

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:

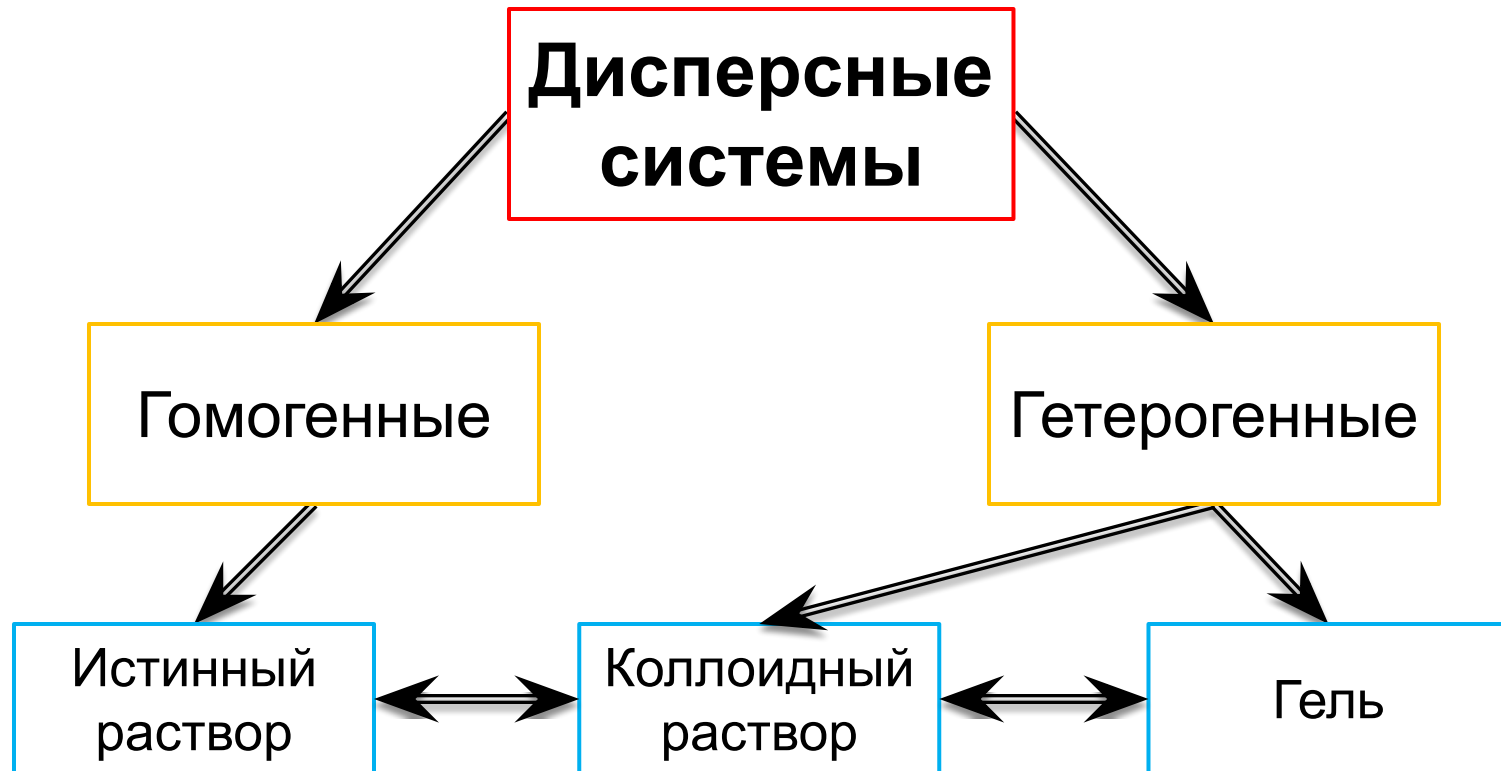
4

- 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 (σ – величина энергии единицы поверхности)

