

# ALMA MATER ТРЕБУЕТ!!!



Устав ВГМУ  
... **присутствие**  
на лекциях и  
занятиях **В**  
**халате!!!**

# КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ



Лекция №8

**Лектор:**

Семёновна

**к.х.н., доцент Иванова Надежда**

# Коллоидная химия – ...

3

- ... наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.
- ... наука о коллоидном состоянии вещества.
- ... физика и химия реальных тел.

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ:

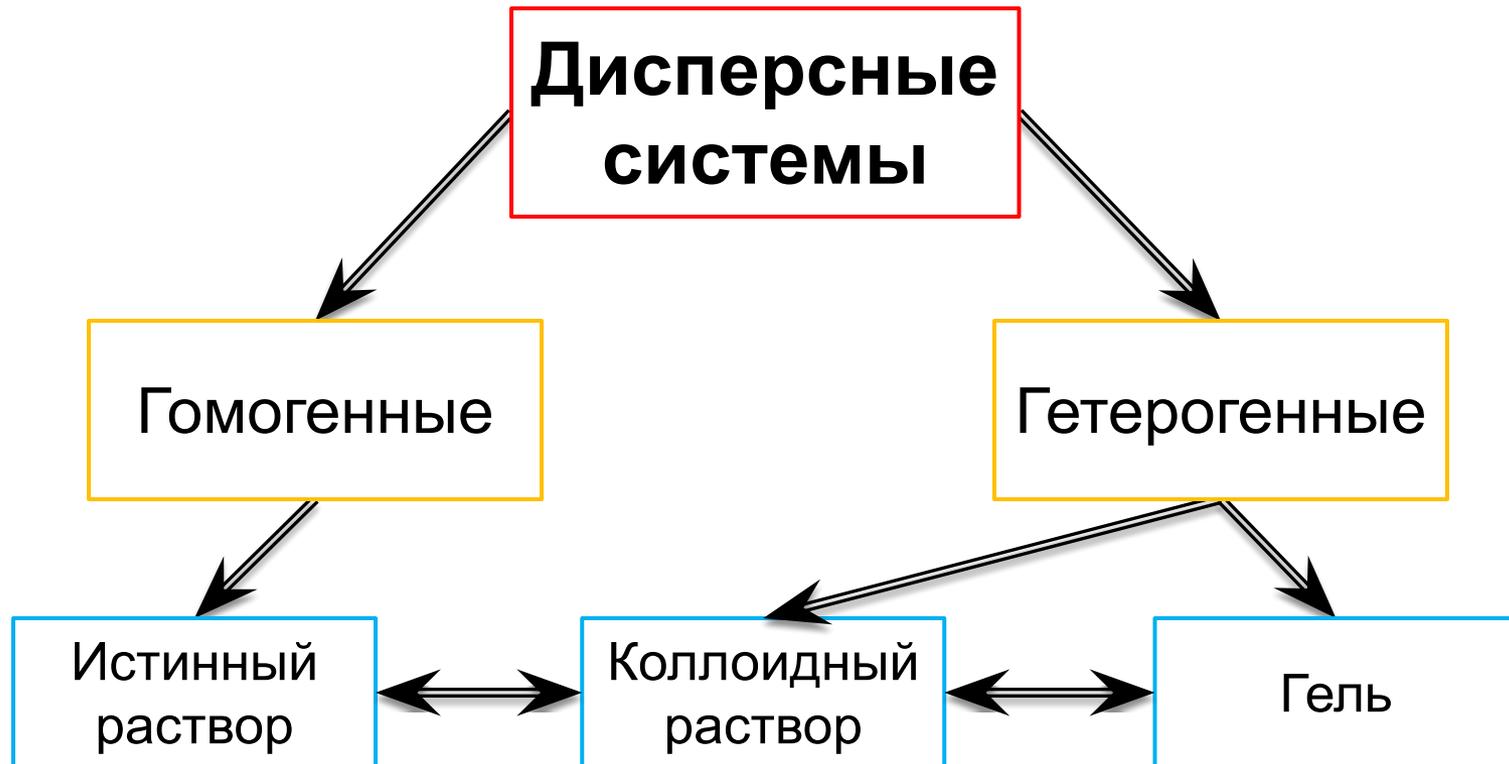
4

- 1. Дисперсность** – мерой её служит удельная поверхность ( $S_{уд}$ ).  $S_{уд}$  – площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объёма дисперсной фазы.

$$S_{уд} = 6 \cdot a^{-1}$$

- 2. Гетерогенность** – мерой её служит поверхностное натяжение ( $\sigma$  – величина энергии единицы поверхности)

### 3. Дисперсная система – совокупность диспергированных частиц вместе со средой, в которой они распределены.



**4. Дисперсная фаза (ДФ)** – совокупность диспергированных частиц, размеры которых больше молекулярных.

**5. Дисперсионная среда (ДС)** – однородная непрерывная фаза, в которой возможен переход из одной точки в другую без выхода за пределы этой фазы.

