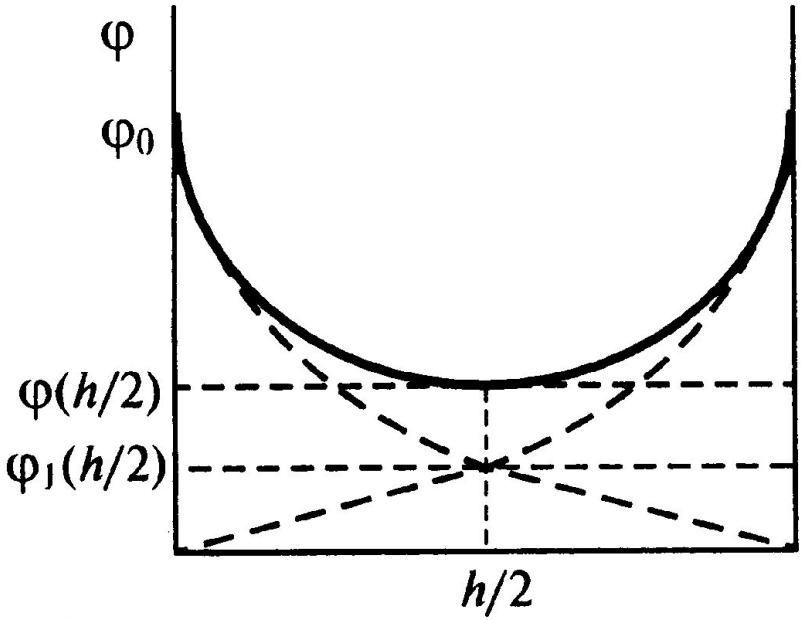


$h > 2\delta$



$h < 2\delta$





ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

$$\Pi_{el}(h) = 64 n_0 \mathrm{k} T \gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right)$$

n_0 – концентрация электролита;

k – константа Больцмана;

$$\gamma = \mathrm{th}\left(\frac{ze\varphi_0}{4\mathrm{k}T}\right)$$

δ – эффективная толщина ионной атмосферы

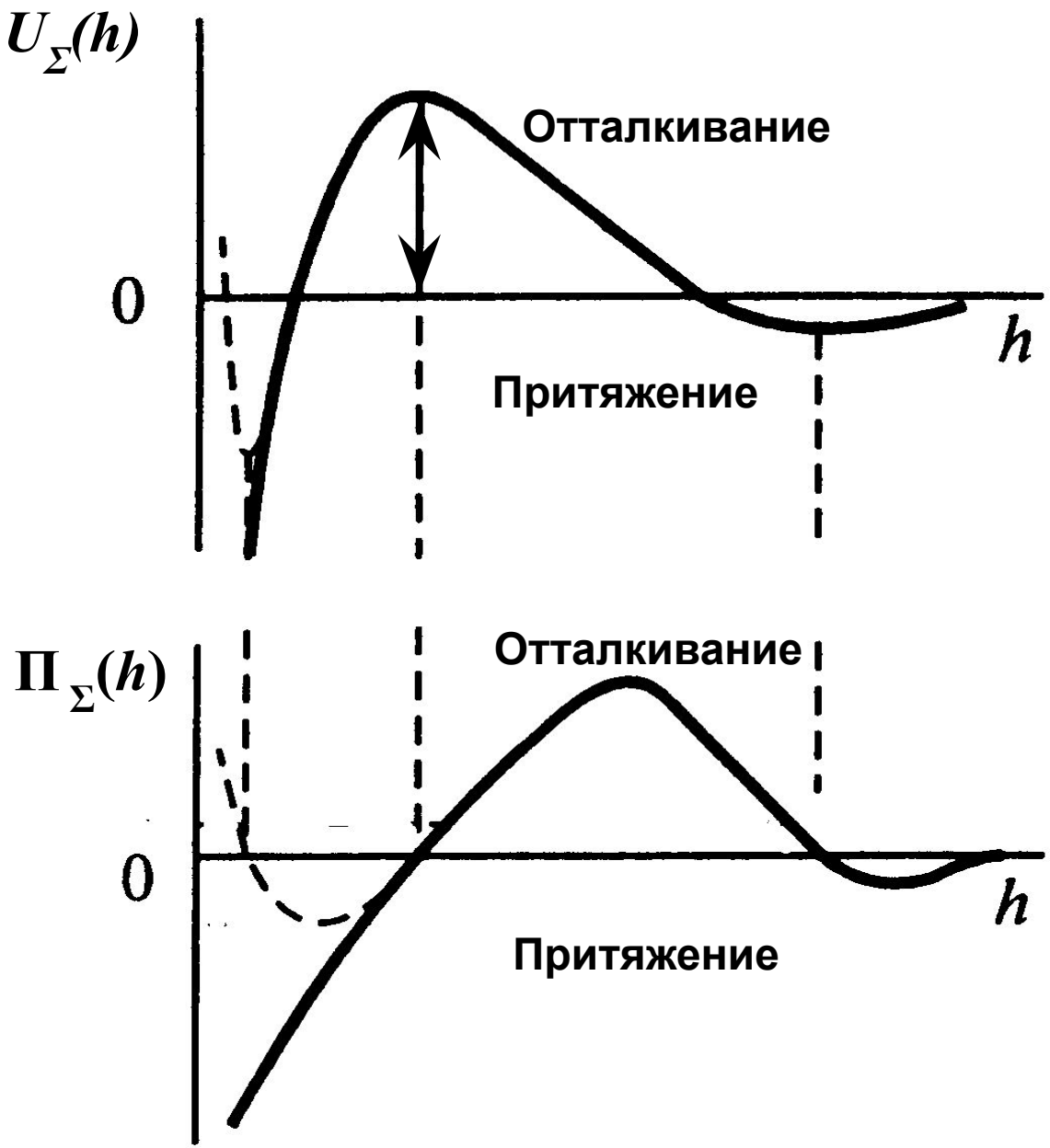
$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \mathrm{k} T}{2 n_0 z^2 e^2}}$$