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

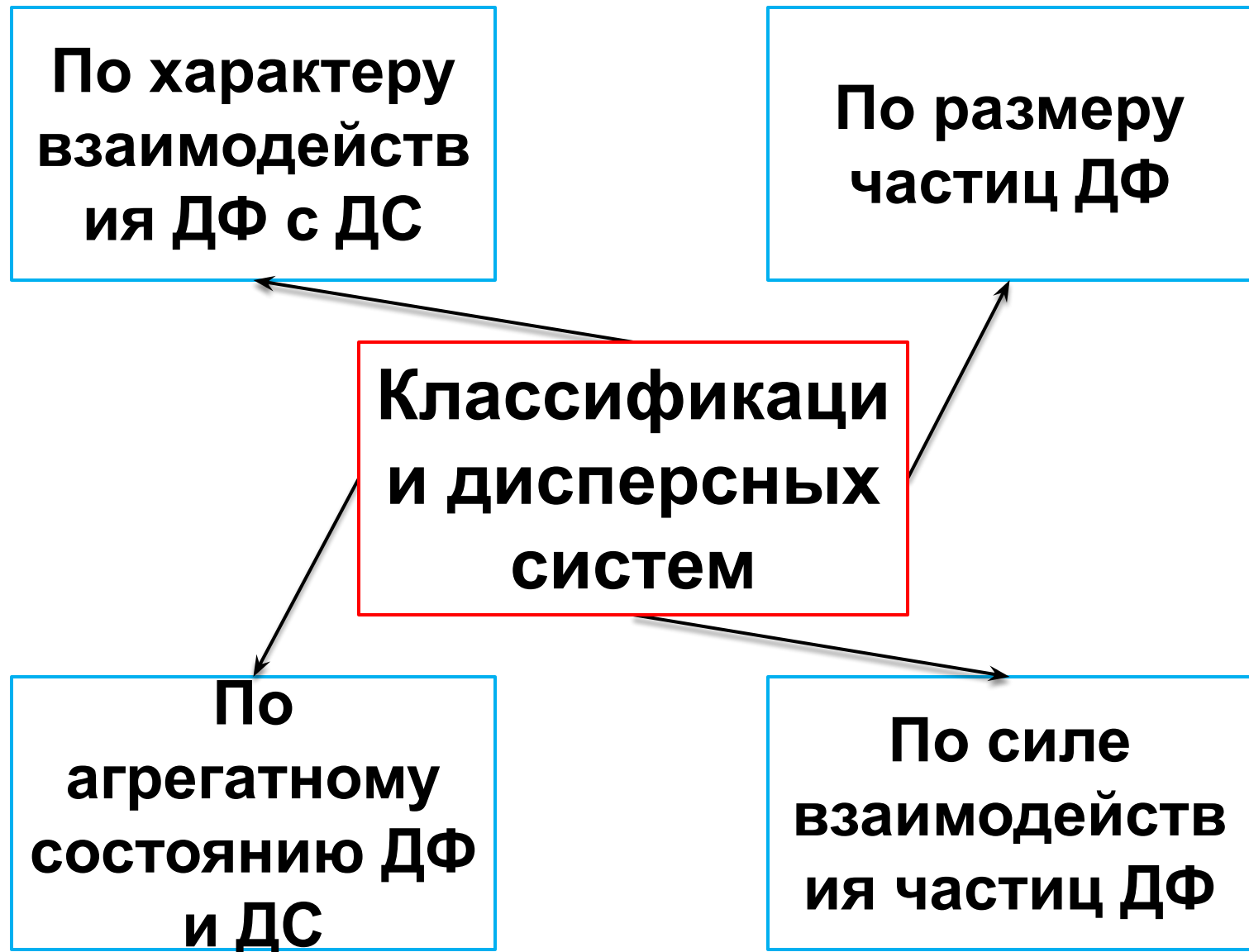


4. Дисперсная фаза (ДФ) – совокупность диспергированных частиц, размеры которых больше молекулярных.

