

Теоретический материал к видеолекции/разделу (конспект)

«Механизм возникновения заряда в коллоидных частицах. Строение двойного электрического слоя. Теория коагуляции ДЛФО. Медленная и быстрая коагуляция. Коагуляция смесями электролитов и взаимная коагуляция»

При воздействии на дисперсную систему электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Следовательно, части дисперсной системы электрически заряжены. Движение частиц в электрическом поле было названо электрофорезом, а движение растворителя – электроосмосом.

Возникают разные потенциалы как при перемещении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы – потенциал протекания, так и наоборот, при перемещении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды – потенциал седиментации.

Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды коллоидной системы под действием внешнего электрического поля называется **электрокинетическими явлениями**.

Причина электрокинетических явлений – образование двойного электрического заряда как у частиц дисперсной фазы, так и у дисперсионной среды.

Электрический заряд на границе раздела фаз может возникать в результате избирательной адсорбции одного из ионов растворенного электролита, или вследствие диссоциации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы. В результате этих процессов на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС).

ДЭС состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсионной фазы потенциалопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов – противоионов, находящихся в дисперсионной среде.

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы по всему объему жидкой фазы, а силы электростатического напряжения стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате этих факторов устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной границы.

Необходимо также учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с дисперсной фазой.

Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой небольшой толщины. Оставшаяся часть противоионов образует диффузный слой.

Теории образования и строения ДЭС

Существование двойного электрического слоя ионов и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную, а иногда – основную роль во многих явлениях важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления, явления связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, в значительной степени определяющие устойчивость дисперсной системы. Все эти явления, взаимосвязанные посредством ДЭС, называются **электроповерхностными**.

Рассмотрим более подробно явление, имеющее место на границе раздела фаз – возникновение двойного электрического слоя, обуславливающего различные электроповерхностные явления.

Различают три возможных механизма образования ДЭС:

- в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация);
- в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов;

- в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз при их взаимодействии.

По первому механизму, заряд на поверхности может образовываться в результате электролитической диссоциации молекул поверхности твердой фазы, в результате чего ионы одного знака остаются в фиксированном положении на этой поверхности, а противоионы (ионы противоположного знака) поступают в прилегающий раствор. По такому механизму ДЭС возникает в растворе целого ряда высокомолекулярных соединений.

По второму механизму, ионы одного знака необменно адсорбируются поверхностью, а ионы противоположного знака, в силу электростатического притяжения, располагаются около нее. Величина и знак заряда поверхности зависит от природы твердых частиц адсорбента и от природы жидкости, с которой он соприкасается.

Впервые представление о ДЭС было высказано Квинке (1859) и развито в работах Гельмгольца (1879).

Теория ДЭС получила развитие в трудах ученых СССР А.Н. Фрумкина и Б.В. Дерягина.

Первой теорией строения ДЭС была **теория Гельмгольца**: ДЭС состоит из двух плоских зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил притяжения. Структура подобна плоскому конденсатору, падение потенциала между слоями происходит линейно.

Модель Гуи-Чепмена предполагала диффузионное расположение противоионов, находящихся под воздействием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности и сил теплового движения ионов, приводящих к диффузии и размыванию внешнего слоя. Теория вводит понятие диффузионного слоя, ионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров.

По современным представлениям (теория Штерна) строение ДЭС представляется следующим образом: ионы входящие в состав твердой фазы, образуют внутреннюю обкладку двойного слоя; ионы противоположного знака, то есть противоионы образуют внешнюю обкладку, при этом часть противоионов находится в непосредственном соприкосновении с ионами твердой фазы, образуя плотный слой (слой Гельмгольца, адсорбционный слой), другая часть противоионов составляет диффузный слой (слой Гуи).

Система в целом всегда является электронейтральной, то есть число зарядов внутренней обкладки должно быть равно числу зарядов противоионов (плотный слой + избыток в диффузном слое).

В пределах ДЭС действует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется значением потенциала. Изменение потенциала в ДЭС в зависимости от расстояния показано на рис. 1.