ТЕОРИЯ ДЛФО
(ТЕОРИЯ ДЕРЯГИНА, ЛАНДАУ, ФЕРВЕЯ, ОВЕРБЕКА)

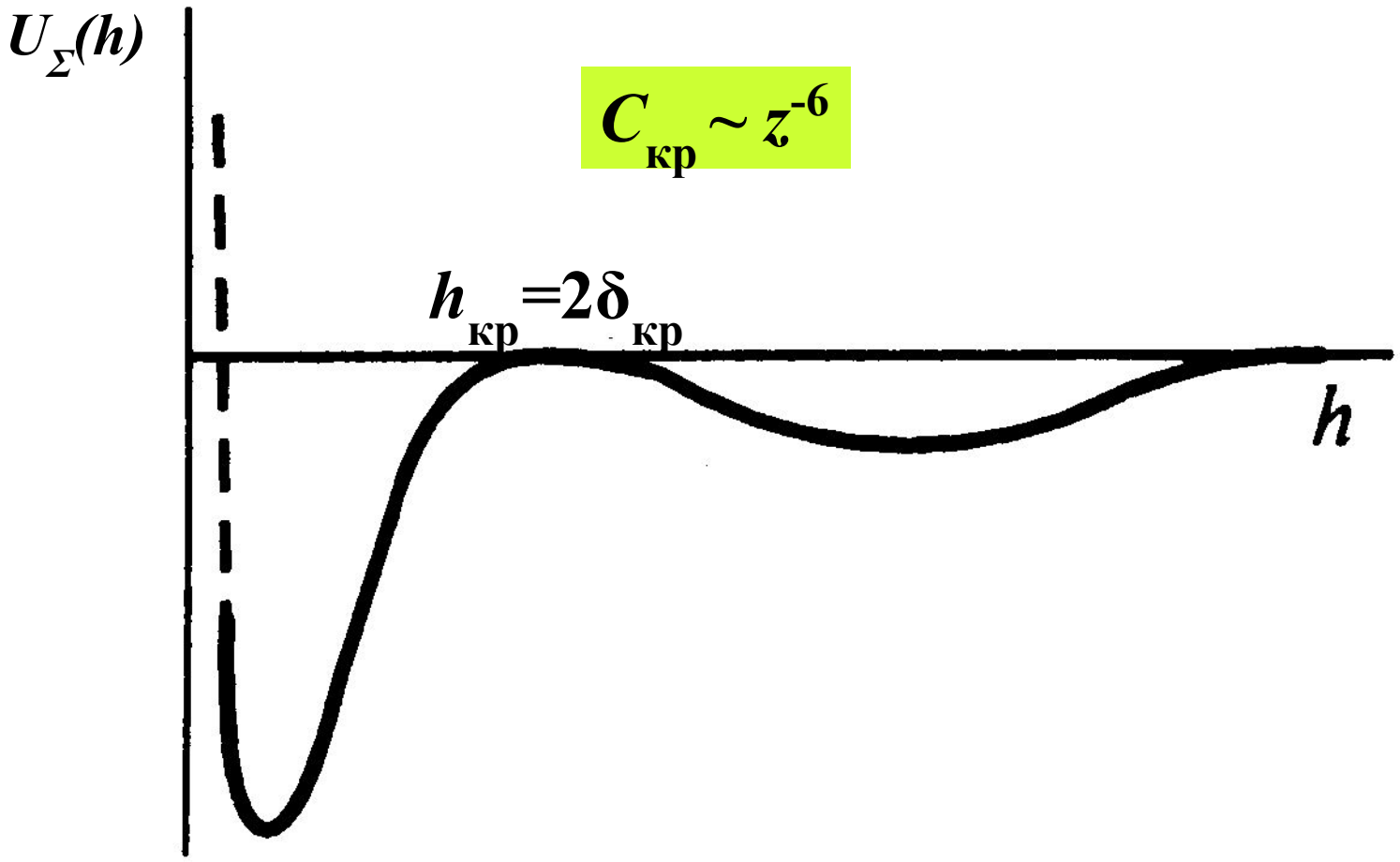
$$U_{\Sigma}(h) = 64 n_0 \mathrm{k} T \delta \gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