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



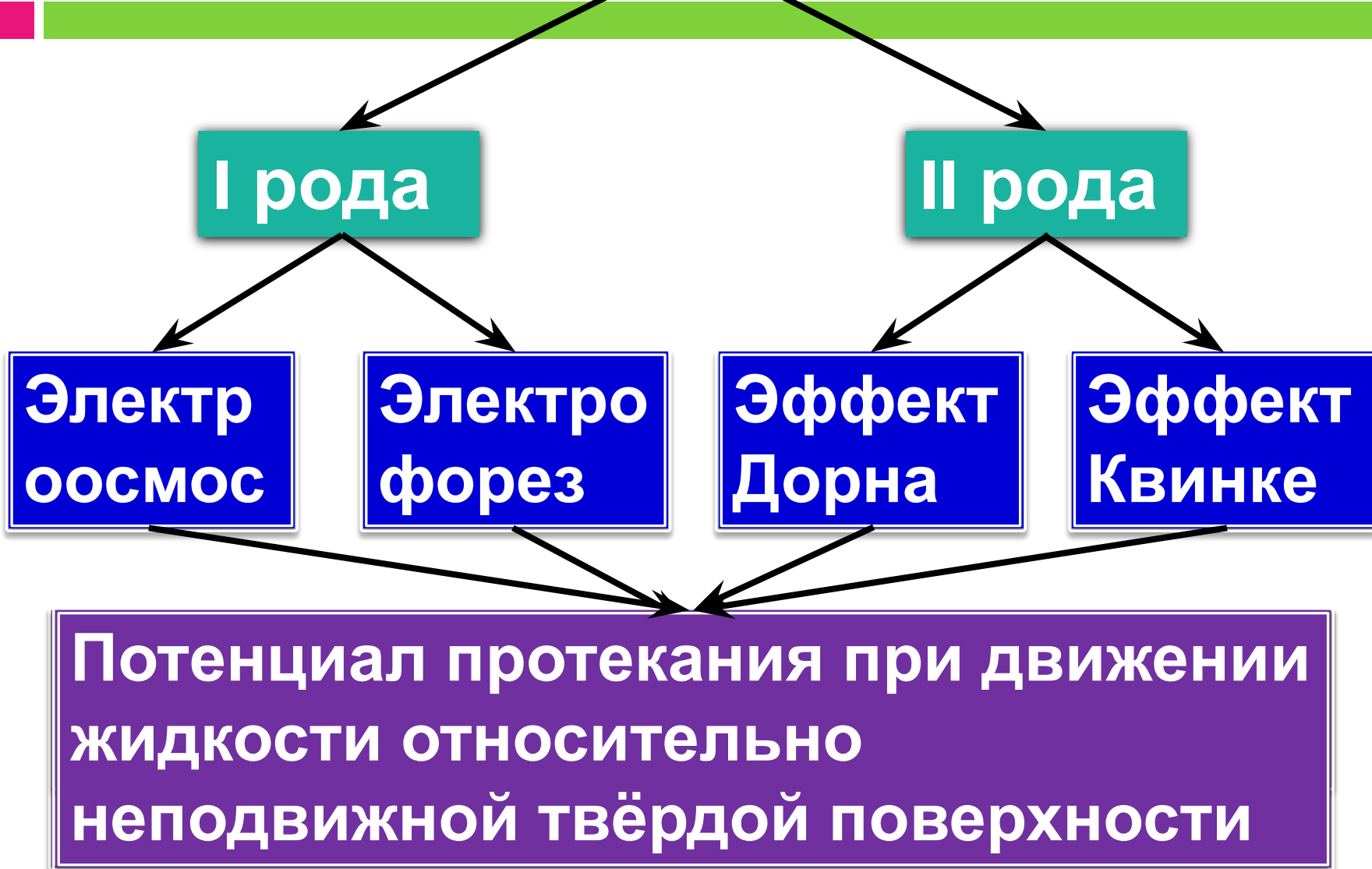
По размеру частиц ДФ

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



Потенциал протекания при движении жидкости относительно неподвижной твёрдой поверхности

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 золь

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

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

ПРОТОВОИОНЫ – ионы, э
Входят в
диффузионный слой
противоионов, число
которых равно « x »
противоположен заряду ПОИ.

