

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 13. Лиофобные дисперсные системы. Конденсация. Растворение. Флокуляция. Агрегация (коагуляция), пептизация, диспергирование. Факторы стабилизации дисперсных систем. Кинетика коагуляции. Аэрозоли. Пены. Эмульсии.

Устойчивость лиофобных систем

Устойчивость коллоидных систем – постоянство их свойств во времени:

- ✓ Дисперсности;
- ✓ Распределения по объему частиц дисперсной фазы;
- ✓ Межчастичного взаимодействия.



Коагуляция – слипание и слияние частиц. В более узком смысле **коагуляция** – процесс слипания частиц. Слияние частиц – **коалесценция**.

Гетерокоагуляция – слипание частиц различной природы.

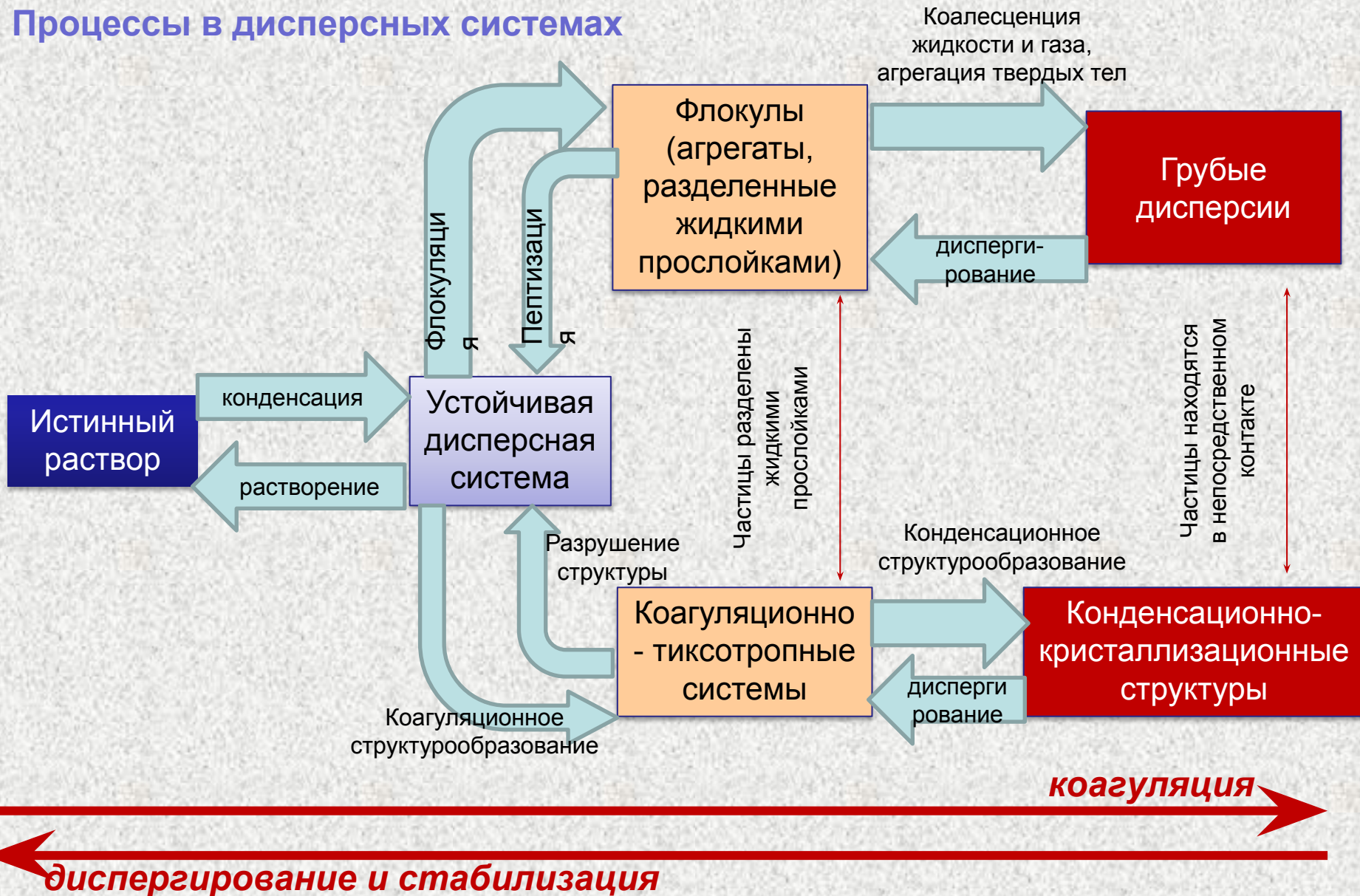
Адагуляция – взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями.