Дисперсность и гетерогенность

связаны друг с другом  $G_s = \sigma \cdot S$ . Для объекта коллоидной химии дисперсной системы  $G$



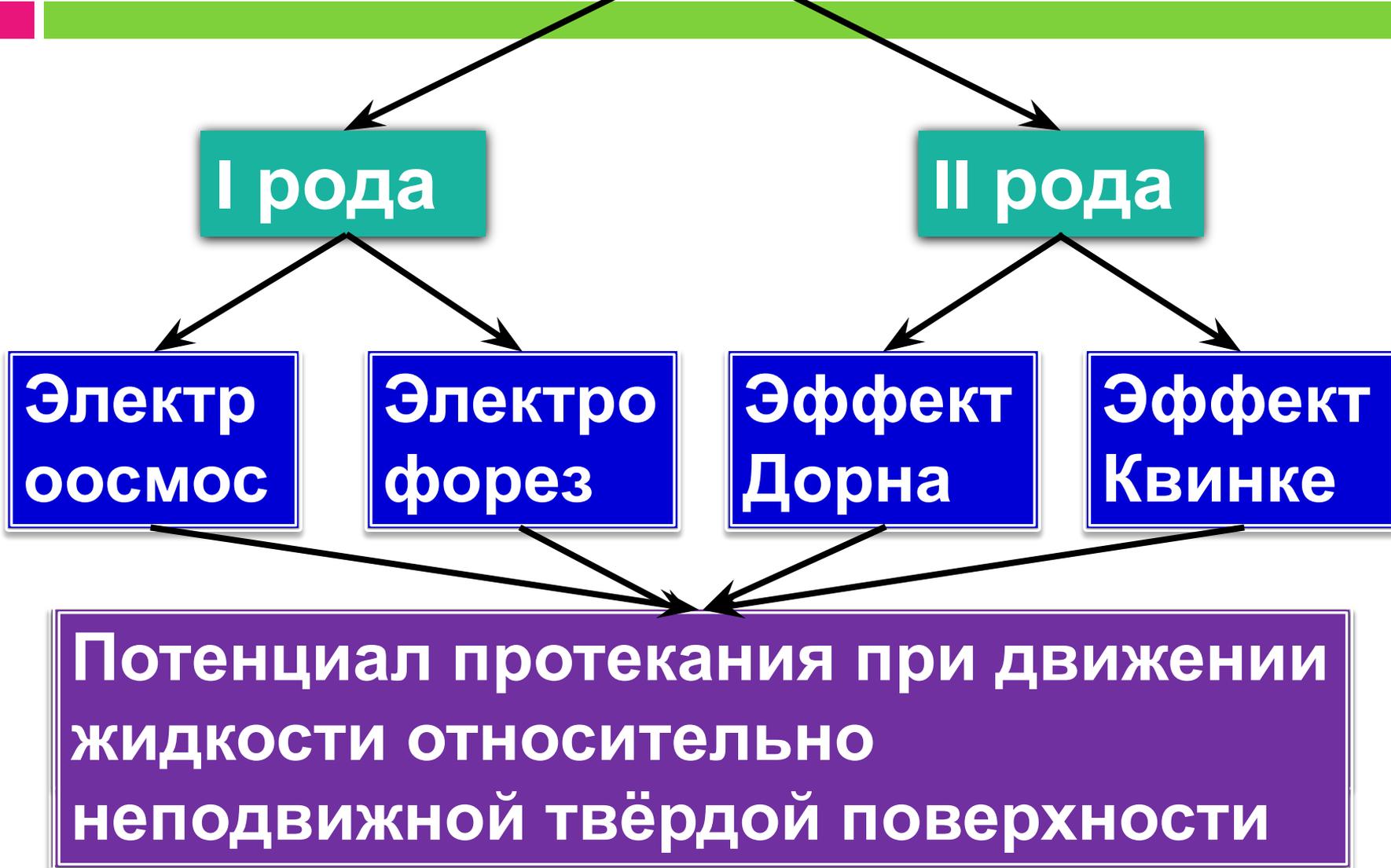
# По размеру частиц ДФ

8

Размер частиц, м	Название дисперсной системы	Основные признаки	
		Прозрачность	Прохождение через фильтр
$> 10^{-3}$	Грубодисперсная	Мутные, частицы ad oculus	Не проходят
$10^{-3} - 10^{-5}$	Микрогетерогенная	Мутные, частицы видны в микроскоп	Не проходят
$10^{-7} - 10^{-9}$	Ультрамикрогетерогенная / коллоидная	Прозрачные, при боковом освещении опалесцируют	Проходят через фильтр, но не через мембрану
$10^{-8} - 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсная	Прозрачные	Не проходят через мембрану
$< 10^{-10}$	Истинный раствор НМС	Прозрачны	Проходят через мембрану

# Электрокинетические явления

9



# Мицеллярная теория лиофобных зольей

10

**Мицелла** – гетерогенная микросистема, состоящая из микрокристалла ДФ, окружённого сольватированными ионами стабилизатора.