При этом падение потенциала в пределах плотного слоя происходит линейно, а в диффузном слое – по экспоненте.

В настоящее время учение о ДЭС продолжает развиваться, так как оно имеет большое значение для понимания и усовершенствования практически важных процессов: коагуляция коллоидов, флотация, ионный обмен и др.

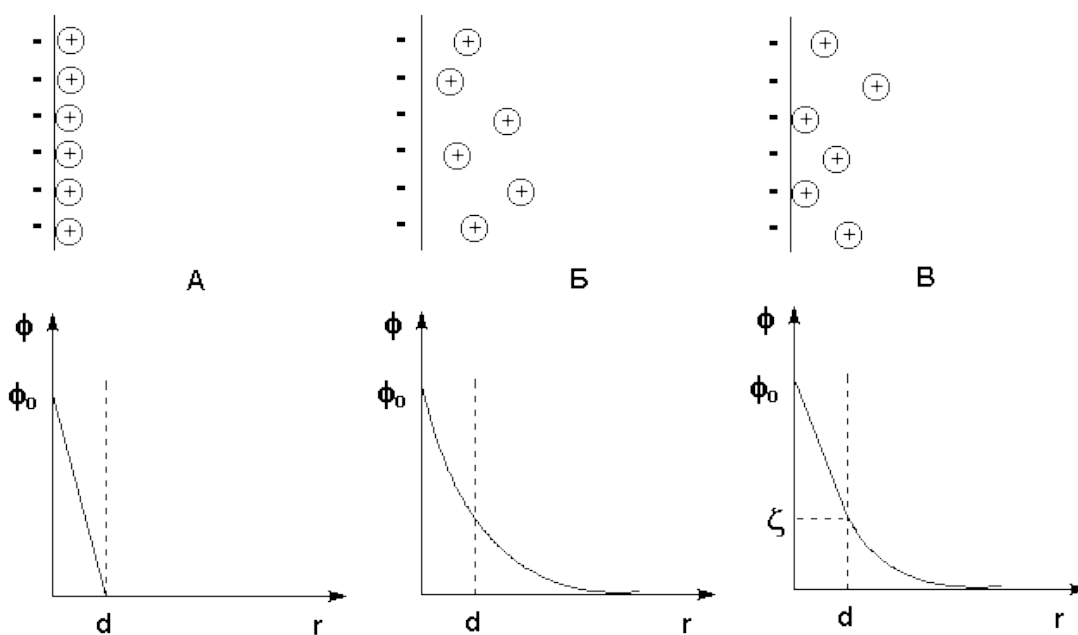


Рис.1. Строение ДЭС: а) по Гельмгольцу, б) по Гуи и Чепмену, в) по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния.

Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе твердой и жидкой фаз.

На твердой поверхности возникает заряд, называемый ϕ -потенциал.

Знак ϕ -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов, ϕ -потенциал можно рассчитать по уравнению Нернста.

Электрокинетический потенциал

Потенциал на поверхности называется термодинамическим потенциалом и характеризует скачок потенциала на поверхности раздела между фазами.

Потенциал на поверхности раздела и потенциал так называемой плоскости максимального приближения принадлежат к разряду практически неизмеримых величин.

Для характеристики электрических свойств поверхности используют ζ -потенциал – потенциал границы скольжения фаз, определяемый экспериментально различными методами (метод потенциала протекания, электрофоретический метод и др.).

ζ -потенциал можно представить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения.

Из рис. 1 видно, что потенциал границы скольжения ниже, чем потенциал на поверхности, тем не менее величина ζ -потенциала широко используется для характеристики свойств поверхности при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем и других важных процессов.

Как видно из рис. 1, значение электрокинетического потенциала зависит от числа нескомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя, то есть от числа ионов в диффузном слое.

Толщина двойного электрического слоя и значение электрокинетического потенциала зависят от концентрации электролита в растворе.

Изменение электрокинетического потенциала с изменением концентрации ионов разных валентностей показано на рис.2.

