

Лекция 15. СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Седиментационная устойчивость

Важно: в коллоидных системах распределение дисперсной фазы по высоте сосуда было *равномерным*. Это предполагает выполнение неравенства (для свободнодисперсных систем)

$$H_e = \frac{3kT}{4\pi r^3 (\rho_p - \rho_l) g} \gg H_s. \quad (1)$$

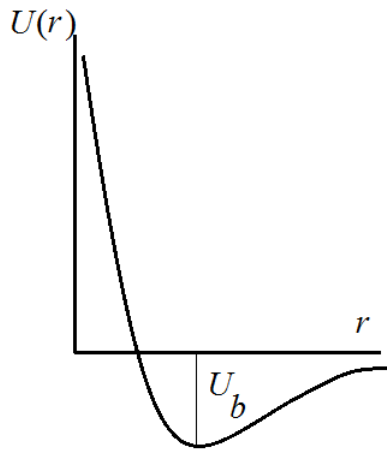
где H_s – высота сосуда, H_e – высота, на которой концентрация падает в e раз.

Важно: седиментационная устойчивость обеспечивается уменьшением размера частиц.

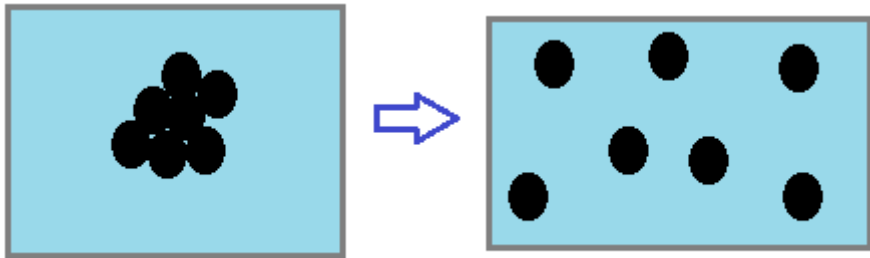
Агрегативная устойчивость

Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов обеспечивается модифицированием поверхности частиц. Оценим энергию взаимодействия частиц, при которой возможно существование свободнодисперсных коллоидных систем. Изменение свободной энергии при распаде

$$\Delta \mathcal{F}_a = \frac{1}{2} Z N U_a, \quad U_a = -U_b. \quad (2)$$



При переходе частиц из агрегата в раствор происходит возрастание энтропии



$$\Delta S_a = \beta^* k_B N, \quad (3)$$

где $\beta^* = \ln(n_a / n_p)$, n_a, n_p - концентрации частиц в агрегированном (в агрегате) и

непептизированном состояниях.

Полное изменение свободной энергии

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta \mathcal{F}_a - \beta^* N k_B T \quad (4)$$

При

$$U_a < \frac{\beta^* k_B T}{0.5Z} = (10 - 20) k_B T \quad (5)$$

выгоден распад агрегатов (пептизация), а при

$$U_a > \frac{\beta^* k_B T}{0.5Z} = (10 - 20) k_B T \quad (6)$$

более выгодной является агрегация.

Равновесная концентрация частиц в дисперсионной среде определяется при этом равенством (больцмановским фактором)

$$n_p = n_a \exp\left(-\frac{ZU_a}{2kT}\right). \quad (7)$$

Кинетика коагуляции и фактор замедления коагуляции

Рассмотрим систему первичных частиц и их агрегатов. Будем обозначать через n_m концентрацию агрегатов, содержащих m частиц. Будем рассматривать агрегацию как необратимую химическую реакцию. Имеем

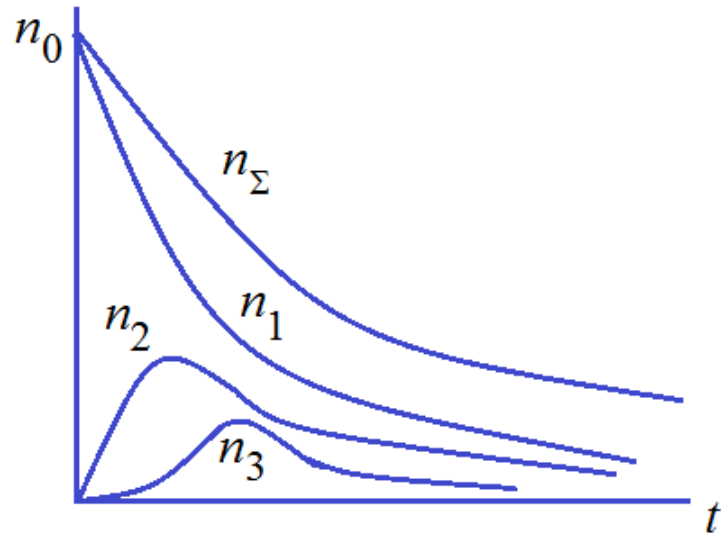
$$\frac{dn_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} K_0 n_i n_{m-i} - \sum_{j=1}^{\infty} K_0 n_m n_j . \quad (8)$$

