

Основные факторы устойчивости коллоидов. Коагуляция. Коллоидная защита и пептизация



Лекции №24, 25 курса
«Общая химия»

Лектор: профессор **Иванова** Надежда Семёновна

Виды устойчивости растворов (по Пескову)

2

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 счёт устойчивости коллоидов –

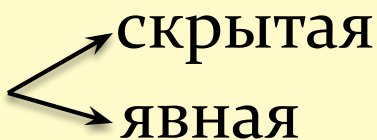
~~агрегативная~~ **2) адсорбционно-агрегативная**

сольватного барьера, барьера, обусловленного F отталкивания из-за сольватной оболочки у одинакового а у гранул мицеллы, препятствующей её сближению с другими.

Коагуляция – ...

3

- ❖ ... 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

- 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

5

- 3.** Добавление электролитов наиболее сильное по 2-м причинам:
- ❖ из-за адсорбции ионов электролита на грануле и агрегате, снижении заряда гранулы и ζ -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 γ 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_{II} и выше γ электролита.

Правило Шульце – Гарди ...

- ... коагулирующее действие оказывает противоион и его γ возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда.
- ... γ электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, противоположного по

Правило Дерягина – Ландау ...

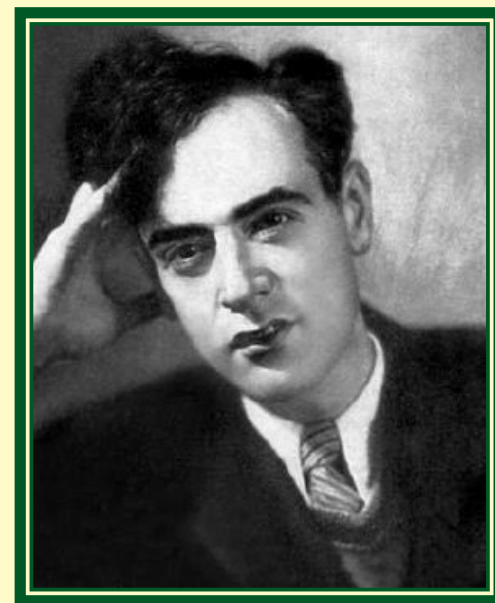
8

... 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

9

4. Способность ионов одного заряда к гидратации (лиотропные ряды)

•Li⁺

•Na⁺

•K⁺

•Rb⁺

Коагулирующая способность

•Cs⁺

•Na⁺

•K⁺

•Rb⁺

Степень гидратации ионов

•Cs⁺

Факторы, вызывающие коагуляцию

10

- 5.** «Ионы-партнёры», идущие в паре с коагулирующими ионами, уменьшают их γ в случае адсорбции на поверхности коллоидной частицы.



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 (сенсбилизация).

Синергизм

(усиление γ электролитов)



Аддитивность

(суммирование γ ионов одинакового q и близких по свойствам: Na^+ , K^+)