Флокуляция – образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды.

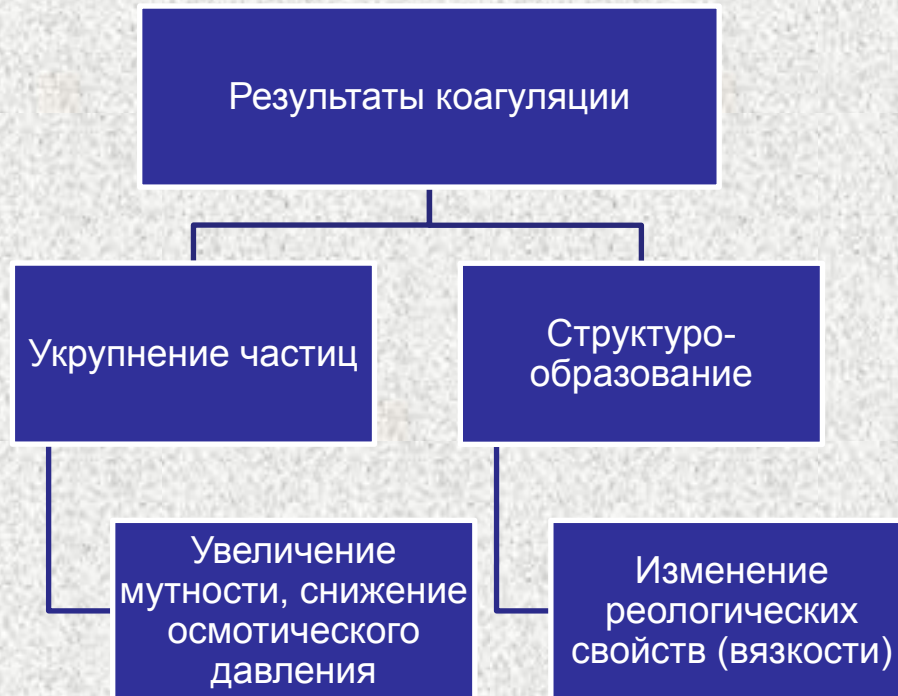
Пептизация – обратный процесс образования устойчивой дисперсной системы из осадка или геля (структурированной дисперсной системы).

Устойчивость коллоидных систем

Процессы в дисперсных системах



Устойчивость лиофобных систем



Агрегативная устойчивость нестабилизованных лиофобных систем носит кинетический характер.

Леофобные стабилизированные системы **термодинамически** устойчивы к коагуляции. Они могут быть выведены из этого состояния при нарушении стабилизации. Системы, термодинамически устойчивые к коагуляции, остаются термодинамически неустойчивыми к изотермической перегонке.

Изотермическая перегонка

$$\ln \frac{c_d}{c_s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad \text{- уравнение Кельвина}$$

Зависимость растворимости от размера частиц:

$$c_d = c_s \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$$

Изотермическая перегонка – процесс переноса вещества от мелких частиц к крупным, вызванный большей растворимостью мелких частиц.