Это уравнение коагуляции Смолуховского. Мы рассмотрели частный случай, когда ядро коагуляции K_0 не зависит от числа частиц в агрегате. В этом случае приближено можно положить (для быстрой коагуляции, когда каждое столкновение частиц приводит к их агрегации)

$$K_0 = \frac{8k_B T}{3\eta}, \quad (9)$$

Важно: ядро не зависит от размера частиц.

Точное решение системы уравнений (8) имеет вид



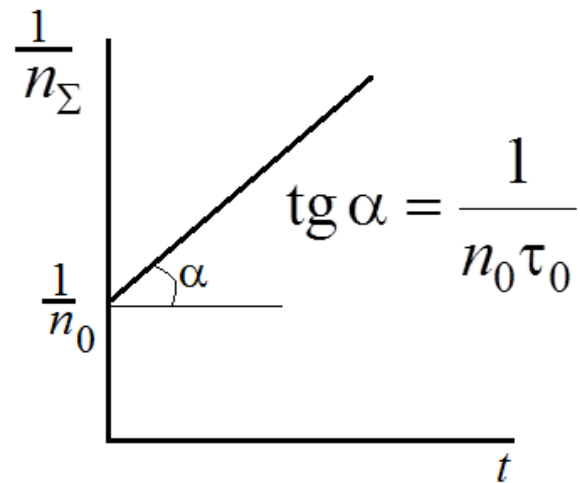
$$n_m = \frac{n_0 (t / \tau_0)^{m-1}}{(1 + t / \tau_0)^{m+1}}, \quad (10)$$

где n_0 – начальная концентрация мономеров,

$$\tau_0 = \tau_s = \frac{3\eta}{8n_0kT}, \quad \tau_s - \text{время половинной коагуляции по}$$

Смолуховскому. За это время общее число частиц уменьшается вдвое:

$$n_\Sigma = \sum_{m=1}^{\infty} n_m = \frac{n_0}{(1 + t / \tau_0)}. \quad (11)$$



Важно: обратная величина n_Σ линейно увеличивается со временем

$$\frac{1}{n_\Sigma} = \frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_0} \frac{t}{\tau_0}, \quad (12)$$

что позволяет найти и n_0 и τ_0 .

Важно: Эксперимент показывает, что во многих случаях наблюдаются заметные отклонения от зависимостей, полученных из уравнений быстрой коагуляции. Такие отклонения характеризуются *фактором замедления коагуляции* W_c , определяющим увеличение времени половинной коагуляции

