

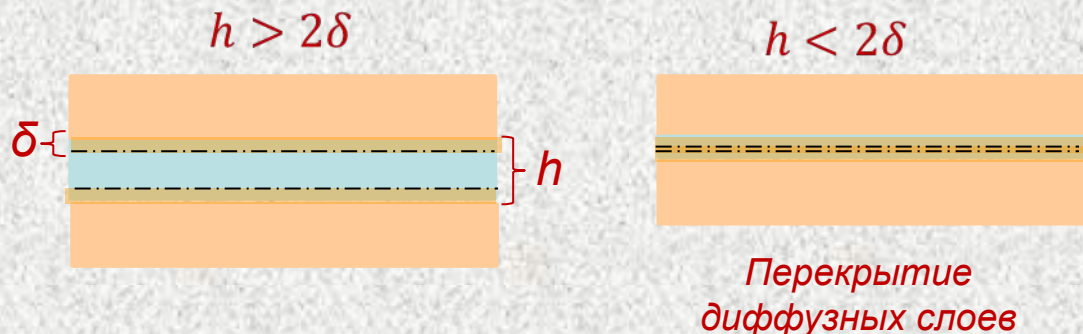
Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 14. Устойчивость коллоидных лиофобных дисперсных систем. Теория ДЛФО. Условие быстрой коагуляции. Механизмы коагуляции лиофобных золей электролитами.

Расклинивающее давление

Пленка – тонкая часть системы, находящаяся между двумя межфазными поверхностями.



Около каждой поверхности – поверхностный слой. При уменьшении расстояния между поверхностями – перекрытие поверхностных слоев. Возникает направленное движение жидкости в зазор из объема (аналогично осмосу) – возникает расклинивающее давление.

$$dG = -SdT + (\sigma_{12} + \sigma_{23})dS_{\text{пов}} + \sum \mu_i dn_i + \frac{\partial G}{\partial h} dh$$

Приращение за счет перекрытия слоев

Гидростатическое давление в пленке

Расклинивающее давление

$$\Pi = p - p_0 = -\frac{1}{S_{\text{пов}}} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S_{\text{пов}}}$$

Гидростатическое давление в объеме (вне пленки)

Расклинивающее давление

Расклинивающее давление – интегральный параметр, учитывающий как силы притяжения, так и силы отталкивания.

Расклинивающее давление может быть положительным (вызывающим утолщение пленки) и отрицательным (утончающим пленку).

$$\Pi = p - p_0 = - \frac{1}{S_{\text{пов}}} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S_{\text{пов}}} \quad [\text{Па}] = [\text{Дж}/\text{м}^3]$$

Расклинивающее давление аналогично осмотическому: разность химических потенциалов среды (растворителя) в пленке (растворе) и объеме (чистом растворителе) компенсируется избыточным давлением.

Изменение энергии Гиббса, отнесенное к единице площади поверхности перекрывания слоев при изменении толщины пленки (при условии $h < 2\delta$):

$$d\Delta G_s = -\Pi(h)dh$$

$$\Delta G_s = - \int_{h_1}^{h_2} \Pi(h)dh$$

Расклинивающее давление

Составляющие расклинивающего давления:

- 1) Молекулярные (силы Ван-дер-Ваальса);
- 2) Электростатические (взаимодействие перекрывающихся ДЭС);
- 3) Структурные (изменение структуры растворителя при перекрытии сольватных слоев);
- 4) Адсорбционная;
- 5) Энтропийная (тепловое движение);
- 6) Стерическая (перекрытие адсорбционных слоев ПАВ и полимеров).

Электростатическая составляющая вносит положительный вклад в расклинивающее давление, если ДЭС по разные стороны от пленки имеют потенциалы одинакового знака, отрицательный – при потенциалах разного знака

Теория ДЛФО – общие положения

Теория ДЛФО (DLVO) создана Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком

Используется для анализа устойчивости лиофобных систем

Основные положения теории

- 1) Используется концепция расклинивающего давления;
- 2) Притяжение обусловлено только силами Ван-дер-Ваальса, причем рассматривают только дисперсионные силы;
- 3) Отталкивание обусловлено только электростатическими силами.
- 4) Иными взаимодействиями пренебрегают.