Изотермическая перегонка

Стадии изотермической перегонки:

- 1) Растворение или испарение мелких частиц;
- 2) Перенос вещества к крупным частицам,
- 3) Рост крупных частиц

Имеют высокую энергию активации;
Энергия активации для твердых частиц выше, чем для жидких

Кинетика диффузионной стадии сильно зависит от агрегатного состояния дисперсионной среды

Концентрация у поверхности частиц радиусом r :

$$c(r) = c_s \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \approx c_s \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$$

Скорость переноса определяется разностью концентраций у поверхности малой (r_1) и большой (r_2) частиц:

$$\Delta c = c(r_1) - c(r_2) = \frac{2\sigma V_m c_s}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

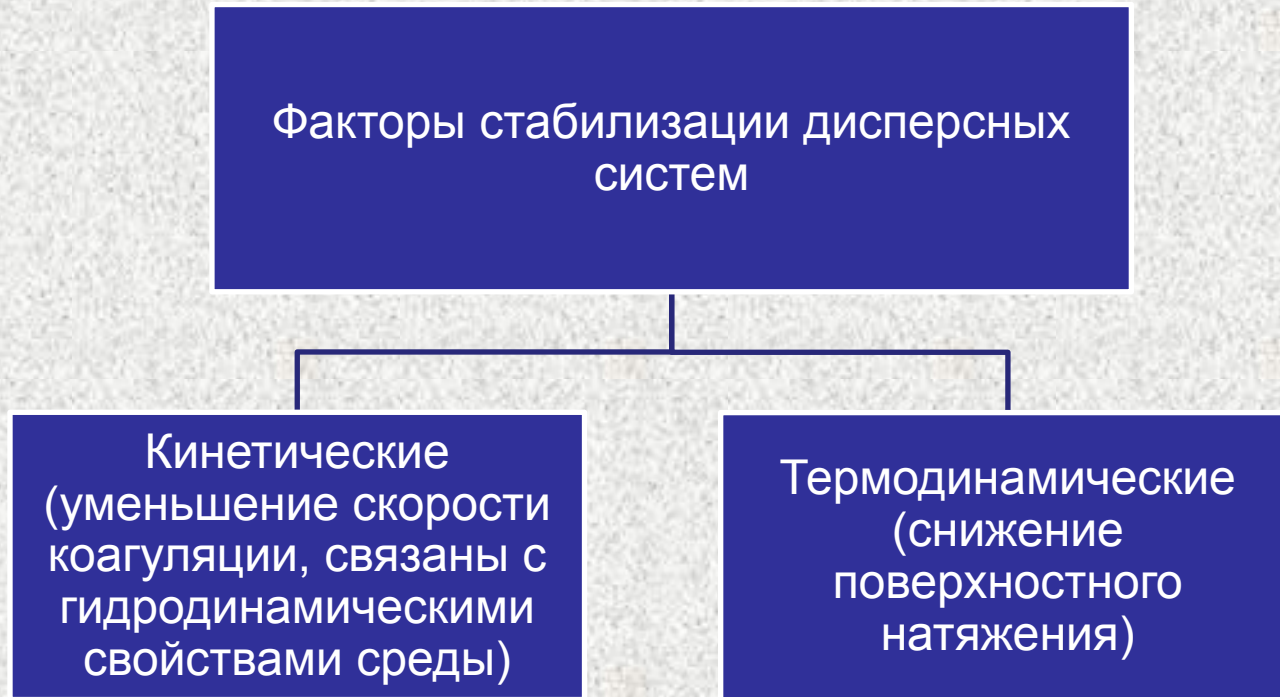
Изотермическая перегонка

$$\Delta c = c(r_1) - c(r_2) = \frac{2\sigma V_m c_s}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Факторы, влияющие на изотермическую перегонку:

- 1) **Растворимость.** Если вещество дисперсной фазы хорошо растворимо в дисперсионной среде, оно обладает малой устойчивостью к изотермической перегонке – невозможно получить высокодисперсные системы при хорошей растворимости дисперсной фазы.
- 2) **Межфазное натяжение** способствует переносу вещества. В лиофильных системах межфазное натяжение мало, процесс изотермической перегонки отсутствует, наблюдается нормальное распределение частиц по размерам.
- 3) **Температура** может изменять лимитирующую стадию процесса изотермической перегонки. С понижением температуры обычно скорости 1 и 3 стадий резко снижаются и могут стать лимитирующими. При более высоких температурах лимитирует диффузия.