В мицелле выделяют следующие части:

**АГРЕГА** – микрокристаллы ДФ; их число определяют « $m$ ».

# Мицеллярная теория лиофобных зольей

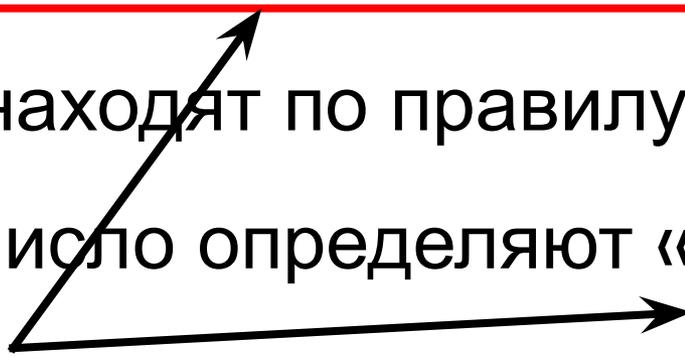
**Катионы** – агрегат с адсорбированными на нём  
по противоионов, прочно связанных  
электростатическим притяжением  
с ядром; « $n - x$ ».

частице; находят по правилу Панета – Фаянса –  
Гана. Их число определяют « $n - x$ ».

**ПРОТИВОИОНЫ** – ионы, заряд которых  
противоположен заряду ПОИ.

Входят в адсорбционный слой  
противоионов, прочно связанных  
электростатическим притяжением  
с ядром; « $n - x$ ».

Входят в  
диффузионный слой  
противоионов, число  
которых равно « $x$ »



# Мицеллярная теория лиофобных зольей

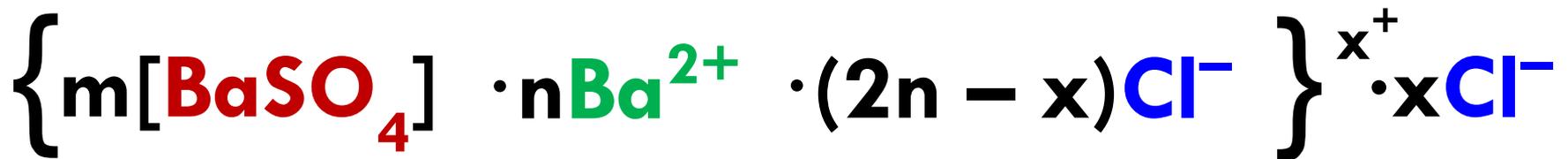
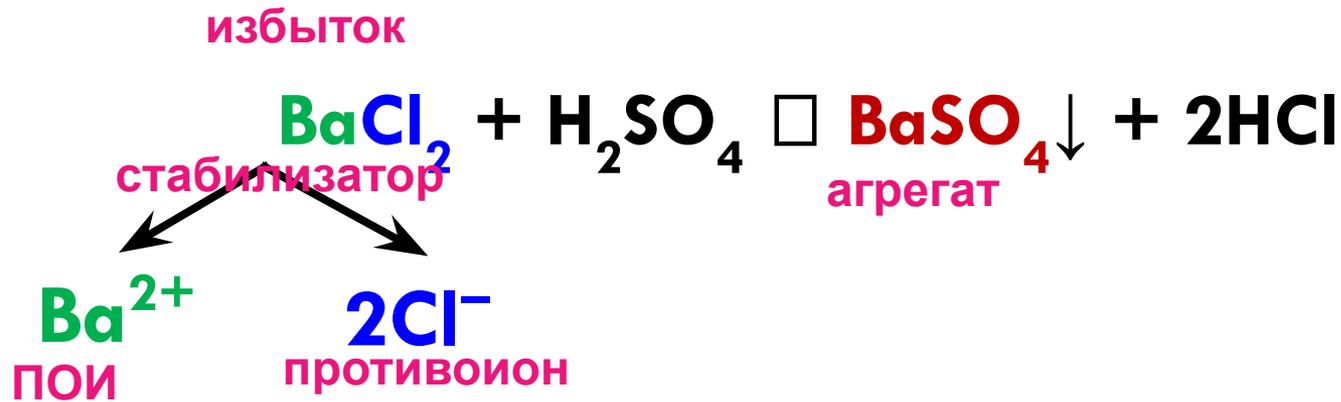
12

**ГРАНУЛА / КОЛЛОИДНАЯ ЧАСТИЦА** – ядро с адсорбционным слоем противоионов, являющаяся гигантским многозарядным ионом.

Источником ПОИ и противоионов являются **стабилизаторы – электролиты** (один из реагентов, продукт реакции, постороннее вещество).