Допущения при выводе:

- 1) Поверхность взаимодействующих частиц считают плоской (кривизной пренебрегают) → можно использовать формулу для плоского конденсатора.
- 2) Во взаимодействии ДЭС деформируются только диффузные слои → можно использовать выражение теории Гуи – Чепмена.
- 3) Считаем, что потенциал поверхности мал → можно использовать решение уравнения Пуассона – Больцмана для слабозаряженной поверхности.
- 4) В области перекрытия ДЭС суммарный потенциал в каждой точке определяется как сумма потенциалов от каждой из поверхностей.

Теория ДЛФО – общие положения

Энергия взаимодействия частиц:

$$U_{\text{общ}} = U_{\text{эл}} + U_{\text{мол}}$$

Общая энергия
взаимодействия

Электростатич.
составляющая
(отталкивание)

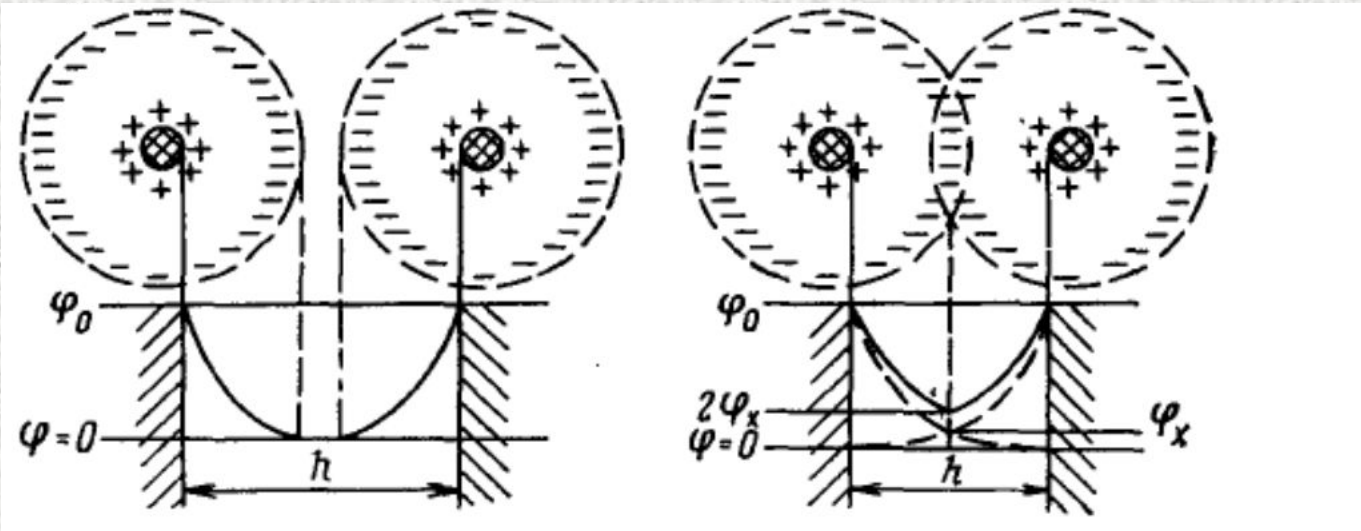
Вклад сил Ван-
дер-Ваальса
(притяжение)