Стабилизация дисперсных систем



Агрегативная устойчивость нестабилизованных лиофобных систем носит кинетический характер.

Леофобные стабилизированные системы термодинамически устойчивы к коагуляции. Они могут быть выведены из этого состояния при нарушении стабилизации. Системы, термодинамически устойчивые к коагуляции, остаются термодинамически неустойчивыми к изотермической перегонке.

Факторы стабилизации дисперсных систем

Фактор	Тип	Механизм действия	Способ устранения
Электростатический	Термодинам.		Введение электролитов – сжатие ДЭС
Адсорбционно-сольватный	Термодинам.		Лиофибизация частиц дисперсной фазы за счет адсорбции соответствующих веществ
Энтропийный	Термодинам.	Стремление системы к равномерному распределению дисперсной фазы в результате теплового движения. Актуален для зольей	

Факторы стабилизации дисперсных систем

Фактор	Тип	Механизм действия	Способ устранения
Структурно-механический	Кинетическ.	Поверхностный слой имеет повышенную вязкость, упругость и механическую прочность, особенно в случае наличия адсорбционного слоя ПАВ	Введение веществ, растворяющих или разрыхляющих поверхностные слои
Гидродинамический	Кинетическ.	Снижение скорости коагуляции и седиментации достигается за счет сближения плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды или за счет повышения вязкости дисперсионной среды	

В реальных системах часто действует комбинация различных факторов. Термодинамические факторы уменьшают вероятность эффективных столкновений, создают потенциальные барьеры, замедляющие или предотвращающие процесс коагуляции.

Чем меньше поверхностное натяжение, тем ближе система к термодинамически устойчивой. Однако снижение поверхностного натяжения в агрегативно неустойчивой системе необязательно ведет к снижению скорости коагуляции!!!

Кинетика коагуляции лиофобных систем



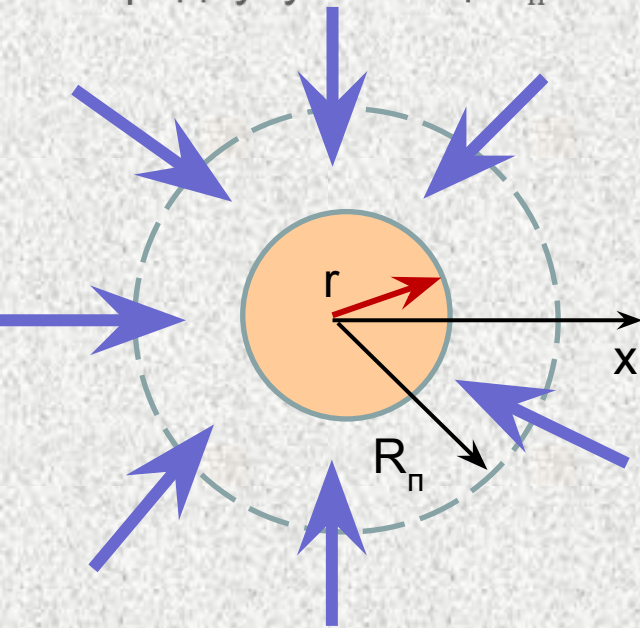
Измерения – через одинаковый промежуток времени после введения порции электролита

Быстрая коагуляция: все столкновения эффективны, снят потенциальный барьер
В концентрированных системах переход из одной области в другую сопровождается изменением объемных свойств (напр., вязкости).

