

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

План лекции

- Устойчивость коллоидных растворов, ее виды
- Коагуляция коллоидных растворов электролитами
- Правило Шульце-Гарди
- Кинетика коагуляции
- Взаимная коагуляция зольей
- Коллоидная защита

Гидрофобные коллоидные растворы

- Обладают большой удельной поверхностью раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой
- Большой избыточной поверхностной энергией
- Являются термодинамически неравновесными, агрегативно-неустойчивыми

Можно говорить лишь об относительной устойчивости коллоидных систем

Кинетическая устойчивость

- Способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения и противостоять действию сил тяжести

Факторы кинетической устойчивости:

- Броуновское движение
- Степень дисперсности
- Вязкость дисперсионной среды
- Разность плотностей фазы и среды

Агрегативная устойчивость

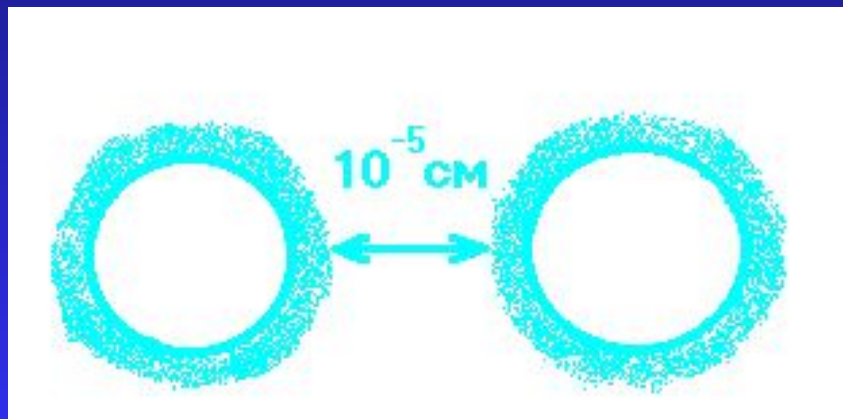
- Способность частиц дисперсной фазы поддерживать определенную степень дисперсности (препятствовать образованию агрегатов)

Факторы агрегативной устойчивости:

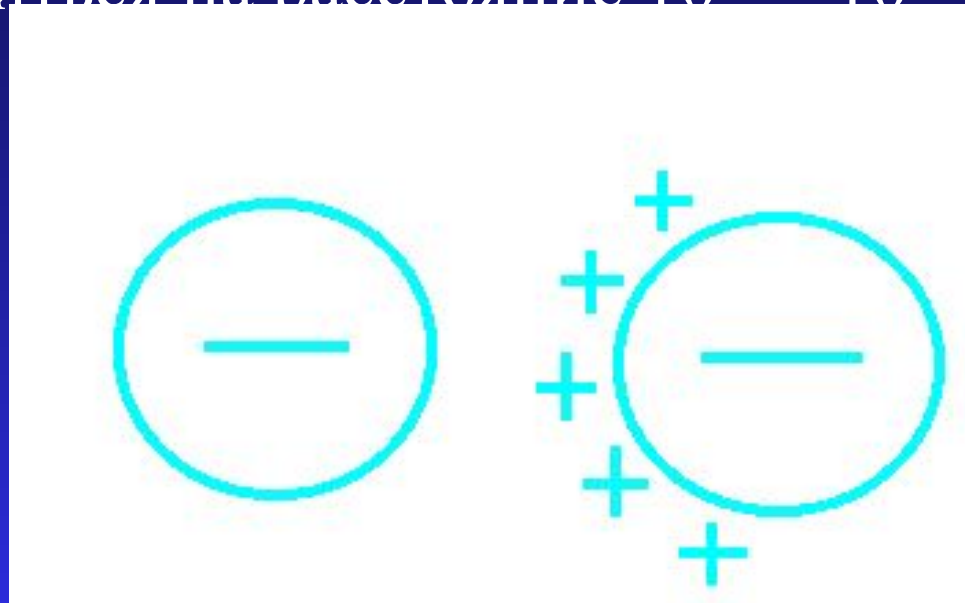
- Заряд частиц
- Сольватная оболочка
- Температура

Теория устойчивости и коагуляции гидрофобных зольей (Дерягин и Ландау)

- Силы межмолекулярного притяжения – способствуют агрегации частиц
- Силы электростатического отталкивания – наблюдается перекрывание диффузных слоев
- При броуновском движении частицы могут свободно приближаться друг к другу на расстояние 10^{-5} см



- Расклинивающее действие тонких слоев воды препятствует дальнейшему движению частиц
- Для объединения частиц в агрегат необходимо преодолеть расклинивающее действие и сблизиться на расстояние $10^{-7} - 10^{-8}$ см