$$\Pi_{\Sigma}(h) = 64 n_0 \mathrm{k} T \gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) - \frac{A^*}{6\pi h^3}$$

ТЕОРИЯ ДЛФО


$U_\Sigma(h)$
Отталкивание
0
h
Притяжение
$\Pi_\Sigma(h)$
Отталкивание
0
h
Притяжение

УСЛОВИЕ ПОЛНОЙ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА, РАВНОЙ ПОРОГУ КОАГУЛЯЦИИ $c = c_{кр}$



ПРАВИЛО ШУЛЬЦЕ-ГАРДИ

$$C_{кр}^{(1\pm)} : C_{кр}^{(2\pm)} : C_{кр}^{(3\pm)} = 1 : 0{,}016 : 0{,}0015$$

$$C_{кр} \sim z^{-6}$$

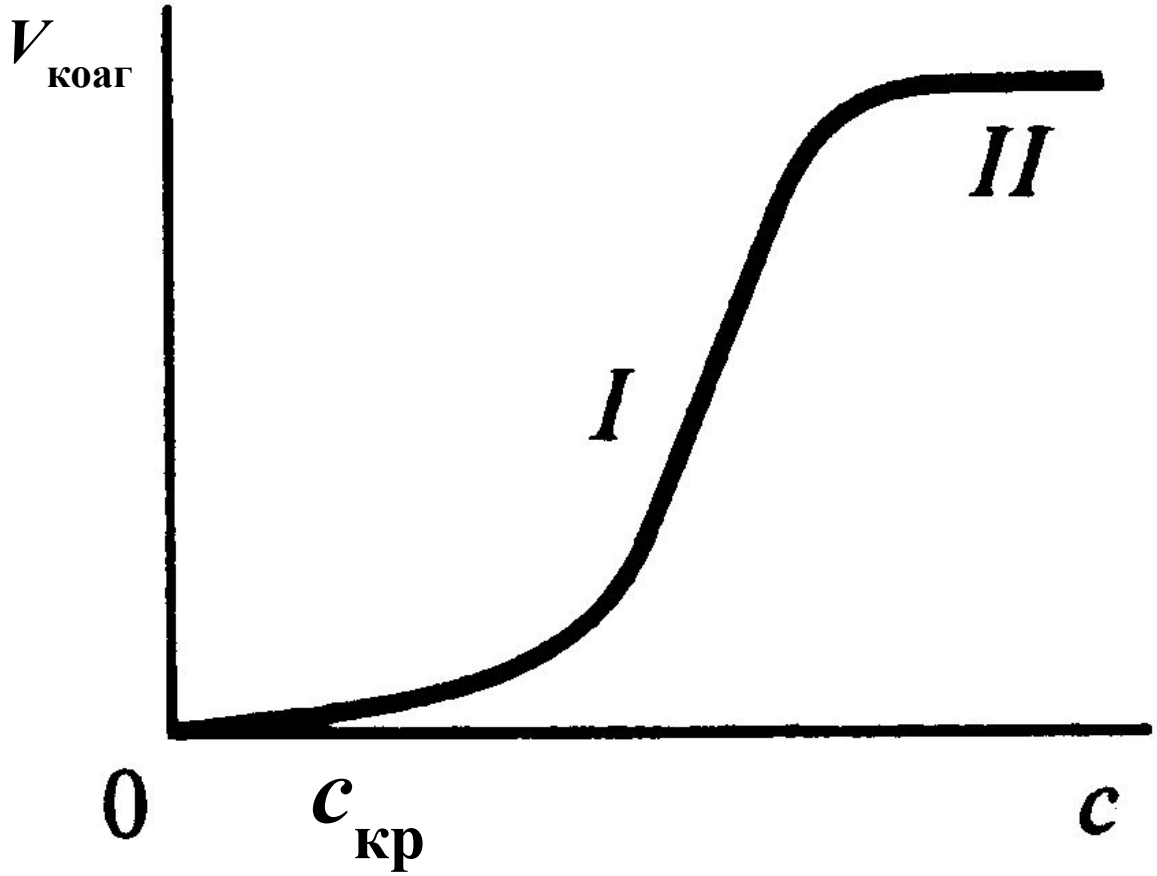
КРИТЕРИЙ ЭЙЛЕРСА-КОРФА

$$\zeta_{кр}^{2}\,\delta_{кр} = const$$

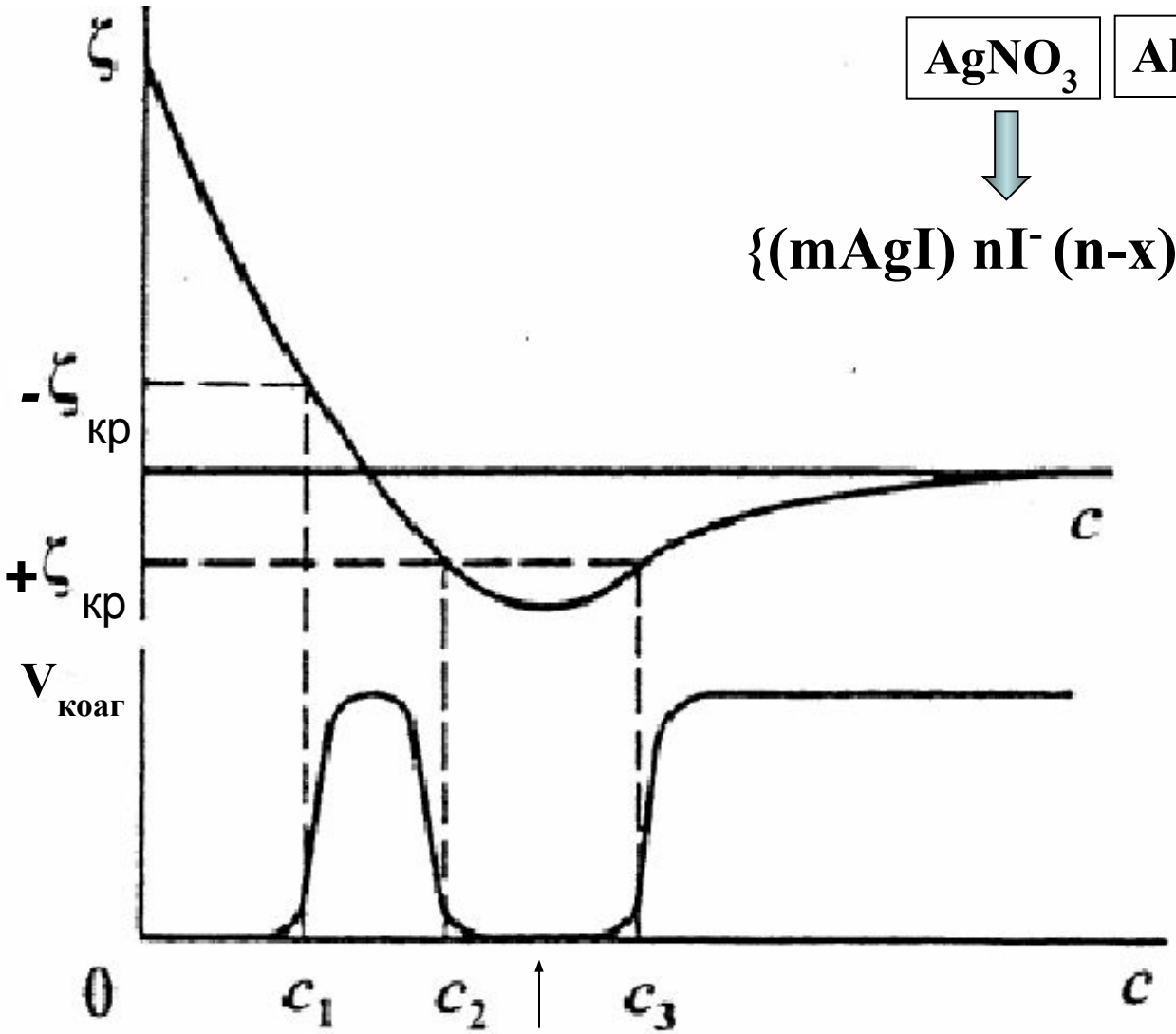
$\zeta^2 \delta > const$ – в системе коагуляции не происходит