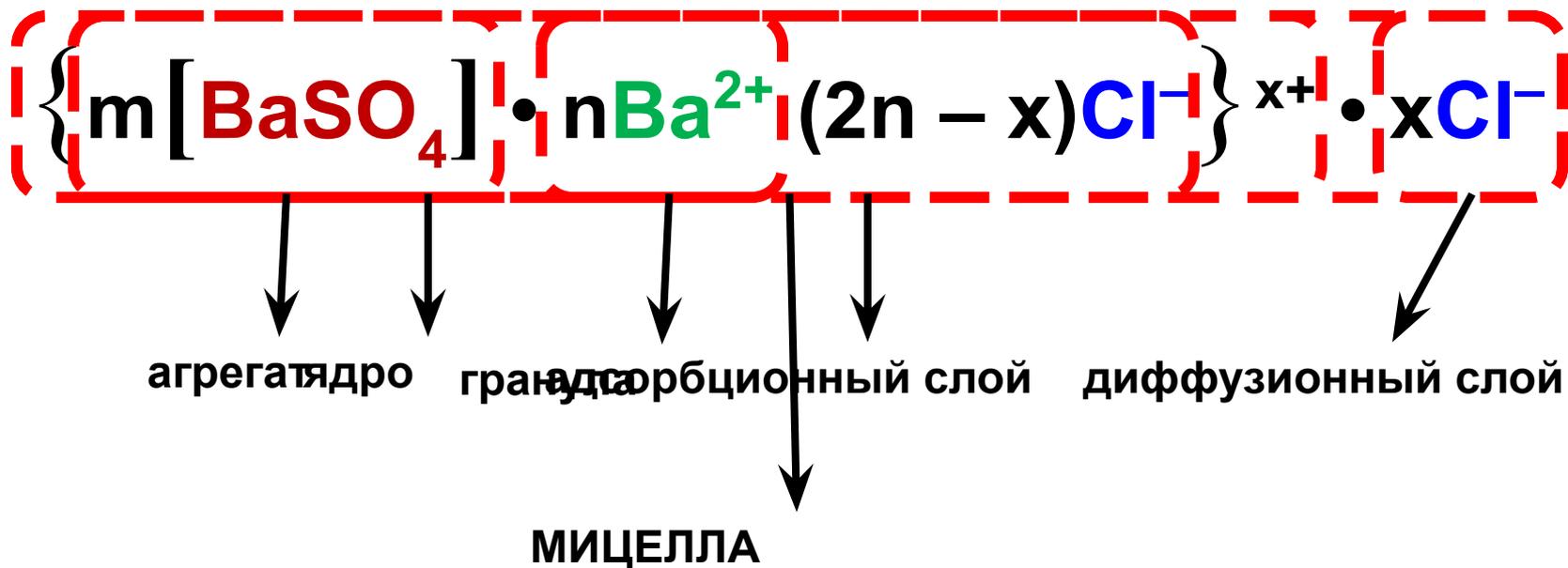
# Получение золя конденсационным методом по реакции обмена