1. Смесями электролитов

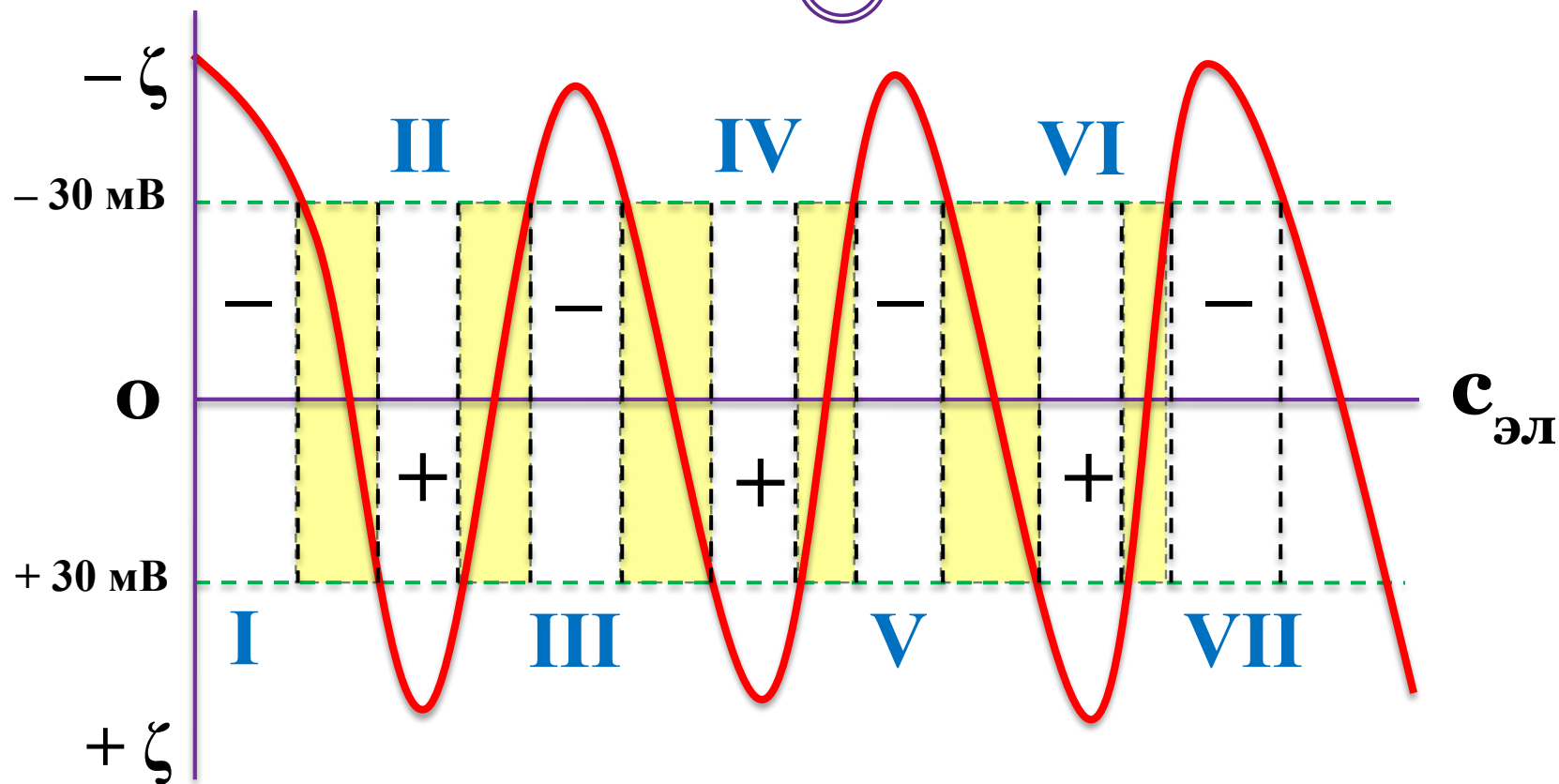
Антагонизм

(уменьшение γ электролитов)



2. Чередование зон коагуляции

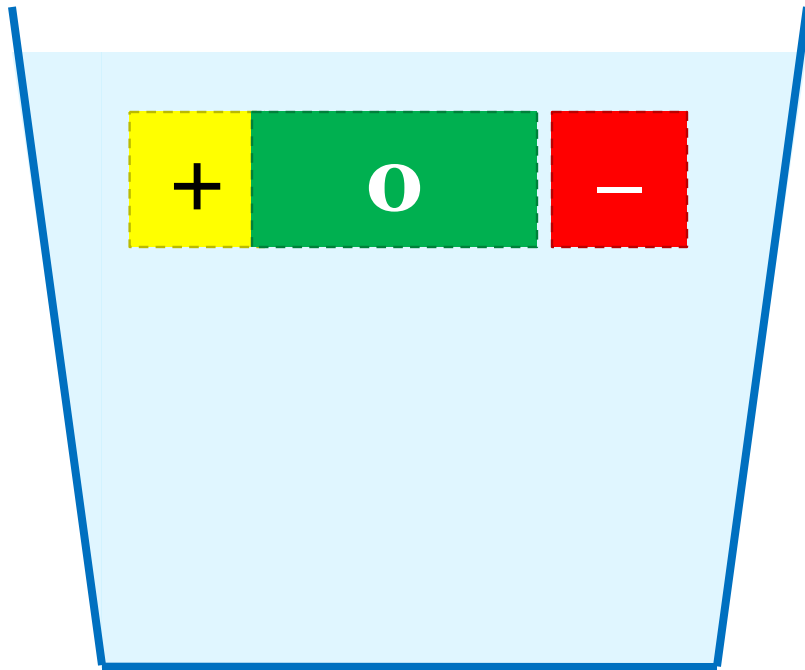
13



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

3. Гетерокоагуляция

14



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.