$\zeta^2 \delta < const$ – в системе происходит коагуляция

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОАГУЛЯЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА



ЗОНЫ КОАГУЛЯЦИИ



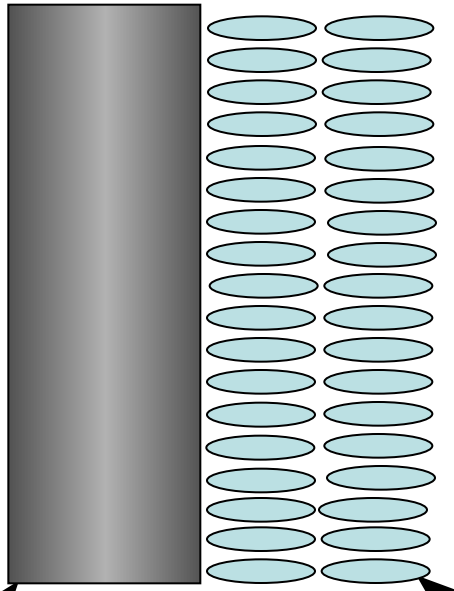
$AgNO_3$ → $Al(NO_3)_3$ →

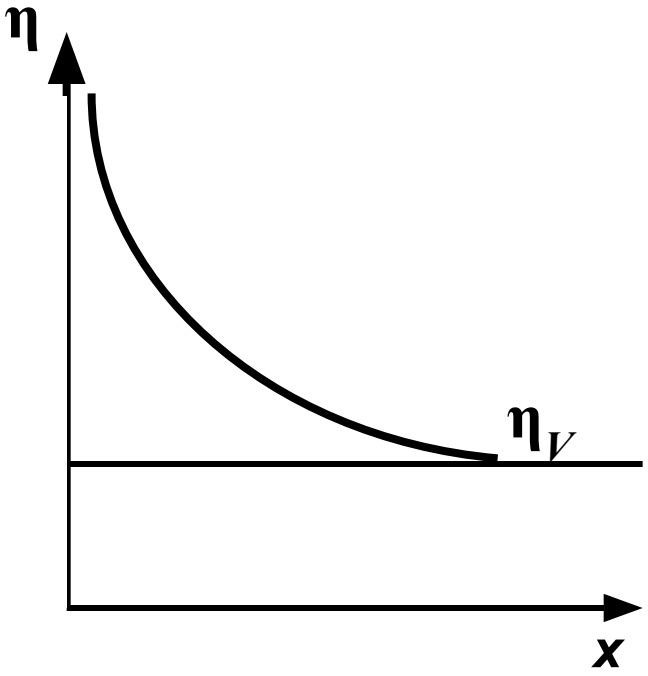
$$\{(mAgI)\ nI^-\ (n-x)K^+\}^{x-}\ xK^+$$