13



# Мицелла

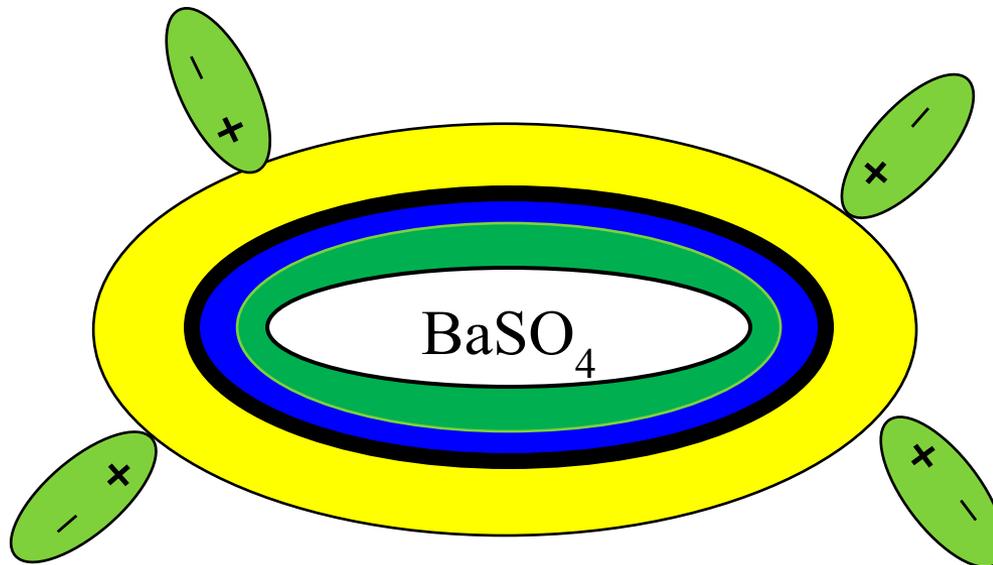
14



# Факторы агрегативной устойчивости золя

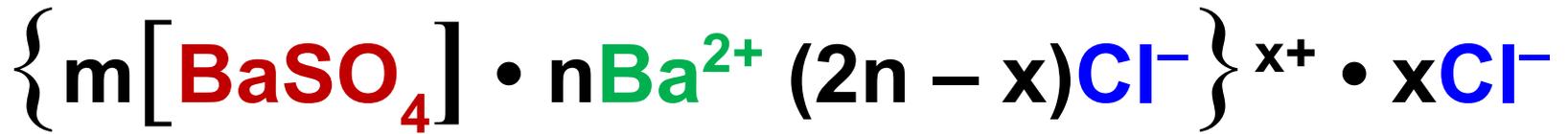
15

Одноимённый заряд коллоидных частиц;  
Гидратная (сольватная) оболочка,  
окружающая ионы диффузионного слоя.



# Возникновение ДЭС и потенциалов в мицелле

16



- На границе между ядром и всеми противоионами возникает ДЭС и потенциал, который называется электротермодинамическим ( $\phi, \epsilon$ )
- На границе между гранулой и противоионами диффузионного слоя возникает ДЭС и электрокинетический потенциал ( $\zeta$ )

# Возникновение ДЭС и потенциалов в мицелле

17

- По величине  $0 \leq \zeta < \phi$ . При  $\zeta = 0$  имеет место изоэлектрическая точка золя (ИЭТ), в которой происходит полное разрушение золя.
- $\zeta_{\text{крит.}} = \pm 30$  мВ. При этом значении золь начинает разрушаться.

Т.о., по величине  $\zeta$  можно судить об устойчивости золя: **чем больше  $\zeta$ , тем устойчивее золь.**

# Факторы, влияющие на $\zeta$

18

- Концентрация стабилизатора.



Состояние ИЭТ золя,  $\zeta = 0$ . Золь разрушается.

- Концентрация посторонних электролитов.

При введении посторонних электролитов, ионы которых обладают более высокой адсорбционной способностью, чем ионы стабилизатора, возможна перезарядка частиц золя.

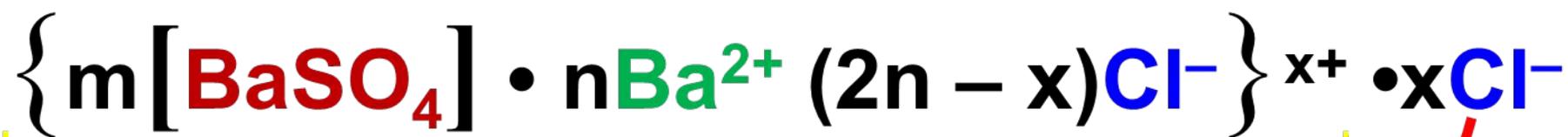
## Увеличение температуры

Увеличивается  
диффузионный слой  
и  $\zeta$

Десорбция ПОИ и  
уменьшение  $\varphi$  и  $\zeta$

19

# Электрофорез и электроосмос



катод



анод

Электрофорез

Электроосмос

# Расчёт $\zeta$

20

Поскольку  $\zeta$  обнаруживает себя при попадании мицеллы в электрическое поле, для его расчёта используются данные электрофореза и электроосмоса.

$$U_{\text{э.ф.}} = \frac{U_0}{E} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{\eta} \Rightarrow$$

$$\zeta = \frac{U_0 \cdot \eta}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot E}$$

$U_{\text{э.ф.}}$  – электрофоретическая подвижность

$U_0$  – скорость движения частиц при электрофорезе

$\eta$  – вязкость ДС

$\varepsilon_0/\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная ДС и ДФ

# Виды устойчивости растворов (по Пескову)

21

Седиментационная –  
...

... устойчивость ДФ к оседанию под действием силы тяжести.

$$КСУ = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}$$

Агрегативная – ...

... устойчивость ДФ к агрегации (укрупнению)  
**Вывод:** основной вид частиц за счет: устойчивости коллоидов –  
**а) адсорбционно-агрегативная.**  
**селективного барьерного барьера** обусловленного фоновой оболочкой мицеллы, препятствующей её сближению с другими.

# Коагуляция – ...

22

- ❖ ... процесс слипания частиц, образование крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз.
- ❖ ... процесс уменьшения степени дисперсности ДФ под действием тех или иных факторов.

Стадии коагуляции

**Вывод:** для зелей  переход скрытой в явную происходит практически мгновенно!!!

# Факторы, вызывающие коагуляцию

23

- 1.** Увеличение концентрации золя приводит к уменьшению расстояния между частицами, на котором начинают действовать силы притяжения.
- 2.** Добавление неэлектролитов из-за способности разрушения гидратной (сольватной) оболочки. Отсутствие оболочки позволяет частицам приблизиться на расстояние, на котором действуют силы притяжения.