Кинетика коагуляции лиофобных систем

Модельные предположения:

- 1) Рассматривается моодисперсный золь;
- 2) Частицы участвуют в броуновском движении;
- 3) Коагуляция – при контакте, когда радиус сферы притяжения равен двойному радиусу частиц: $R_{\Pi} = 2r$



Рассматриваем поток частиц к одной выбранной частице, принимаемой за неподвижную. По закону Фика:

$$J = -D \frac{dn}{dx} S_{\text{пов}}$$

Поверхность сферы радиуса x : $S_{\text{пов}} = 4\pi x^2$

$$J = -D \frac{dn}{dx} 4\pi x^2$$

$$J \int_{R_{\Pi}}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = 4\pi D \int_0^n dn$$

(при $x=R_{\Pi}$ $n=0$)

Поток к одной частице: $J = 4\pi DR_{\Pi}n$

Кинетика коагуляции лиофобных систем

Поток к одной частице: $J = 4\pi DR_{\Pi}n$. Если учесть движение «неподвижной» центральной частицы, $J = 8\pi DR_{\Pi}n$

$J = 8\pi DR_{\Pi}n$ – число частиц, попадающих за единицу времени в сферу притяжения.

Число соударений: $Z = 8\pi DR_{\Pi}n^2$. Доля эффективных соударений определяется энергией частиц и высотой потенциального барьера:

$$Z_e = 8\pi DR_{\Pi}n^2 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

(ΔE – потенциальный барьер отталкивания между частицами). При каждом эффективном соударении число частиц уменьшается на 1:

$$-\frac{dn}{d\tau} = 8\pi DR_{\Pi}n^2 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Пусть $K = 8\pi DR_{\Pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$. Тогда: $-\frac{dn}{d\tau} = Kn^2$.

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = \int_0^{\tau} K d\tau$$
$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K\tau$$

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0\tau} \text{ - уравнение Смолуховского}$$

Кинетика коагуляции лиофобных систем

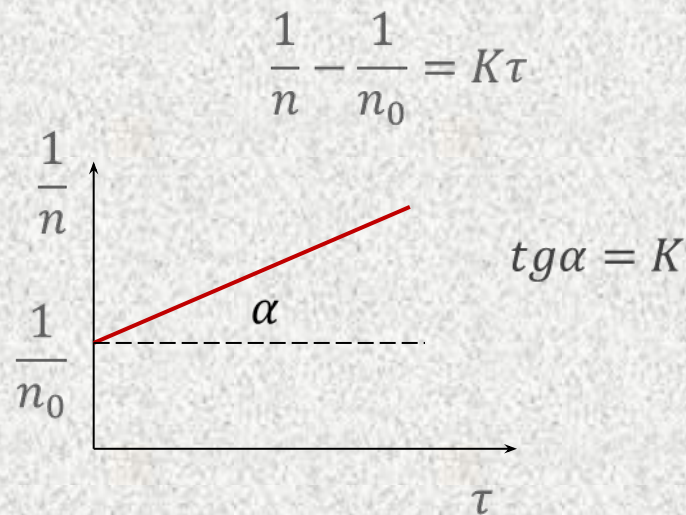
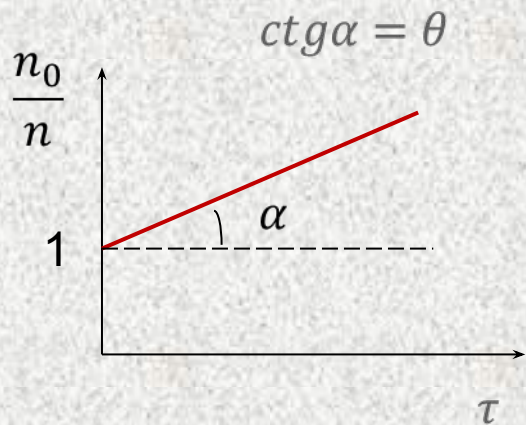
$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0\tau}$$

Пусть θ – время половинной коагуляции, т.е. время, за которое число частиц в системе сокращается вдвое.