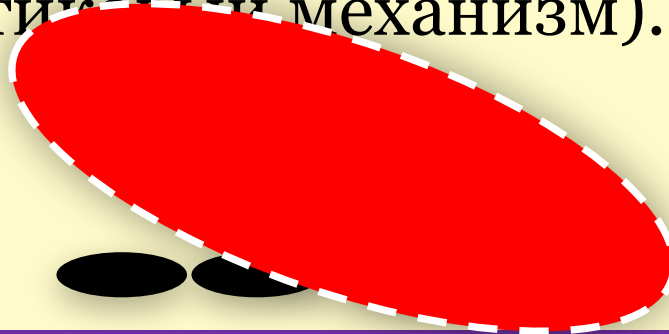
4. Сенсibiliзация ...

15

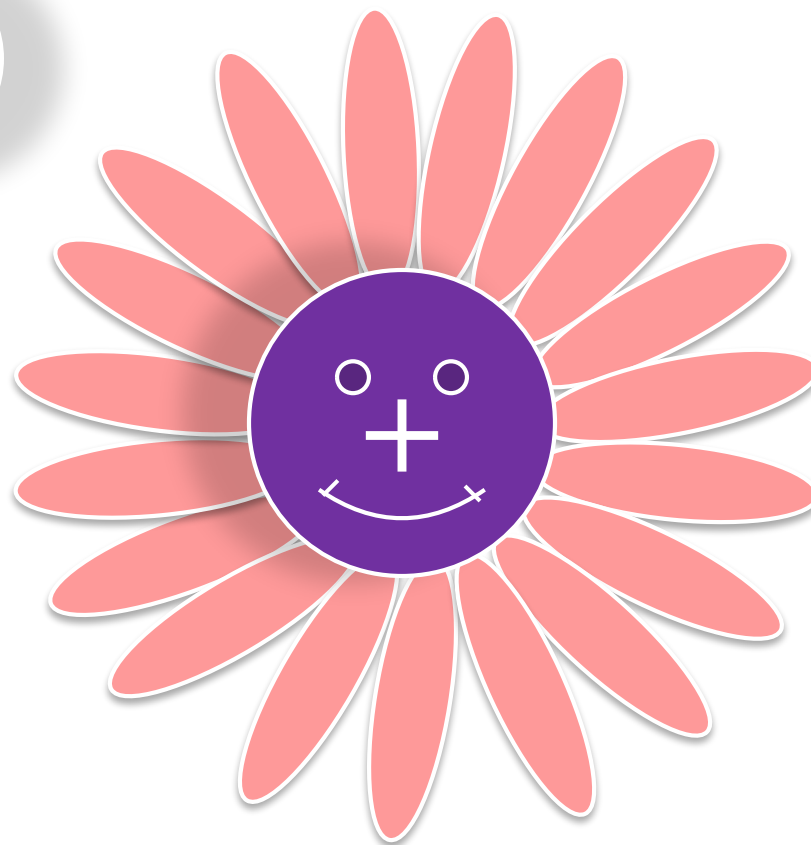
... вызвана добавлением очень малых количеств ВМС и понижает устойчивость коллоидов.

... связана с особенностями ВМС:

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



... 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 ...

17

... min масса ВМС (мг), достаточная для предотвращения 10 см³ гидрозоля от коагулирующего действия 1 см³ раствора NaCl с $\omega=10\%$ (массовая концентрация 100 г/л).