# Факторы, вызывающие коагуляцию

24

## 3. Добавление электролитов наиболее

сильное по 2-м причинам:

- ❖ из-за адсорбции ионов электролита на грануле и агрегате, снижении заряда гранулы и  $\zeta$ -потенциала;
- ❖ из-за уменьшения толщины диффузионного слоя, что приводит к уменьшению расстояния между частицами и возникновению сил притяжения.

При изучении влияния электролитов на коагуляцию следует учитывать:

✓ коагуляция начинается при достижении порога

коагуляции ( $c_{\text{п}}$ ,  $c_{\text{к}}$ )

$$c_{\text{п}} = \frac{c_{\text{э}} \cdot V_{\text{э}}}{V_{\text{э}} + V_{\text{з}}} \cdot 1000 \left[ \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3} \right]$$

$$\gamma(V_{\text{кс}}) = \frac{1}{c_{\text{п}}}$$

**Вывод**: чем меньше  $c_{\text{п}}$ , тем выше  $\gamma$  электролита.

✓ коагулирующей частью электролита является ион,  $q$  которого противоположен  $q$  гранулы, а коагуляция наступает в ИЭТ золя.

✓ чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше  $C_p$  и выше  $\gamma$  электролита.

## Правило Шульце – Гарди ...

- ... коагулирующее действие оказывает противоион и его  $\gamma$  возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда.
- ...  $\gamma$  электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, противоположного по знаку заряду гранулы

# Правило Дерягина – Ландау ...

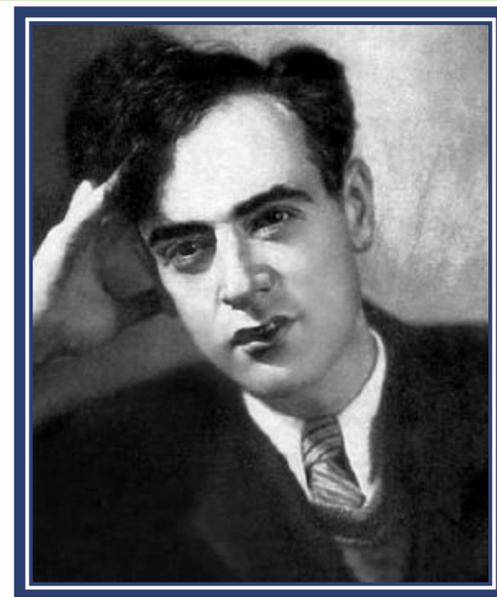
27

... устанавливает связь между  $c_{II}$  и зарядом коагулирующего иона.

$$c_{II} = \frac{A}{Z^6}$$



**Дерягин**  
Борис Владимирович  
(1902–1994)



**Ландау Лев Давидович**  
(1908 — 1968)

Теор.:  $c_{II}(\text{Me}^+) : c_{II}(\text{Me}^{2+}) : c_{II}(\text{Me}^{3+}) = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1$

Эксп.:  $c_{II}(\text{Me}^+) : c_{II}(\text{Me}^{2+}) : c_{II}(\text{Me}^{3+}) = 540 : 7 : 1$

# Факторы, вызывающие коагуляцию

28

## 4. Способность ионов одного заряда к

сжатости (дисторсии воды)



Коагулирующая способность



Степень гидратации ионов

# Факторы, вызывающие коагуляцию

29

- 5.** «Ионы-партнёры», идущие в паре с коагулирующими ионами, уменьшают их  $\gamma$  в случае адсорбции на поверхности коллоид



# Особые случаи коагуляции

1. Смесями электролитов;
2. Многозарядными ионами–коагуляторами (чередование зон коагуляции);
3. При смешивании коллоидов с гранулами разного по знаку заряда (взаимная коагуляция / гетерокоагуляция);
4. Добавлением очень малых количеств ВМС (сенсibilизация).

## Синергизм

(усиление  $\gamma$  электролитов)



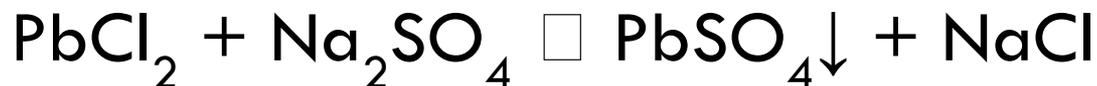
## Аддитивность

(суммирование  $\gamma$  ионов одинакового  $q$  и близких по свойствам:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )

## 1. Смесями электролитов

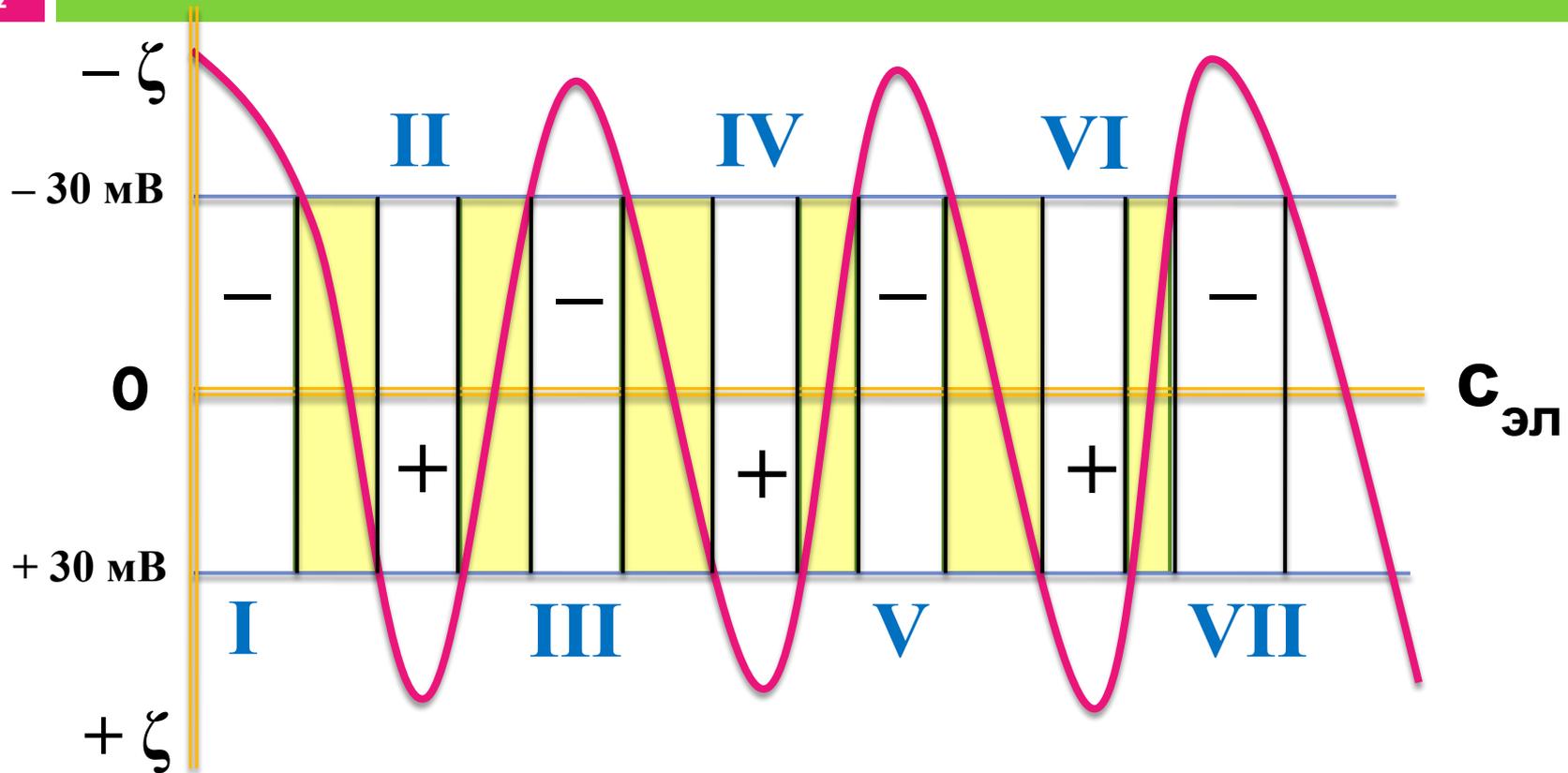
## Антагонизм

(уменьшение  $\gamma$  электролитов)



## 2. Чередование зон коагуляции

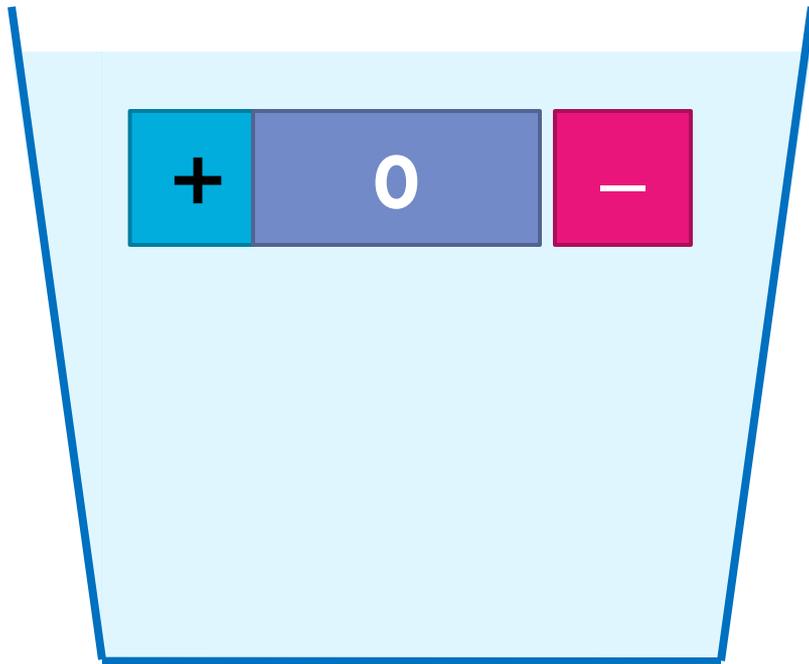
32



**Причина явления** – перезарядка коллоидной частицы за счёт адсорбции многозарядных ионов.

# 3. Гетерокоагуляция

33



**Причина явления –**

электростатическое притяжение частиц золь противоположного  $q$ .