Мицеллярная теория лиофобных зольей

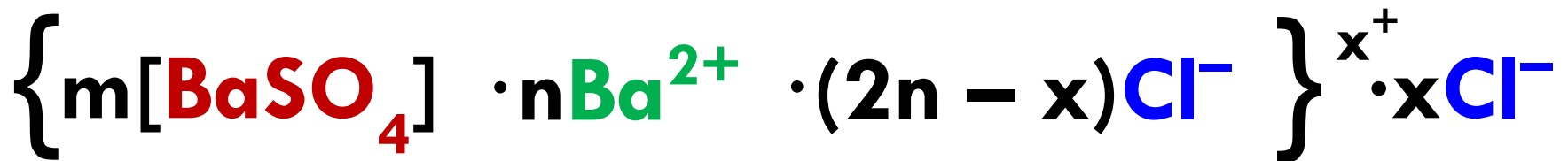
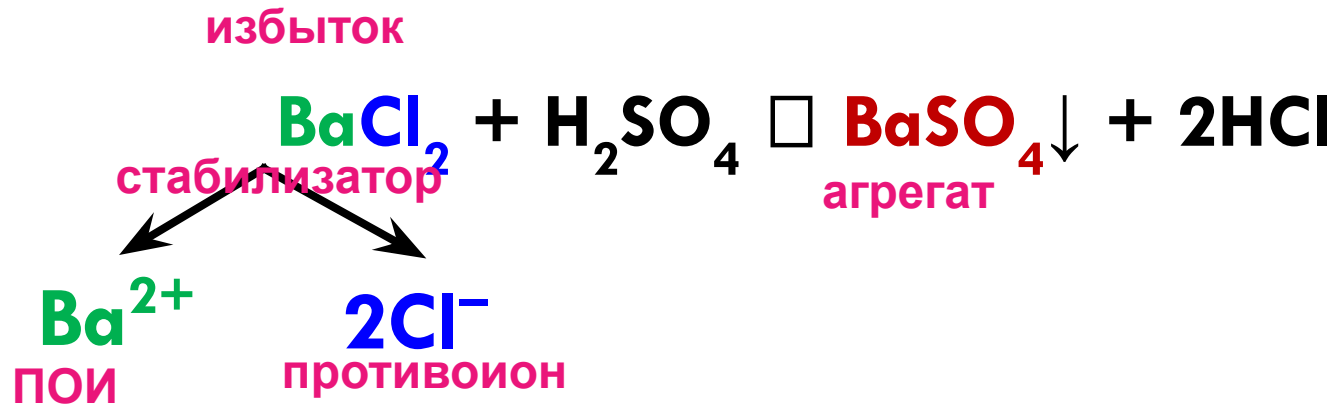
12

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).

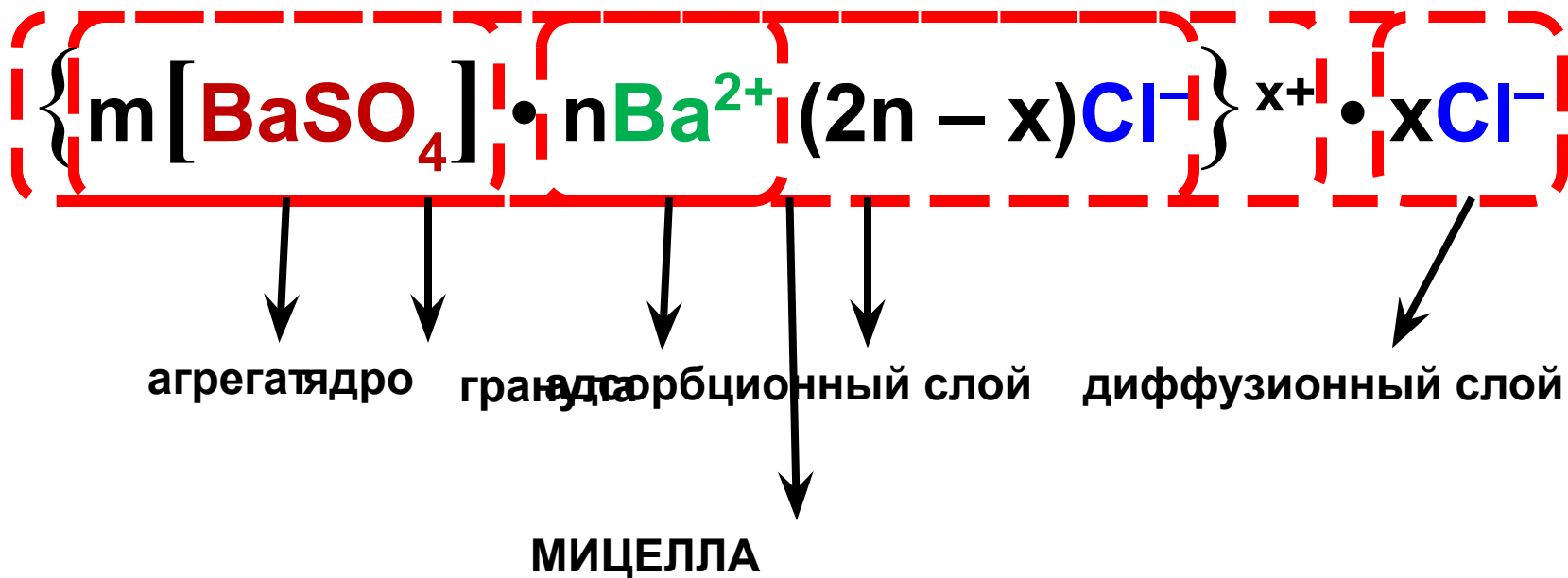
Получение золя конденсационным методом по реакции обмена