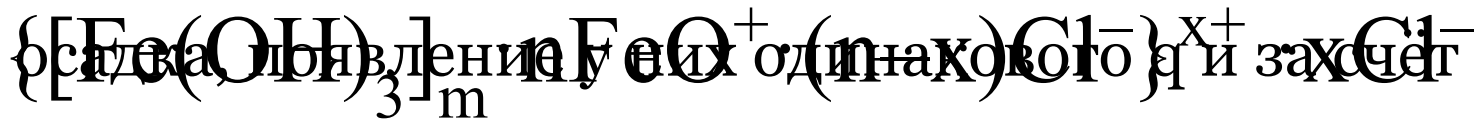
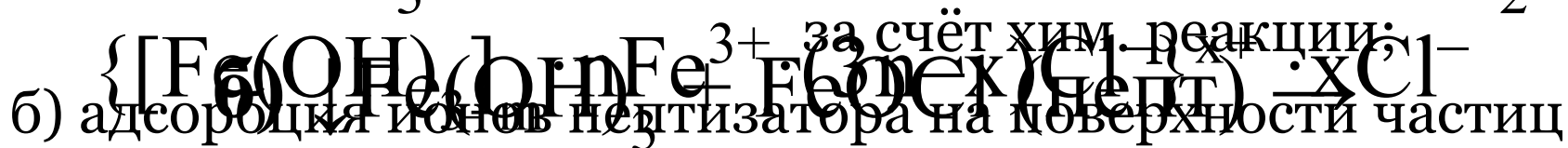
$$\text{З.Ч.} = \frac{100 \cdot V_{\text{ВМС}} \cdot \omega_{\text{ВМС}}}{V_{\text{золя}}}$$

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

Адсорбционная

Диссолюционная

Включают стадии:



электростатического отталкивания – переход в раствор.

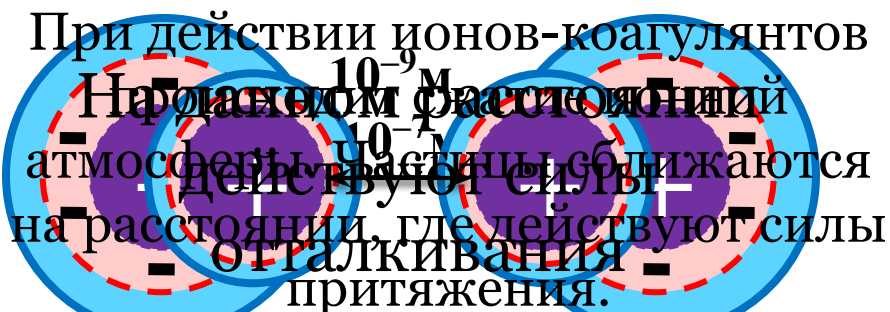
Теории коагуляции

19

Физическая (ДЛФО)

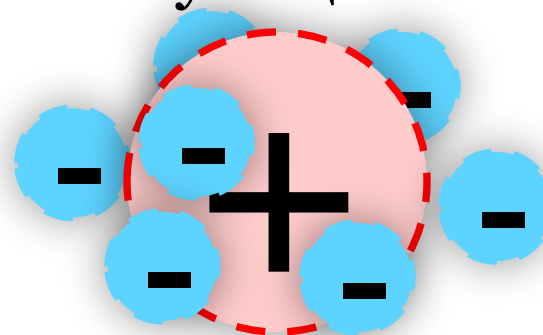
Уменьшение толщины диффузионного слоя и гидратной оболочки, уменьшение расстояния между мицеллами, возникновение сил притяжения, коагуляция.

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



Адсорбционная (Фрейндлих)

Адсорбция ионов – коагулянтов на агрегате и грануле, снижение величины q и ζ – потенциала, коагуляция.



Кинетика коагуляции

20

$$v_{\text{коаг.}} = - \frac{dc_d}{dt}$$

Производная частичной концентрации по времени,

взятая со знаком «-».

Коагуляция по Смолуховскому М. (1906г.)