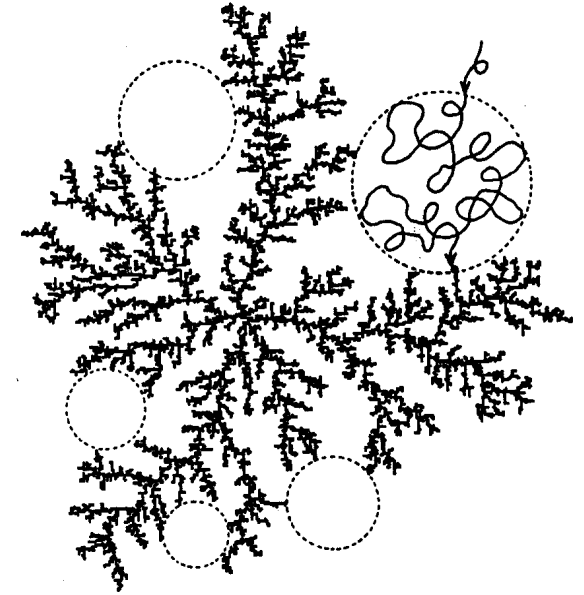
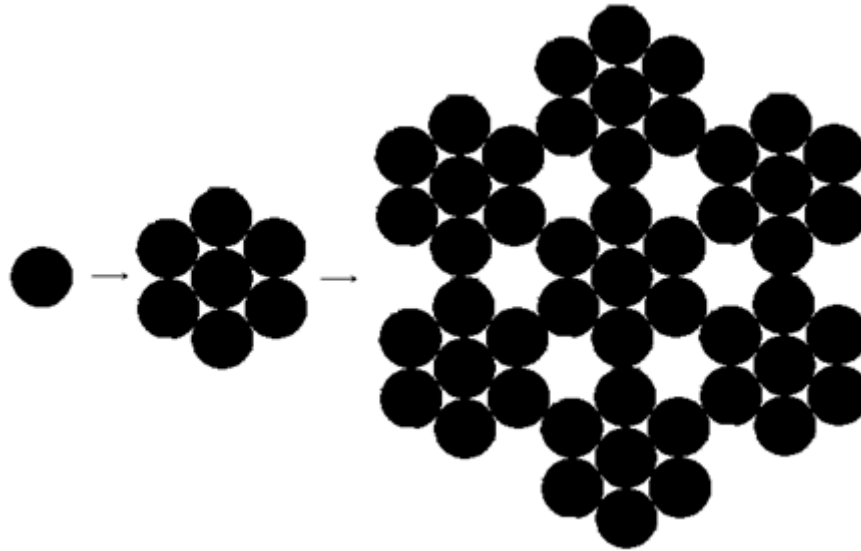
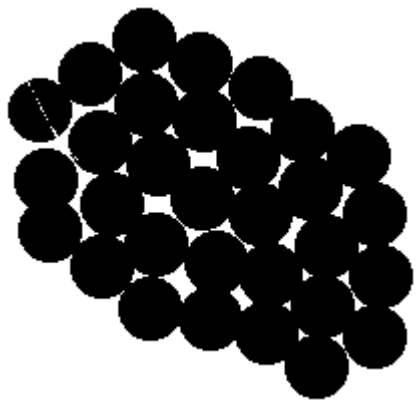
$$\tau_0 = W_c \frac{3\eta}{8n_0kT}. \quad (13)$$

Структура агрегатов

Прежде чем говорить о факторах стабилизации, обсудим структуру агрегатов. Она может быть плотной, фрактальной или нерегулярной.

Для плотных агрегатов число частиц $N = k_p (r_a / a)^3$, a – размер первичных частиц, r_a – размер агрегата k_p – фактор формы.

Для фрактальных агрегатов $N = k_0 (r_g / a)^{d_f}$, r_g – радиус инерции, определяется равенством $r_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i (\vec{r}_i - \vec{r}_0)^2$, \vec{r}_0 – координата центра масс агрегата, d_f – фрактальная размерность агрегата.



Фрактальные размерности агрегатов для разных режимов агрегации

	Модель агрегации	Вероятность прилипания	Фрактальная размерность, d_f	
			$d = 2$	$d = 3$
	Броуновское движение кластер-частица	1	1,68	2,46
	Броуновское движение кластер-кластер	1	1,44	1,77
	Броуновское движение кластер-кластер	$p \rightarrow 0$	1,55	2,02

Факторы стабилизации коллоидных систем

Гидродинамический фактор. Он связан с необходимостью вытеснить вязкую жидкость из прослойки между частицами.

При малой толщине прослойки h коэффициент относительной диффузии уменьшается в

$$\frac{2h}{2h + r} \quad (14)$$

раз, что связано с необходимостью вытеснения жидкости из

прослойки. $D(h) = D_0 \frac{2h}{r + 2h}$ Формально это можно

рассматривать как падение подвижности частиц при их сближении. При наличии силового взаимодействия между частицами с учетом гидродинамического взаимодействия фактор замедления коагуляции имеет вид

$$W_c = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{(2r + h)^2} \frac{2h + r}{2h} \exp\left(-\frac{U_{pp}(h)}{kT}\right) dh, \quad (15)$$

где $U_{pp}(h)$ - потенциал взаимодействия между частицами/

Важно: При наличии отталкивания между частицами скорость коагуляции замедляется. При наличии только притяжения может и увеличиться по сравнению с быстрой коагуляцией.