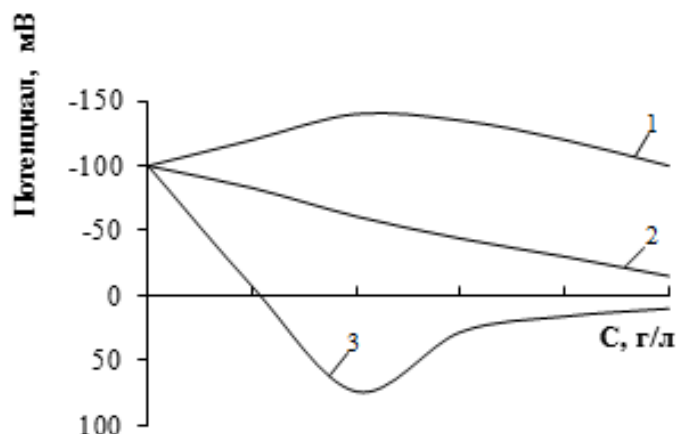


Рис.2. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролита для одно (1), двух (2) и трех (3) зарядных противоионов

Изменение толщины ДЭС при добавлении электролита к раствору объясняется тем, что при этом в растворе изменяются соотношения между влиянием электростатического притяжения и диффузии, определяющими распределение ионов в наружной обкладке двойного слоя.

Катионы оказывают тем более понижающее действие (при отрицательном знаке заряда поверхности), чем выше их валентность. Такое действие можно объяснить тем, что с увеличением заряда иона возрастает сила электростатического притяжения его к поверхности и ионы большей валентности могут ближе подойти к поверхности, вызывая тем самым более сильное сжатие диффузного слоя и, соответственно, понижение ζ -потенциала.

Многовалентные ионы могут не только уменьшить величину электрокинетического потенциала, но и изменить его знак, то есть произвести перезарядку поверхности. Это объясняется их высокой специфической адсорбционной способностью: сильно электростатически притягиваясь к поверхности, многовалентные катионы нейтрализуют ее заряд, дальнейшая сверхэквивалентная адсорбция катионов поверхностью приводит к появлению избыточного положительного заряда на поверхности раздела, который вновь будет компенсироваться отрицательными

противоионами, вследствие чего на поверхности возникнет новый двойной электрический слой с положительной внутренней обкладкой и отрицательным слоем противоионов.

Четырехвалентные металлы, например цирконий, обеспечивают уже в незначительном количестве резкое снижение электрокинетического потенциала, минимальное увеличение концентрации металла приводит к перезарядке поверхности и увеличению значений ζ -потенциала.

Теория коагуляции ДЛФО (Дерягина и Ландау, Фервея и Овербека) рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами.

Основные положения теории ДЛФО:

1. Между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания.
2. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и энергии отталкивания.
3. Преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости систем, наблюдается положительное расклинивающее давление.
4. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, то есть коагуляцию за счёт создания отрицательного расклинивающего давления.

Значение теории ДЛФО:

- объяснила механизм коагуляции. В соответствии с теорией ДЛФО введение электролита в дисперсную систему вызывает сжатие двойного электрического слоя на поверхности частиц, вследствие чего частицы могут подойти друг к другу на расстояния, при которых преобладают силы притяжения.
- Теоретически обосновала правило Шульце-Гарди, связала значение порога коагуляции электролита с величиной заряда иона-коагулятора.

- Объяснила связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью.

Количественной характеристикой коагуляции является скорость коагуляции – изменение числа первичных частиц дисперсной системы в единицу времени. В зависимости от концентрации электролита различают медленную и быструю коагуляцию (рис.3). При малых концентрациях электролита (медленная коагуляция) сохраняется энергетический барьер, препятствующий коагуляции, и вероятность образования агрегата при столкновении частиц меньше единицы. На стадии быстрой коагуляции энергетический барьер снижается практически до нуля и каждое столкновение первичных частиц приводит к образованию агрегата. В соответствии с теорией быстрой коагуляции Смолуховского, время t , за которое количество первичных частиц уменьшается вдвое, определяется уравнением: $t = 4kTn_0/3\eta$, где η – вязкость дисперсионной среды, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n_0 – число первичных частиц.