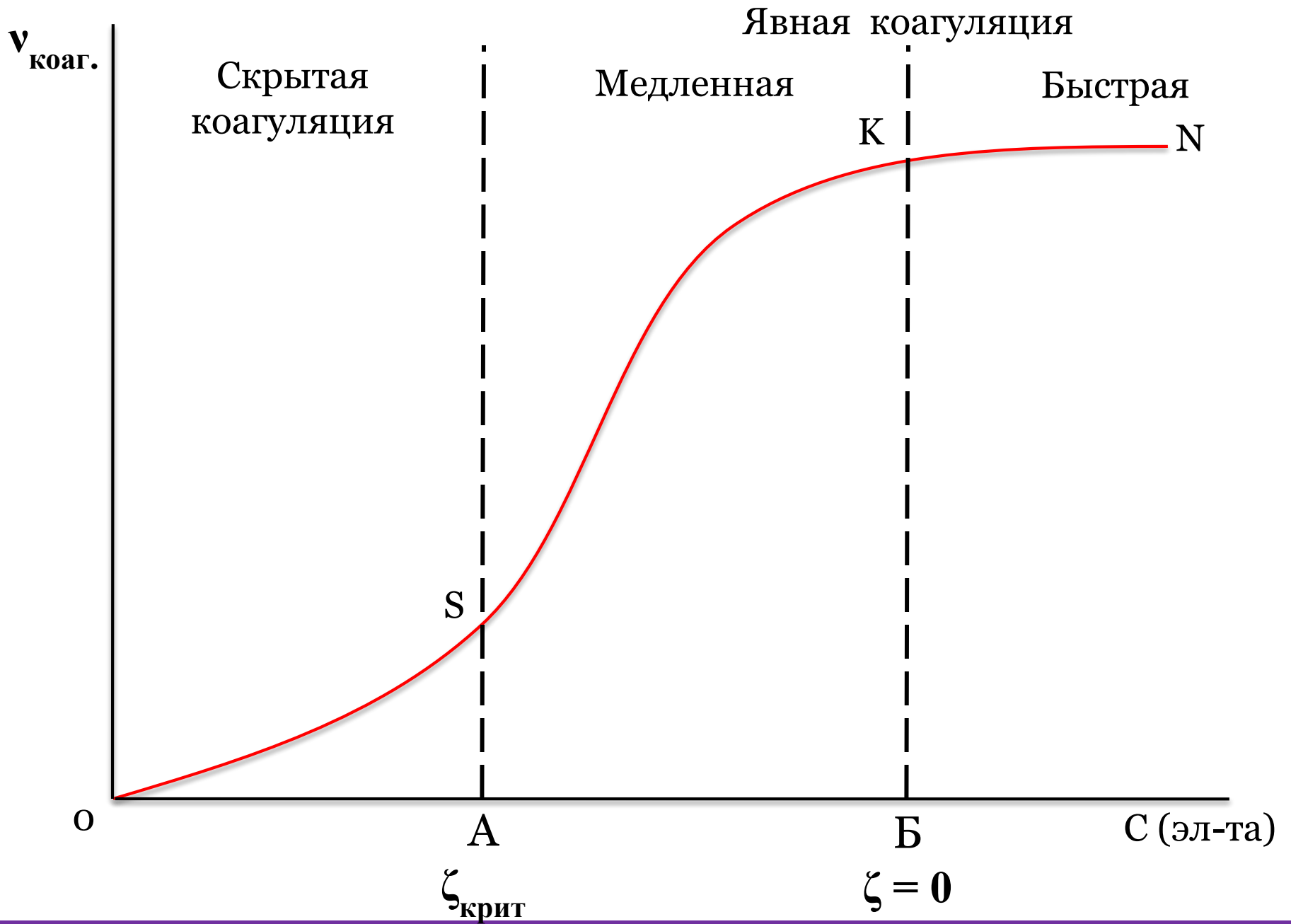
21

При столкновении 2-х первичных частиц золя появляются более крупные – вторичные и т.д.



Следовательно, коагуляция – реакция II порядка и её v можно описать кинетическим уравнением реакции II порядка.

Недостаток схемы: 1) в дальнейшей хим. реакции продукты не участвуют, а коллоидные частицы, участвуют, увеличивая свой размер; **2)** все частицы сферической формы и одного радиуса.



Коагуляция

23

- **Скрытая** включает образование вторичных, третичных и т.д. частиц. Протекает незаметно и медленно.
- **Явная** заметна и протекает с разной скоростью в зависимости от концентрации Э.
- **Отрезок OS** – период скрытой коагуляции. В точке А достигается c_n электролита и $\zeta_{\text{крит.}}$.
- **Отрезок SK** – медленная явная коагуляция. В точке Б $\zeta = 0$.
- **Отрезок KN** – быстрая явная коагуляция. $v_{\text{коаг.}}$ не зависит от $c_{\text{электролита}}$.

Уравнение Смолуховского ...

24

... характеризует скорость быстрой коагуляции.

$$n_m = n_0 \cdot \frac{\left(\frac{t}{t_{1/2}} \right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}} \right)^{m+1}}$$

n_m – частичная концентрация частиц кратности m (m – число частиц из которых состоит коагулированная частица);

t – время коагуляции;

$t_{1/2}$ – время, за которое число частиц уменьшилось вдвое против начального;

n_0 – исходная частичная концентрация.

Спасибо за внимание!