13



Мицелла

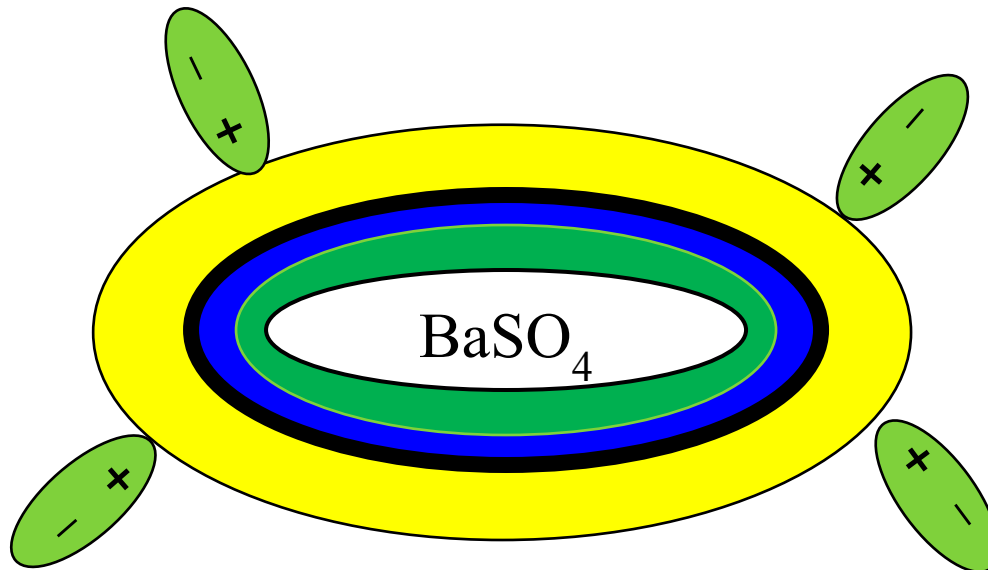
14



Факторы агрегативной устойчивости золя

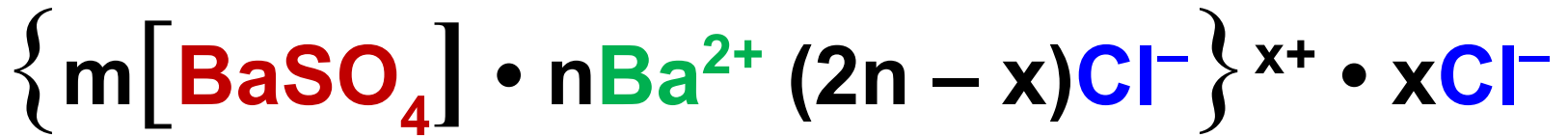
15

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 (ϕ, ϵ)
- На границе между гранулой и противоионами диффузионного слоя возникает ДЭС и электрокинетический потенциал (ζ)

Возникновение ДЭС и потенциалов в мицелле

17

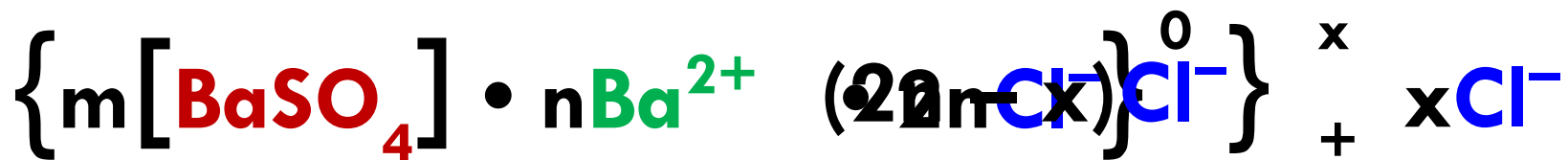
- По величине $0 \leq \zeta < \phi$. При $\zeta = 0$ имеет место изоэлектрическая точка золя (ИЭТ), в которой происходит полное разрушение золя.
- $\zeta_{\text{крит.}} = \pm 30$ мВ. При этом значении золь начинает разрушаться.

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

Факторы, влияющие на ζ

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.