Быстрая коагуляция характеризуется высокой скоростью образования тромба. Она протекает моментально при повреждении сосудов, что позволяет остановить кровотечение. Основными факторами быстрой коагуляции являются факторы В, V, VIII, а также тромбин, который активирует эти факторы. Важно отметить, что быстрая коагуляция характерна для поверхностных кровотечений, обусловленных небольшими повреждениями сосудов.

В свою очередь, медленная коагуляция является более продолжительным и сложным процессом, который обеспечивает укрепление тромба. В медленной коагуляции участвуют факторы I, II, V, VIII, XIII, тромбин и другие энзимы. Эти факторы приводят к образованию кросс-связей в фибриновой сети и укреплению тромба. Медленная коагуляция необходима для предотвращения повторного кровотечения и обеспечения длительной поддержки тромба.

Практическое применение знания о константах скорости быстрой и медленной коагуляции имеет важное значение в медицине. Например, при нарушении механизмов свертывания крови могут возникать геморрагические или тромбоэмболические осложнения. Понимание различий между быстрой и медленной коагуляцией позволяет выбрать эффективную стратегию лечения пациента. Также, знание констант скорости может быть полезным для контроля за процессом свертывания крови при хирургических вмешательствах и восстановлении функциональности свертывающей системы организма.

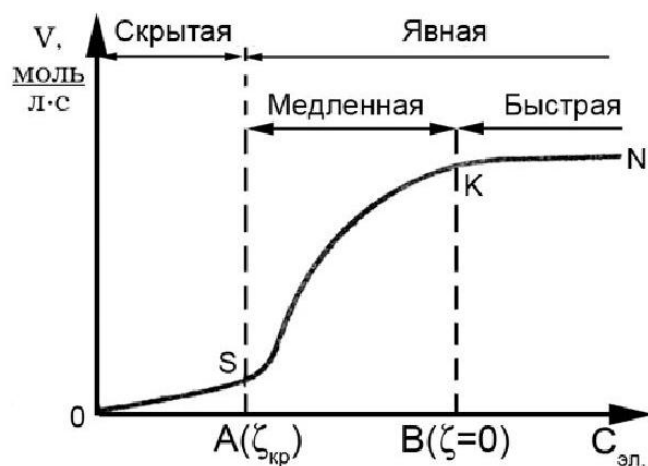


Рис.3. Кривая скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита

Коагуляция и стоматология связаны в нескольких аспектах, особенно в контексте лечения и профилактики заболеваний полости рта: в стоматологии используются различные материалы, которые могут содержать коллоидные частицы. Коагуляция этих частиц может влиять на свойства материалов, такие как их прочность, устойчивость к износу и биосовместимость. При лечении десен и других тканей полости рта могут использоваться методы, основанные на коагуляции. Например, лазерная коагуляция используется для удаления избыточных тканей или для остановки кровотечения.

Коагуляция в профилактике заболеваний: в некоторых случаях коагуляция может использоваться для создания защитных покрытий на зубах, которые предотвращают развитие кариеса и других заболеваний. Это может

включать использование специальных гелей или растворов, которые образуют защитный слой на поверхности зубов.

Коагуляция в диагностике: в некоторых диагностических процедурах могут использоваться коллоидные растворы, которые коагулируют при наличии определенных патогенов или веществ. Это может помочь в выявлении заболеваний на ранних стадиях.

Коагуляция в имплантологии: при установке зубных имплантатов важно обеспечить хорошую коагуляцию крови для успешного заживления и интеграции имплантата с костной тканью. Это может включать использование специальных препаратов, способствующих коагуляции.

Также в стоматологии известна адгезионная коллоидная взвесь для адгезионной прослойки при пломбировании зубов, которая содержит метакрилаты, ацетон в качестве растворителя, а также равномерно распределенные наночастицы металлов антибактериального действия, при этом в качестве растворителя использована смесь 50/50 ацетона и этанола, где этанол предварительно насыщен наночастицами серебра, оксида железа, алюминия или оксида алюминия размером 20-30 нм с массовой концентрацией 1-3·10%.

Гидрофильные мономеры обеспечивают хемосорбционное взаимодействие адгезива с влагосодержащими примыкающими поверхностями, в результате чего исключается питательная среда жизнедеятельности микроорганизмов.