Наиболее полно гетерокоагуляция протекает при равенстве по величине, но различия по знаку  $q$  гранул 2-х зольей.

## 4. Сенсбилизация ...

34

... вызвана добавлением очень малых количеств ВМС и понижает устойчивость коллоидов.

... связана с особенностями ВМС:

1. образование **макроионов** с большой адсорбционной способностью;
2. одновременная адсорбция **макроионов** на нескольких коллоидных частицах с образованием мостиков (мостиковый механизм).



## Коллоидная защита ...

...повышение устойчивости коллоидов добавлением ВМС в концентрациях, достаточных для полного адсорбционного насыщения поверхности мицелл защищаемого золя.



Вывод: адсорбционный слой является механическим препятствием для иона – коагулянта.

# Защитное число ...

36

... min масса ВМС (мг), достаточная для предотвращения  $10 \text{ см}^3$  гидрозоля от коагулирующего действия  $1 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaCl}$  с  $\omega=10\%$  (массовая концентрация  $100 \text{ г/л}$ ).

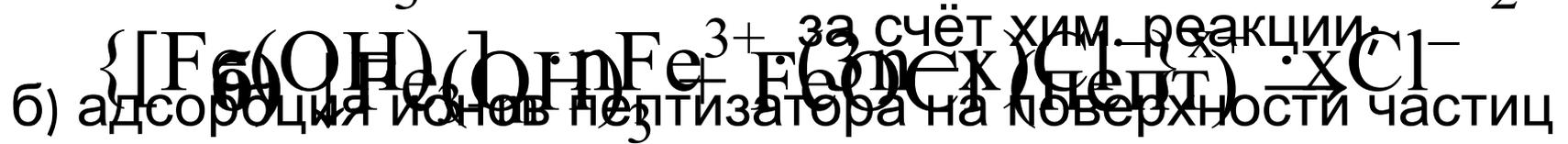
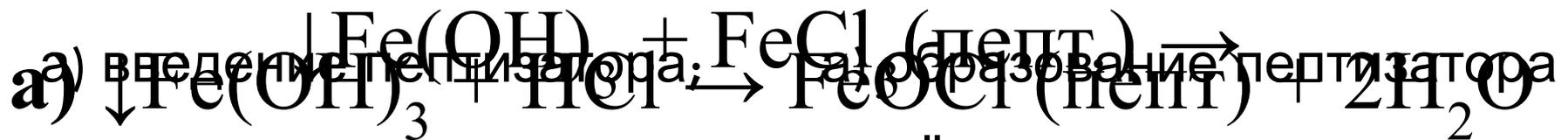
$$\text{З.Ч.} = \frac{100 \cdot V_{\text{ВМС}} \cdot \omega_{\text{ВМС}}}{V_{\text{золя}}}$$

Процесс перехода свежевыпавшего при коагуляции осадка во взвешенное состояние (золь) под влиянием пептизаторов – **пептизация**

**Адсорбционная**

**Диссолюционная**

*Включают стадии:*



электростатического отталкивания – переход в раствор.

# Теории коагуляции

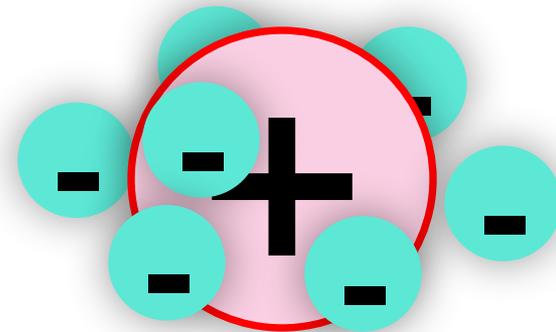
## Физическая (ДЛФО)

Уменьшение толщины диффузионного слоя и гидратной оболочки, уменьшение расстояния между мицеллами, возникновение сил притяжения, коагуляция.

При действии ионов-коагулянтов на расстоянии  $10^{-9}$  м частицы сближаются на расстоянии, где действуют силы отталкивания и притяжения.

## Адсорбционная (Фрейндлих)

Адсорбция ионов – коагулянтов на агрегате и грануле, снижение величины  $q$  и  $\zeta$  – потенциала, коагуляция.





**спасибо за  
внимание!**