Коагуляция

- Процесс объединения частиц в более крупные агрегаты

Скорость коагуляции тем больше, чем меньше ζ - потенциал (меньше заряд частицы)

Процесс самопроизвольной коагуляции зелей – старение

Факторы влияющие на скорость коагуляции

- Температура
- Концентрация золя
- Электрический ток
- Лучистая энергия
- Добавление электролитов

Коагуляция зольей электролитами

- Коагулирующим действием в электролите обладают те ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду гранул
- Для начала коагуляции необходимо достичь порога коагуляции – некоторой минимальной концентрации электролита (ммоль/л), который нужно добавить к 1 л золя, чтобы вызвать его явную коагуляцию

Правило значности Шульце-Гарди

- Коагулирующая сила иона тем больше, чем больше его заряд
- Коагулирующая способность двухзарядных ионов в десятки раз, а трехзарядных – в сотни раз выше, чем у однозарядных ионов

As_2S_3 – отрицательно заряженный золь

$\text{K}^+ \quad \text{Ba}^{2+} \quad \text{Al}^{3+}$

1 : 72 : 540

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – положительно заряженный золь

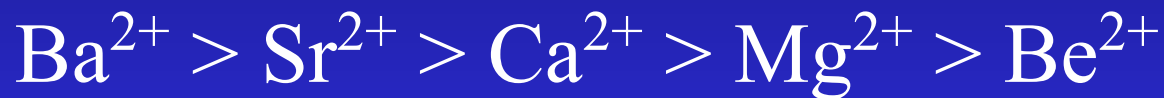
$\text{Br}^- \quad \text{SO}_4^{2-}$

1 : 60

Коагулирующая способность ионов зависит

- От способности ионов адсорбироваться на коллоидных частицах
- От степени гидратации

Лиотропные ряды:



Механизм коагулирующего действия ионов

- Сжатие диффузного слоя противоионов
- Избирательная адсорбция ионов
- Уменьшение ζ - потенциала
- Уменьшение расклинивающего действия дисперсионной среды

Перезарядка золей

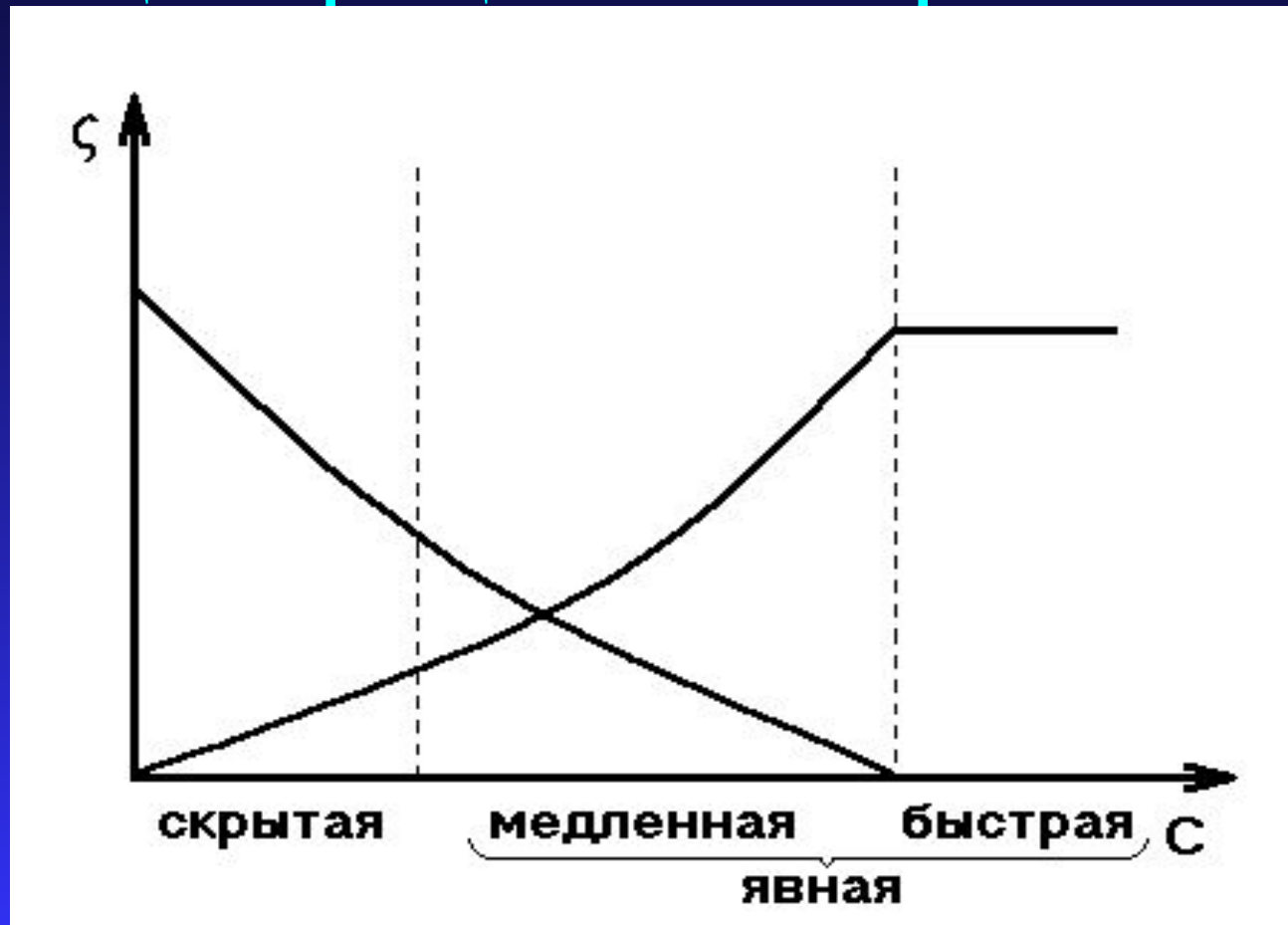
С (FeCl ₃), моль/л	Коагул яция	Движение частиц платины в электрическом поле	Знак заряда частицы
0,0206	Нет	К аноду	-
0,0833	Полная	Нет	0
0,3333	Нет	К катоду	+
6,3300	Полная	Нет	0