Гидрофобные мономеры предотвращают набухание прослойки адгезива и сохраняют прочностные и адгезионные свойства технологической прослойки между пломбировочным материалом и дентином, а также эмалью зуба.

Универсальные свойства и характеристики описанного адгезивного материала обеспечивают ему широкое практическое применение в стоматологии.

Основным недостатком используемого ранее адгезионного материала является то, что он не обладает антибактериальными свойствами против микрофлоры зубного налета и характеризуется неудовлетворительной стойкостью крепления пломбы в пролеченной полости зуба.

Коагуляция смесью электролитов

В промышленных условиях коагуляцию проводят смесью электролитов. Коагулирующее действие смеси электролитов часто бывает неаддитивным.

Если смеси электролитов требуется больше, чем одного из них, то наблюдается **антагонизм** электролитов (электролиты мешают друг другу).

Если смесь электролитов эффективнее одного электролита, то такое явление называется **синергизмом** электролитов (один электролит усиливает действие другого) – в смеси их требуется меньше, чем каждого в отдельности. Синергизм электролитов широко используется на практике для коагуляции больших количеств дисперсных систем.

Для характеристики смеси двух электролитов удобно пользоваться графиком порога коагуляции одного электролита g_1 от порога коагуляции другого электролита g_2 . При аддитивном действии электролитов зависимость g_1 – g_2 линейна (кривая 1, рис.4), то есть, если одного электролита берется $g_1/2$, то второго электролита нужно взять в количестве $g_2/2$.

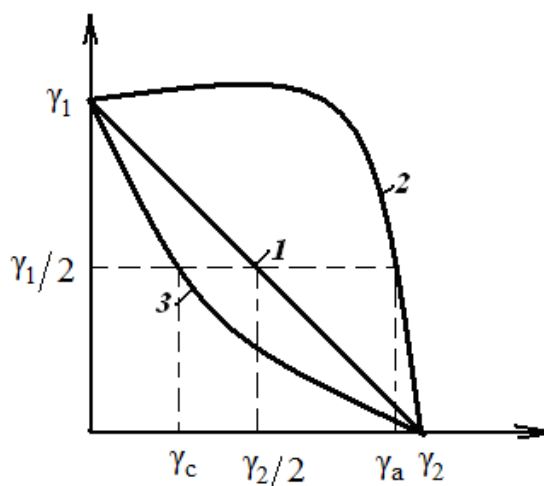


Рис.4. Характеристика коагуляции смесью двух электролитов при их аддитивном (1), антагонистическом (2), и синергетическом (3) действии

Синергизм характеризуется кривой 3 (рис.4), т.е. если первый электролит берется в количестве $g_1/2$, то второй $g_2 < g_1/2$. Антагонизму электролитов отвечает кривая 2 (рис.4). Из рисунка видно, что если для первого электролита нужно взять $g_1/2$, то для второго $g_2 < g_1/2$.

Привыкание коллоидных систем – при медленном введении электролита его требуется больше для коагуляции, чем при быстром введении.

Взаимная коагуляция – это коагуляция, которая наблюдается при смешивании двух коллоидных растворов с противоположным зарядом гранул.

Когда противоположно заряженные золи соединяются почти в равных частях, их заряды нейтрализуются и частично или полностью выпадают в осадок.

Основной причиной взаимной коагуляции является электростатическое притяжение разноименно заряженных коллоидных частиц.

Иногда взаимная коагуляция наблюдается при смешивании одноименно заряженных коллоидных частиц зольей, но отличающихся природой дисперсной фазы и составом ионной атмосферы. В этом случае взаимная коагуляция обусловлена адсорбционным и химическим взаимодействием между частицами.

Явление взаимной коагуляции применяется при очистке питьевых и сточных вод. Например, перед поступлением воды на очистительные фильтры к ней добавляют $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$. В результате гидролиза образуются положительно заряженные золи гидроксидов Al и Fe, которые вызывают быструю коагуляцию отрицательно заряженных микропримесей воды. Полученные хлопья отфильтровывают на фильтрах.