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + Kn_0\theta}, \quad Kn_0\theta = \frac{1}{\theta}$$

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

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



Кинетика коагуляции лиофобных систем

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

n_i – частица i -го порядка (т.е. содержащая в составе i исходных частиц)
Суммарное число частиц в системе – сумма частиц каждого порядка:

$$n = \sum_i n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \frac{n_0}{1 + \tau/\theta}$$

Сумма геометрической прогрессии со знаменателем

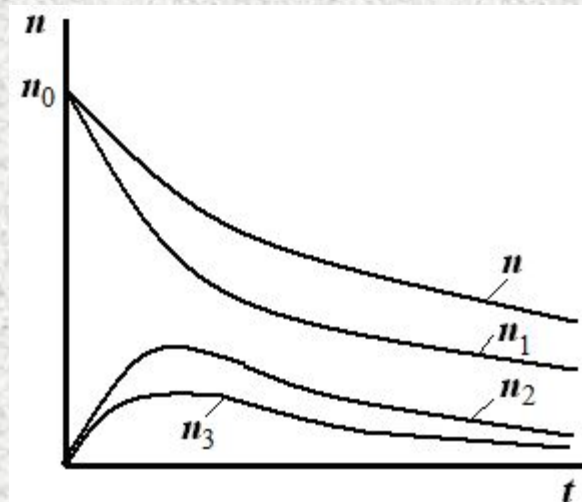
$$\frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}$$

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{i+1}}$$

Для момента времени θ :

$$n = \frac{n_0}{2}$$

$$n_i = \frac{n_0}{2^{i+1}}$$



Кинетика коагуляции лиофобных систем

Быстрая коагуляция

$$Kn_0 = \frac{1}{\theta}$$

$$K = 8\pi DR_{\Pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\Delta E = 0$$

По Эйнштейну: $D = \frac{kT}{B}$

Для сферических частиц:

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

$$\theta = \frac{1}{Kn_0} = \frac{1}{8\pi DR_{\Pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} n_0} = \frac{1}{8\pi DR_{\Pi} n_0} = \frac{B}{8\pi kTR_{\Pi} n_0} = \frac{6\pi r\eta}{8\pi kTR_{\Pi} n_0} = \frac{6\pi r\eta}{8\pi kT2rn_0} = \frac{3\eta}{8kTn_0}$$

$$\theta = \frac{3\eta}{8kTn_0}$$

Константа быстрой коагуляции: $K_0 = \frac{3\eta}{8kT}$ - зависит от вязкости, температуры, не зависит от размера частиц

Кинетика коагуляции лиофобных систем

Медленная коагуляция

$$Kn_0 = \frac{1}{\theta}$$

$$K = 8\pi DR_{\Pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\Delta E \neq 0$$

По Эйнштейну: $D = \frac{kT}{B}$

Для сферических частиц:

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

$$\theta = \frac{1}{Kn_0} = \frac{1}{8\pi DR_{\Pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} n_0} = \frac{e^{\frac{\Delta E}{RT}}}{8\pi DR_{\Pi} n_0}$$

Если $\Delta E \gg RT$, скорость коагуляции крайне мала, система агрегативно устойчива (кинетически!!!)

Кинетика коагуляции лиофобных систем

Теория Мюллера

Усовершенствование теории Мюллера: рассматриваются полидисперсные коллоидные системы.

Основные выводы:

- 1) Полидисперсные системы коагулируют быстрее, чем монодисперсные.
Обоснование: крупные частицы выступают в роли зародышей коагуляции.
- 2) Плоские частицы коагулируют с той же скоростью, что и сферические;
- 3) Частицы-палочки должны коагулировать быстрее.