- Перезарядка наблюдается при добавлении, как правило, многозарядных ионов. Они обладают большой адсорбирующей способностью
- Избыток ионов Fe^{3+} притягивает ионы Cl^- и это меняет знак ζ -потенциала
- Чередование зон коагуляции – чередование зон электронейтральности и заряженности частиц

Кинетика коагуляции

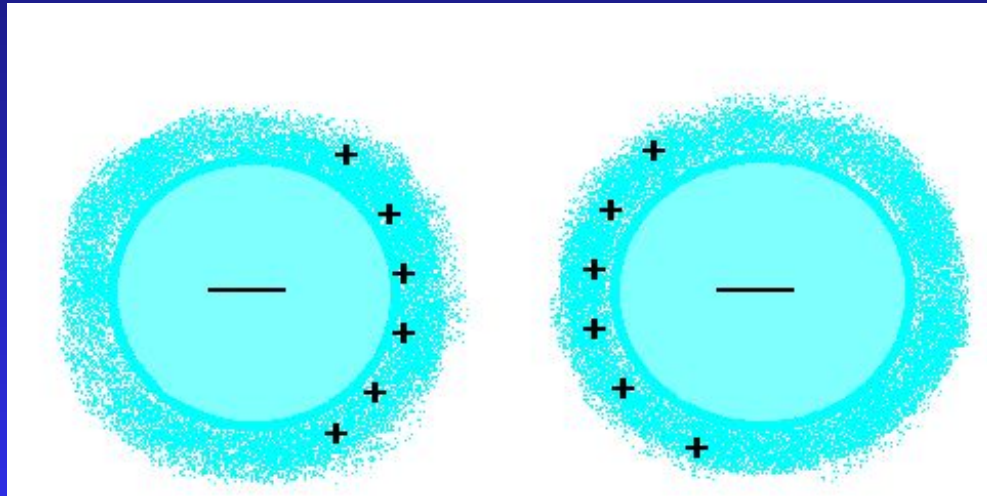
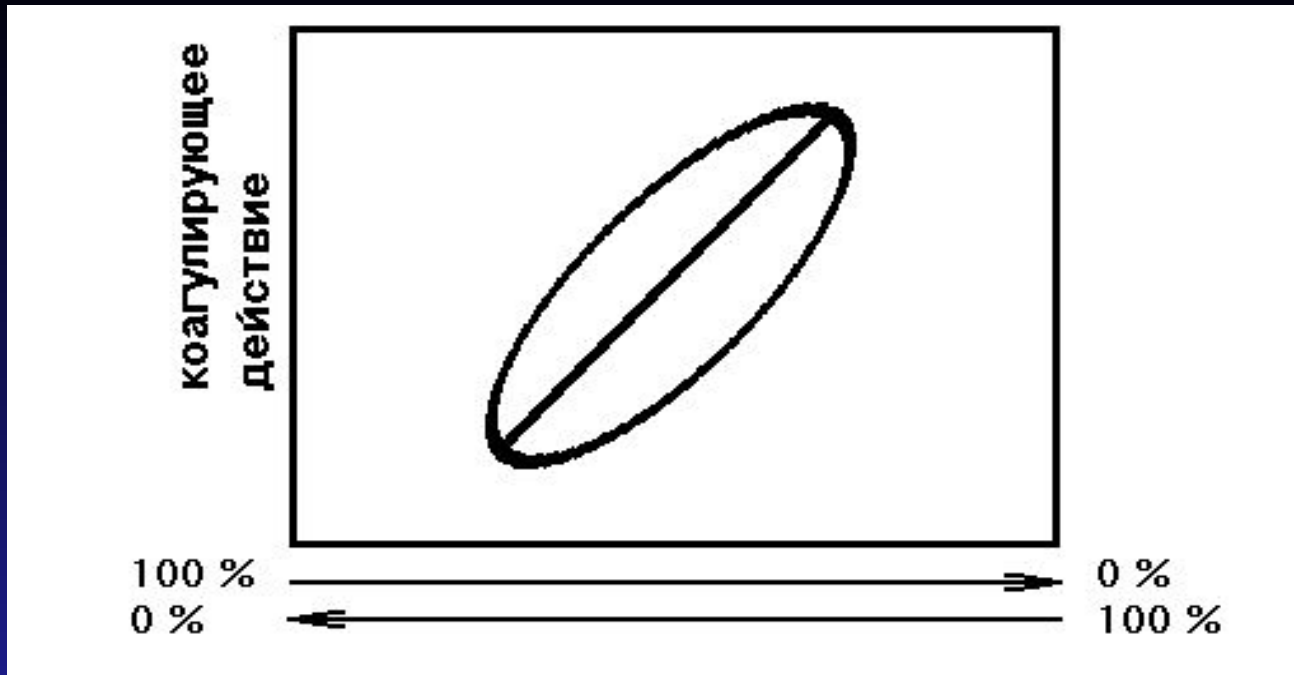
- Скрытая коагуляция – при увеличении концентрации электролита начинается образование частиц низших порядков
- Явная коагуляция – видимые изменения золя (помутнение, изменение окраски)
 - ◆ Медленная коагуляция – увеличение концентрации электролита ускоряет коагуляцию
 - ◆ Быстрая коагуляция – увеличение концентрации электролита не влияет на скорость коагуляции