$$U_к < \frac{\beta' kT}{\frac{1}{2}Z}$$

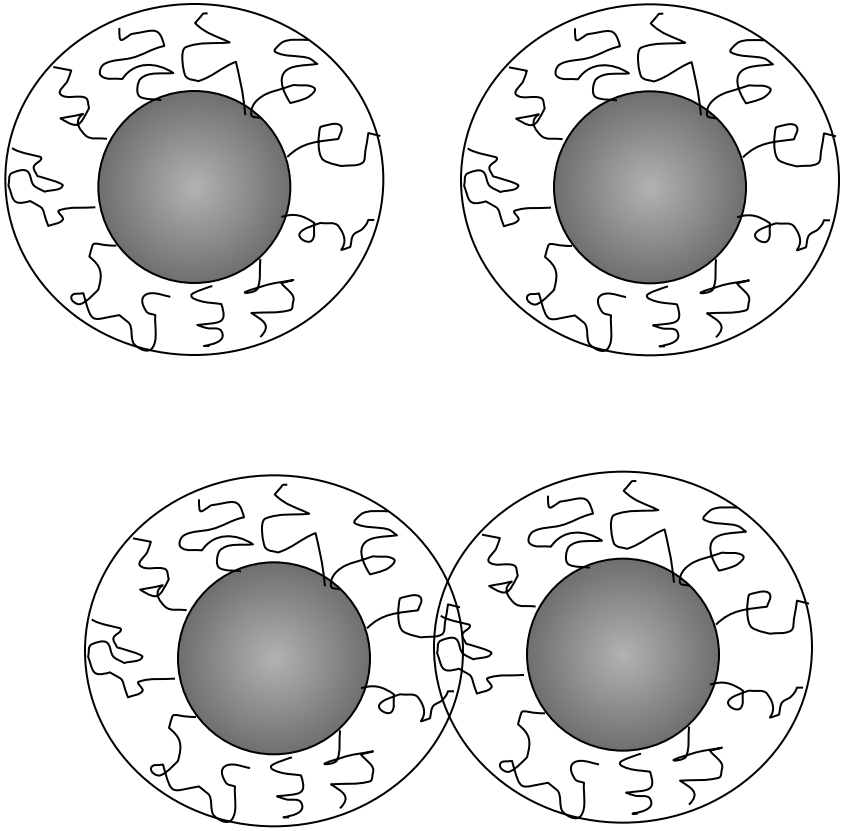
[$\beta' = \ln(n_a/n_п)$]

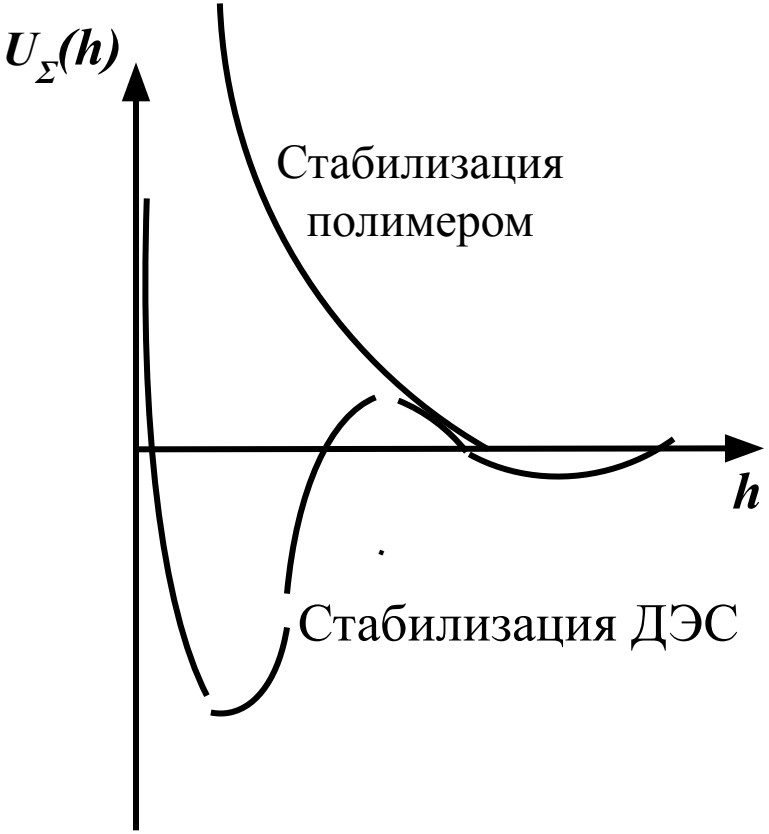
СТРУКТУРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ





СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЙ БАРЬЕР





ПРЕИМУЩЕСТВА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Структурно-механический барьер	***Электростатическая составляющая расклинивающего давления (Отталкивание диффузных частей ДЭС)***
Нечувствителен к присутствию электролита	Коагуляция при введении электролита
Эффективен как в водных, так и неводных дисперсионных средах	В основном эффективно в водных дисперсионных средах
Эффективен при низких и высоких концентрациях коллоидных частиц	Неэффективно при высоких концентрациях коллоидных частиц

ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. **Электростатическая составляющая расклинивающего давления (отталкивание диффузных частей ДЭС)**

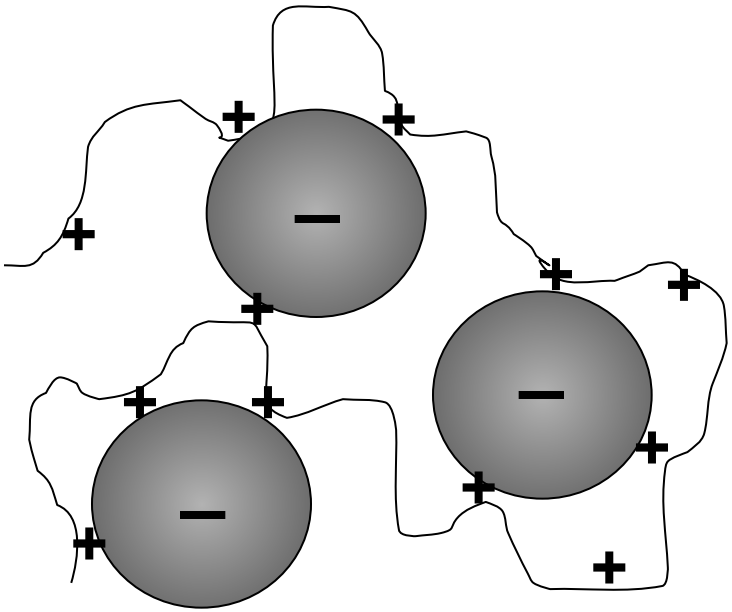
2. **Структурная составляющая расклинивающего давления (гидратные оболочки вокруг частиц)**

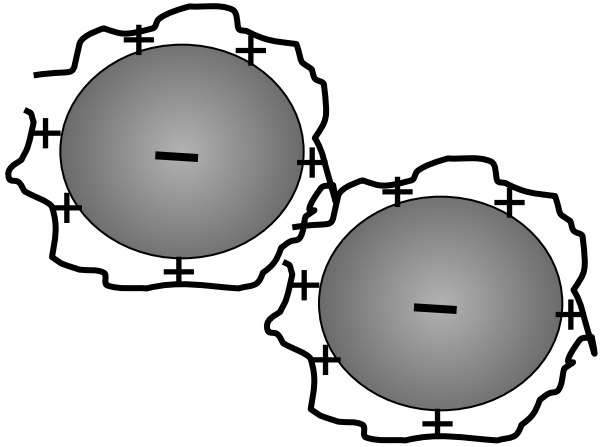
3. **Структурно-механический барьер (гелеобразные слои ПАВ)**

4. **Лиофилизация поверхности частиц за счет адсорбции ПАВ**

5. **Сопротивление вязкой дисперсионной среды вытеканию из зазора между частицами**

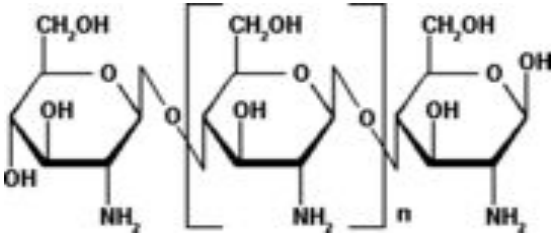
ФЛОКУЛЯЦИЯ





Наиболее широко используемые флокулянты:

Полиакриламид $-(CH_2-CH-(CONH_2))_n-$

Полиэтиленимин $-(CH_2CH_2NH)_n-$

Природный полиаминосахарид - Хитозан