Аэрозоли

Классификация аэрозолей

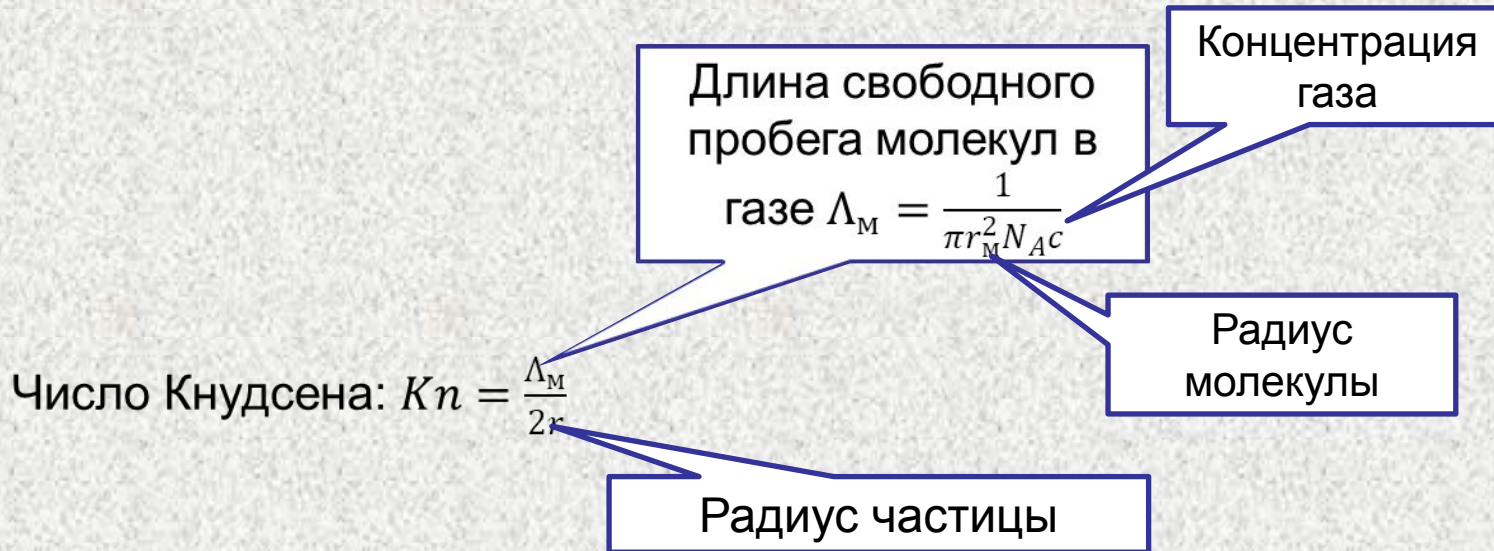


Особенности аэрозолей

- 1) Отсутствие эффективных путей стабилизации – принципиальная лиофобность. Устойчивость – исключительно кинетическая.
- 2) Размер частиц дисперсной фазы сопоставим с длиной свободного пробега молекул.
- 3) Высокая скорость изотермической перегонки и коагуляции вследствие высоких коэффициентов диффузии и низкой вязкости газов.
- 4) Размер частиц в большинстве аэрозолей - $10^{-5} \dots 10^{-3}$ см. Более крупные оседают, мелкие – коагулируют.

Аэрозоли

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей



Аэрозоли

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей

Диапазон Kn	Поведение частиц	Формула скорости частиц
	<p>После столкновения с поверхностью частицы молекула вблизи поверхности частицы сталкивается многократно с другими молекулами. Можно рассматривать как движение в сплошной среде.</p>	
	<p>Промежуточный случай</p>	
	<p>Применимы законы молекулярно-кинетической теории. Соппротивление движению частицы – в результате того, что средняя скорость молекул, ударяющихся о переднюю поверхность движущейся частицы больше, чем о заднюю</p>	

Аэрозоли

Электрические свойства аэрозолей

Заряд на поверхности частиц – случайная величина, определяемая случайными столкновениями частиц с ионами.

Из-за того, что диэлектрическая проницаемость газа много меньше, чем воды, средний заряд ниже, чем в гидрозоях и сильно флуктуирует от частицы к частице. Энергия заряженной частицы как сферического конденсатора: $W_{эл} =$

$$\frac{q^2}{2C} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

Средний заряд по теории флуктуаций: $\overline{q^2} = \frac{kT}{d^2 W_{эл} / dq^2} = 4\pi\epsilon_0 r kT$

При $T \sim 300\text{K}$, $r \sim 10^{-6}\text{ м}$ $q \approx 7 \cdot 10^{-19}\text{ Кл} \approx 4\bar{e}$. Из дискретности заряда капель аэрозоля была определена величина элементарного заряда.