Зависимость скорости коагуляции и ζ -потенциала от концентрации электролита



Коагуляция смесями электролитов

- Аддитивность (суммирование) – коагулирующий эффект от двух электролитов равен сумме эффектов каждого из них
- Синергизм – один электролит несколько усиливает коагулирующее действие другого
- Антагонизм – общий эффект электролитов больше эффектов каждого из них (один электролит ослабляет действие другого)



Явление привыкания

- При медленном добавлении электролита, или порциями через большие промежутки времени, коагуляция может не наступить

Происходит образование новых химических соединений (пептизаторов), которые придают частицам достаточный ζ - потенциал

Взаимная коагуляция зольей

- Происходит, если смешать два коллоидных раствора, у которых частицы имеют противоположный заряд

Применяется:

- Для очистки воды от частиц глины и органических примесей



Коллоидная защита

- При добавлении к гидрофобному золю высокомолекулярных веществ происходит их адсорбция на коллоидных частицах и образование агрегатов, обладающих гидрофильными свойствами (белки, углеводы, желатин, казеин, альбумин, коллоидные ПАВ)

В присутствии высокомолекулярных веществ коллоидные растворы можно сконцентрировать вплоть до высыхания, а затем, добавив растворитель, снова получить коллоидные растворы – свойство обратимости

«Золотое число» (железное, серебряное, рубиновое)

- Число мг сухого высокомолекулярного вещества, которое нужно добавить к 10 мл красного золя золота, чтобы предотвратить его коагуляцию при добавлении 1 мл 10% раствора NaCl

Золотые числа условны, так как на защитное действие вещества влияет дисперсность золя, молекулярный вес защитного вещества, значение рН системы

Значение коллоидной защиты для живого организма

- При изготовлении лекарственных препаратов (колларгол и протаргол – защитные белки солей металлического серебра)
- Нерастворимые в воде холестерин и другие жироподобные вещества удерживаются в крови благодаря коллоидной защите, которую оказывают белки крови
- Коллоидная защита препятствует образованию желчных, почечных камней, развитию подагры (отложению солей мочевой кислоты в суставах). Холаты, урохром, муцин – защитное действие по отношению к билирубину, холестерину