$$U_{\text{общ}} = U_{\text{эл}} + U_{\text{мол}}$$

Электростатическая составляющая: $dU_{\text{эл}} = P_{\text{эл}} dh$

Часть расклинивающего
давления,
обусловленная
перекрытием ДЭС

Электростатическая составляющая



$$d\Pi_{\text{эл}} = \rho_x d\varphi$$

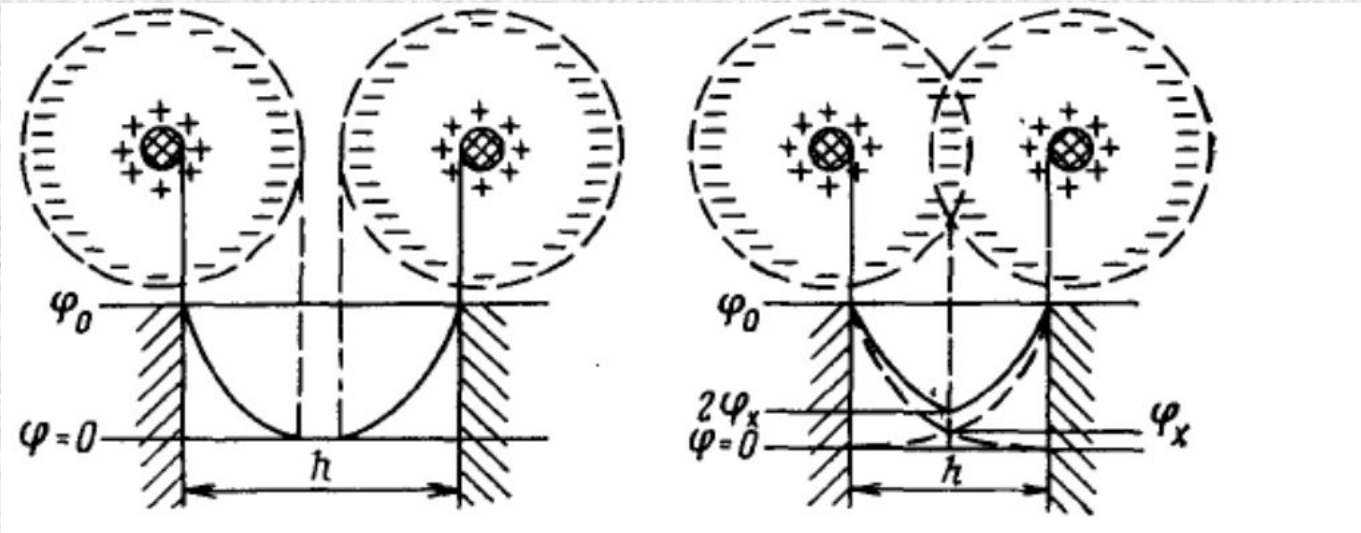
Объемная
плотность заряда
в ДЭС

Электрический
потенциал ДЭС

По теории Гуи – Чепмена: $\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$

Потенциал в середине зазора между частицами равен $2\varphi_x$

Электростатическая составляющая



$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho_x}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{теория плоского конденсатора})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \kappa^2 \varphi \quad (\text{решение уравнения Пуассона – Больцмана для слабозаряженной поверхности})$$

$$\rho_x = -\kappa^2 \varphi \varepsilon \varepsilon_0$$

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}$$

$$\varphi\left(\frac{h}{2}\right) = 2\varphi_x$$

Объемная плотность заряда в центре зазора:

$$\rho_x\left(\frac{h}{2}\right) = -\kappa^2 \varepsilon \varepsilon_0 \varphi\left(\frac{h}{2}\right) = -\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \varepsilon \varepsilon_0 \varphi\left(\frac{h}{2}\right) = -\frac{2F^2 I}{RT} \varphi\left(\frac{h}{2}\right) = -\frac{4F^2 I}{RT} \varphi_x e^{-\kappa h/2}$$

Электростатическая составляющая

Плотность электростатической энергии в центре зазора:

$$\rho_x \left(\frac{h}{2} \right) \varphi \left(\frac{h}{2} \right) = - \frac{4F^2 I}{RT} \varphi^2 \left(\frac{h}{2} \right) = - \frac{8F^2 I}{RT} \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h}$$

Это – работа концентрирования ионов при сближении поверхностей, соответствует расклинивающему давлению.