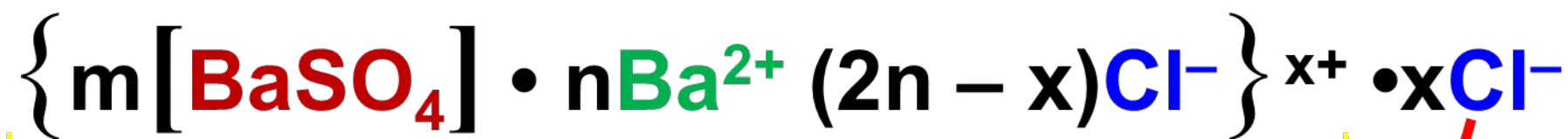
Увеличение температуры

Увеличивается
диффузионный слой
и ζ

Десорбция ПОИ и
уменьшение φ и ζ

19

Электрофорез и электроосмос



катод



анод

Электрофорез

Электроосмос

Расчёт ζ

20

Поскольку ζ 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

η – 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 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_p 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 знаку заряду гранулы

Правило Дерягина – Ландау ...

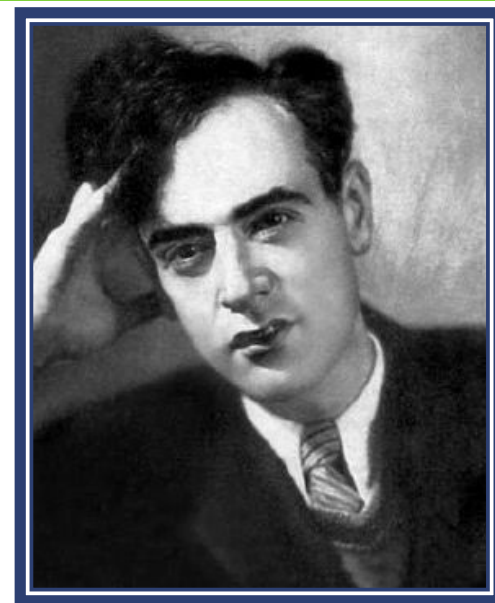
27

... 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 гидратации (лиотропные ряды)

Коагулирующая способность



Степень гидратации ионов



Факторы, вызывающие коагуляцию

29

- 5.** «Ионы-партнёры», идущие в паре с коагулирующими ионами, уменьшают их γ 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 γ электролитов)