При седиментации заряженных капель – потенциал седиментации. Возникают электрические поля с высокой напряженностью – грозовые явления.

Аэрозоли

Применение аэрозолей

- 1) Постановка дымовых завес;
- 2) Применение отравляющих веществ;
- 3) Применение ядохимикатов;
- 4) Аэрозольные лекарственные формы;
- 5) Бытовая химия;
- 6) Очистка воздуха и газовых смесей

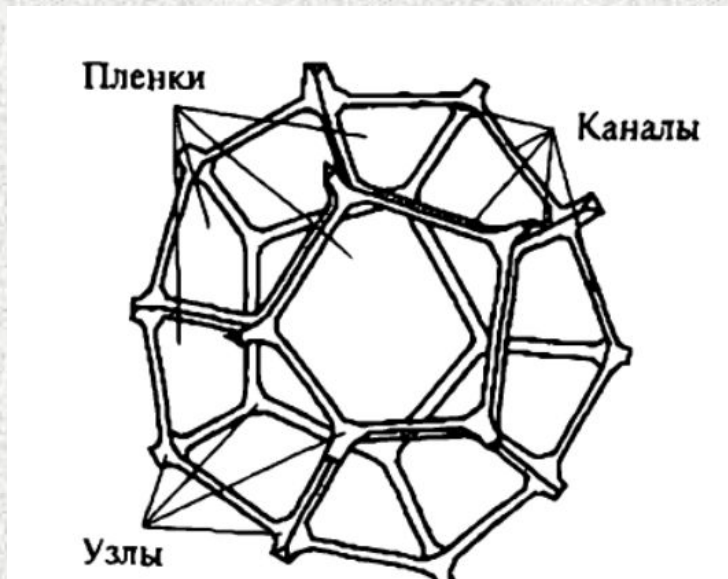
Разрушение аэрозолей

- 1) Распыление концентрированных растворов гигроскопических веществ (CaCl_2) или твердых частиц (AgI – имеет кристаллографическое сходство со льдом, CO_2);
- 2) Электрофилтры: зарядка частиц аэрозоля с последующим электрофорезом;
- 3) Филтры с очень извилистыми порами (филтры Петрянова (HEPA-филтры))

Пены

Классификация систем г/ж

- Системы г/ж
 - Газовые эмульсии
 - Пены (содержание газа – более 70% об.)



Кратность пены – отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости

Строение пенной ячейки

Идеализированная структура – пентагональный додекаэдр. Не может непрерывно заполнять пространство.

Правила Плато:

- 1) Три пленки образуют канал.
- 2) Четыре канала образуют вершину.

Сечение канала – треугольник с вогнутыми сторонами, давление в нем понижено по сравнению с давлением в ячейках

Пены

Получение пен

- **Методы получения пен**
 - **Метод диспергирования** (барботаж)
 - **Метод конденсации** (порообразователи)

Разрушение пен

Процессы при разрушении пен

- 1) Утоньшение и прорыв пленок;
- 2) Изотермическая перегонка газа от мелких ячеек к большим;
- 3) Вытекание дисперсионной среды из каналов Гиббса – Плато под действием силы тяжести.

Применение пен

- 1) Флотация;
- 2) Хлебопекарная промышленность;
- 3) Промышленность стройматериалов (пенопласты, пенобетоны, пеноблоки);
- 4) Тушение пожаров

Методы разрушения пен

- 1) Действие перегретого пара;
 - 2) Действие ультразвука;
 - 3) Использование пеногасителей.
- Пеногасители – ПАВ, имеющие более высокую поверхностную активность, но не способные к стабилизации пен. Вытесняют с поверхности пен ПАВ-стабилизаторы.