При сближении поверхностей от бесконечности до расстояния $h = 2x$:

$$P_{\text{эл}} = \int_{2\varphi_x}^0 \rho_x d\varphi = \int_0^{2\varphi_x} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa^2 \varphi d\varphi = 2\varepsilon \varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_x^2$$

Поскольку $h = 2x$, а $\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$, то $P_{\text{эл}} = 2\varepsilon \varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h}$ - для слабозаряженной поверхности.

Для сильнозаряженной поверхности: $P_{\text{эл}} = 64c_0 RT \gamma^2 e^{-\kappa h}$, где c_0 - концентрация

противоионов, $\gamma = \frac{\exp\left(\frac{zF\varphi_\delta}{2RT} - 1\right)}{\exp\left(\frac{zF\varphi_\delta}{2RT} + 1\right)}$, а z – заряд противоионов.

Для слабозаряженных поверхностей расклинивающее давление пропорционально квадрату потенциала, однако с увеличением потенциала эта зависимость исчезает, $P_{\text{эл}}$ становится практически независимым от φ_δ^2 (эффект экранирования взаимодействий плотным слоем).

Энергия отталкивания: $U_{\text{эл}} = \int_h^\infty P_{\text{эл}} dh = - \int_h^\infty 2\kappa^2 \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} dh = 2\kappa \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h}$

Вклад сила Ван-дер-Ваальса

Теория Гамакера и Де-Бура:

- энергия взаимодействия между протяженными телами обратно пропорциональна не 6 степени (как для индивидуальных атомов), а **квадрату** расстояния между ними!!!

$$U_{\text{мол}} = -\frac{A_{12}}{12\pi h^2}$$

Константа Гамакера

Константа Лондона,

$$a_1 = \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha_M^2$$

Константа Гамакера: $A_{12} = \pi^2 n^2 a_1$

Учет

взаимодействия

Сложная константа Гамакера учитывает среду:

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}$$

Константа Гамакера для дисперсной фазы

Константа Гамакера для дисперсионной среды

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

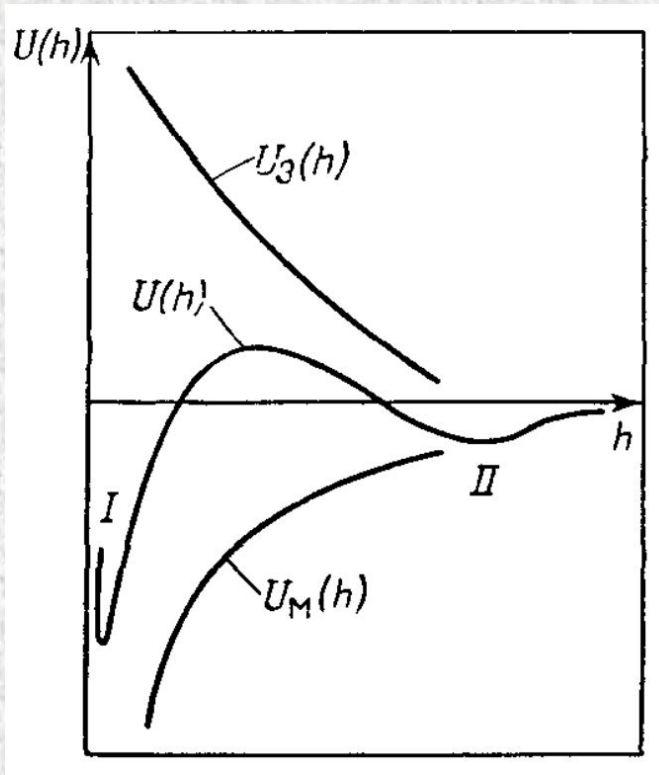
Потенциальные кривые

Вклад электростатических сил (отталкивание): $U_{\text{эл}} = 2\kappa\epsilon\epsilon_0\varphi_{\delta}^2 e^{-\kappa h}$

Вклад сил Ван-дер-Ваальса (притяжение): $U_{\text{мол}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$