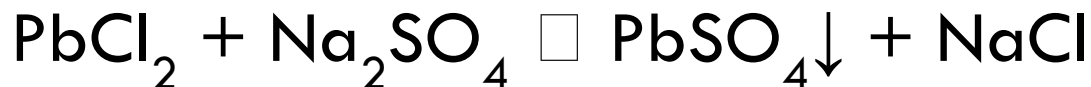
Аддитивность

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

1. Смесями электролитов

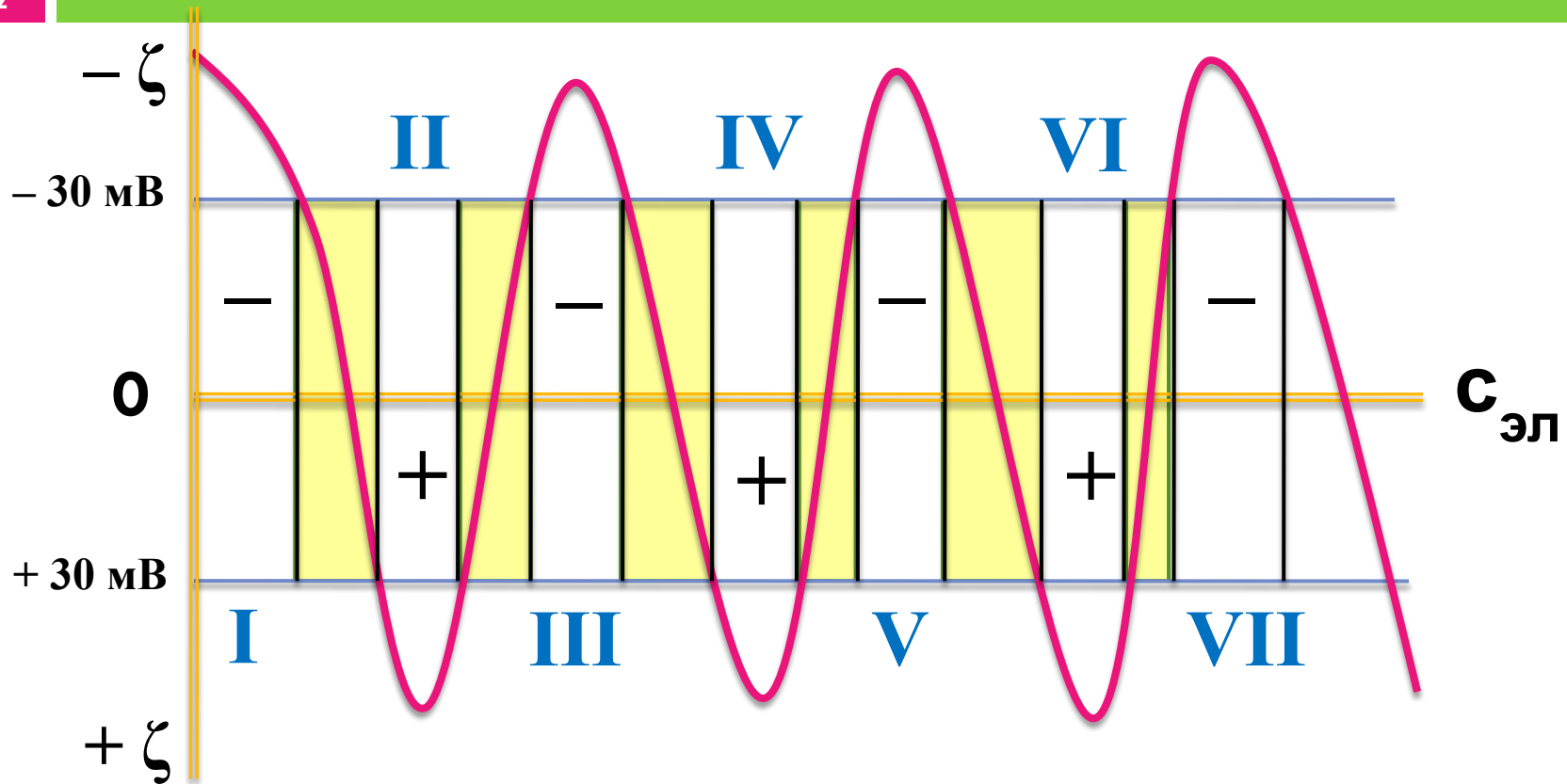
Антагонизм

(уменьшение γ электролитов)



2. Чередование зон коагуляции

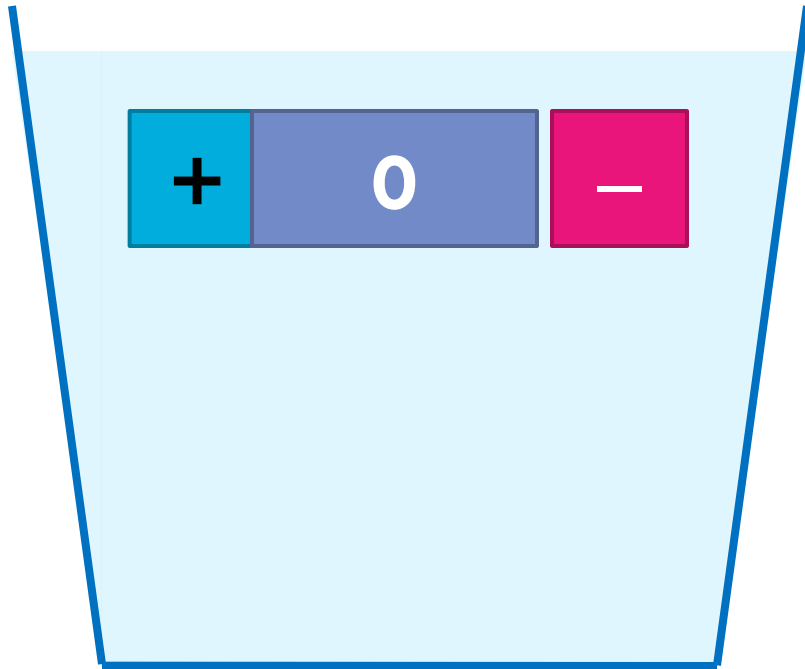
32



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.