Полная энергия взаимодействия:

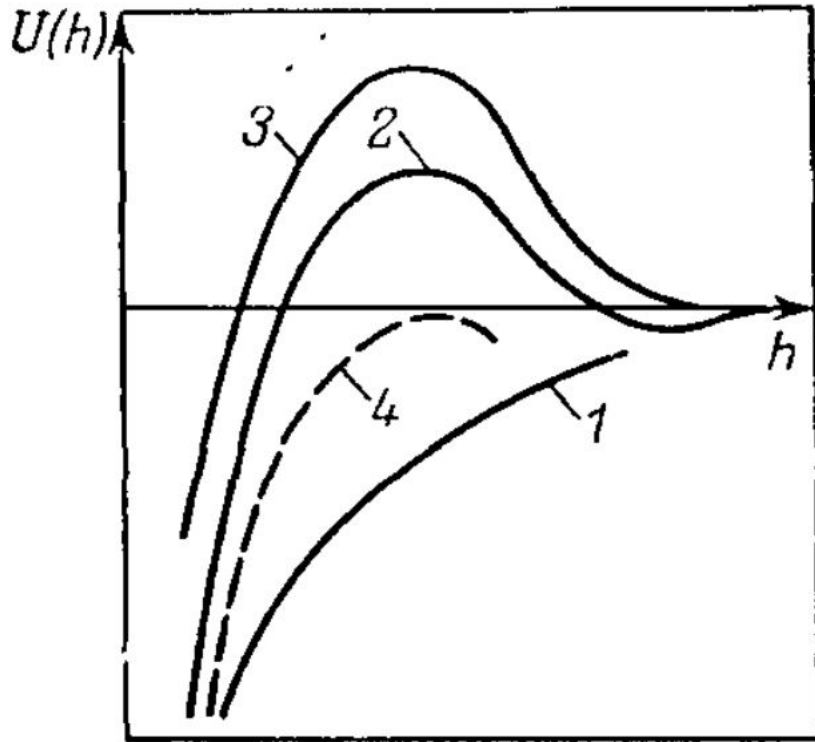
$$U = 2\kappa\epsilon\epsilon_0\varphi_{\delta}^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$



I – непосредственное слипание частиц
II – притяжение через прослойку среды

Ортокинетическая коагуляция: взаимодействие мелких частиц с крупными больше, чем мелких с мелкими. Поэтому полидисперсность способствует коагуляции, а ортокинетическая коагуляция не подчиняется уравнению Смолуховского.

Потенциальные кривые

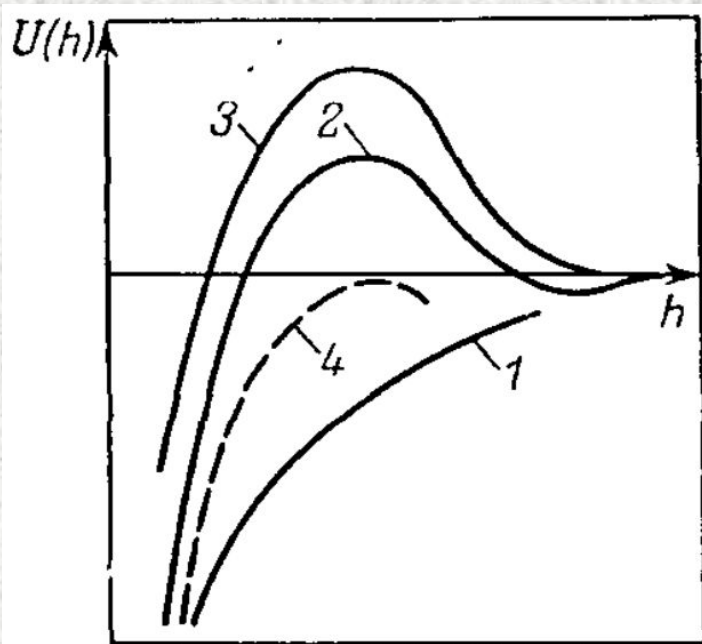


- 1 – силы притяжения на любом расстоянии преобладают - быстрая коагуляция с образованием агрегатов;
- 2 – высокий потенциальный барьер и вторичный минимум без потенциального барьера – быстрая флокуляция;
- 3 – высокий потенциальный барьер без вторичного минимума или при малой его глубине (меньше kT) – агрегативная устойчивость.
- 4 – соответствует концентрации электролита, равной порогу быстрой коагуляции.

Механизмы коагуляции электролитами

- 1) Нейтрализационная коагуляция (обычно при малом заряде поверхности).
Нейтрализация – путем адсорбции ионов противоположного знака.
- 2) Концентрационная коагуляция – вследствие ограничения диффузии противоионов в растворе при повышении ионной силы раствора.

Оба механизма приводят к сжатию ДЭС.



Условие быстрой коагуляции:

$$\begin{cases} U = 0 \\ \frac{dU}{dh} = 0 \end{cases} \quad U = 2\kappa\epsilon\epsilon_0\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

Механизмы коагуляции электролитами

Для слабозаряженных поверхностей (нейтрализационная коагуляция):

$$\begin{cases} U = 0 \\ \frac{dU}{dh} = 0 \end{cases} \quad U = 2\kappa\varepsilon\varepsilon_0\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2} \quad 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa_{кр}\varphi_\delta^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} = \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2} \quad (1)$$

$$\begin{cases} U = 0 \\ \frac{dU}{dh} = 0 \end{cases} \quad -2\varepsilon\varepsilon_0\kappa_{кр}^2\varphi_\delta^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} + \frac{2A^*}{12\pi h_{кр}^3} = 0 \quad 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa_{кр}^2\varphi_\delta^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} = \frac{2A^*}{12\pi h_{кр}^3} \quad (2)$$

Разделив (2) на (1): $h_{кр} = \frac{2}{\kappa_{кр}} \quad (3)$

Подставляя (3) в (1): $\varphi_\delta^2 / \kappa_{кр} = const \quad (4)$

Условие Эйлера и Корфа устойчивости систем:

$$\varphi_\delta^2 / \kappa_{кр} > B$$

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}$$

Для сильнозаряженных поверхностей (концентрационная коагуляция):

$$U = \frac{64c_0 RT \gamma^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}}}{\kappa_{кр}} - \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2}, \quad \frac{64c_0 RT \gamma^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}}}{\kappa_{кр}} = \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2}. \text{ Берем производную по } h:$$

$$64c_0 RT \gamma^2 e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} = \frac{A^*}{6\pi h_{кр}^3}. \text{ Учитываем, что } h_{кр} = \frac{2}{\kappa_{кр}}, \text{ а } \kappa^2 = \frac{2F^2 c_0 z^2}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}, \text{ окончательно}$$

получаем:

$$c_0 \sim \frac{1}{z^6}$$

Правило Шульца – Гарди (эмпирическое) – соотношение порогов быстрой

коагуляции для одно- двух- и трехзарядных ионов: $1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{500}$

Закономерности коагуляции электролитами

- 1) Коагуляция наступает при перекрытии ДЭС
- 2) Коагуляцию вызывают ионы противоположного знака по отношению к заряду поверхности частиц
- 3) Коагуляция усиливается с ростом зарядов ионов
- 4) Коагуляция может наступать при различных воздействиях на систему. Наиболее мощный фактор – добавка электролита
- 5) Любые электролиты вызывают коагуляцию, вопрос только в количестве. Введение электролита вызывает сжатие ДЭС, так что частицы могут подойти друг к другу на расстояние, где преобладают силы притяжения.
- 6) ДЛФО не учитывает сольватацию ионов. Она учитывается лиотропными рядами:

Li⁺ Na⁺ K⁺ Rb⁺ Cs⁺

Устойчивость



Коагуляция



Закономерности коагуляции электролитами