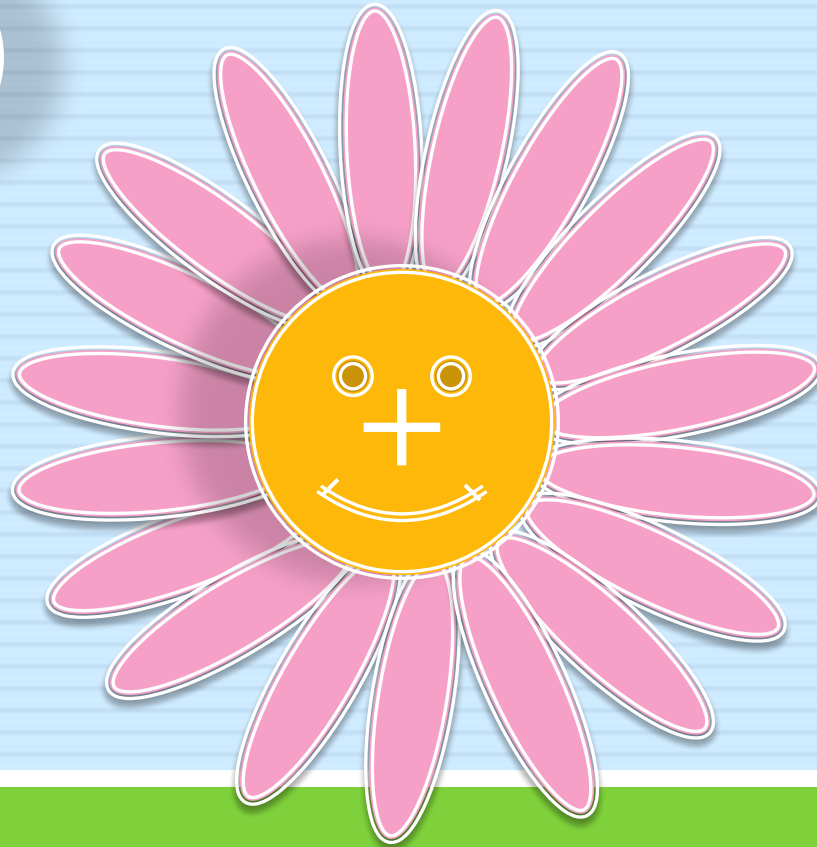
... связана с особенностями ВМС:

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 см³ гидрозоля от коагулирующего действия 1 см³ раствора NaCl с $\omega=10\%$ (массовая концентрация 100 г/л).

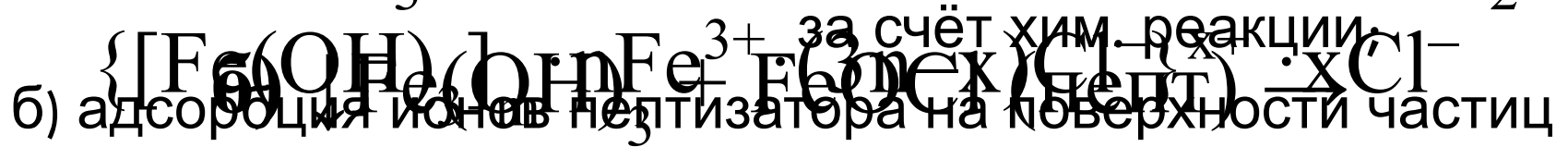
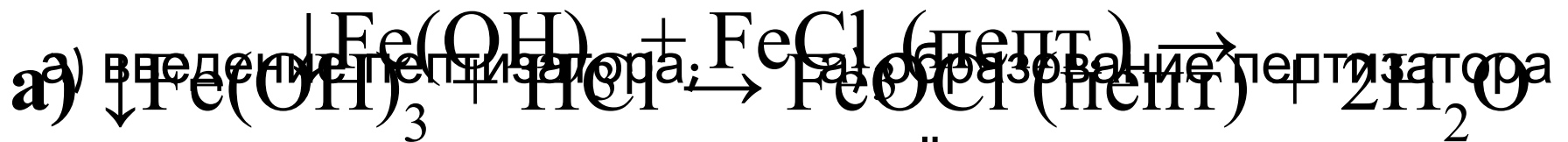
$$\text{З.Ч.} = \frac{100 \cdot V_{\text{ВМС}} \cdot \omega_{\text{ВМС}}}{V_{\text{золя}}}$$

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

Адсорбционная

Диссолюционная

Включают стадии:



Теории коагуляции

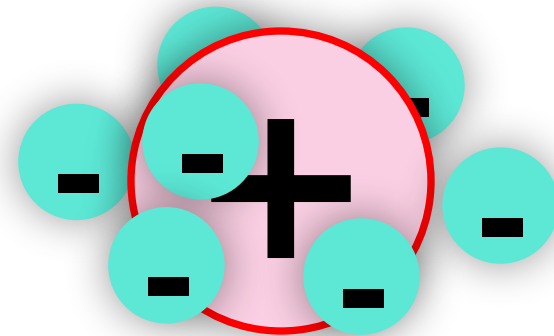
Физическая (ДЛФО)

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 ζ – потенциала, коагуляция.





**спасибо за
внимание!**

