

Стабилизация

Электростатическая
стабилизация

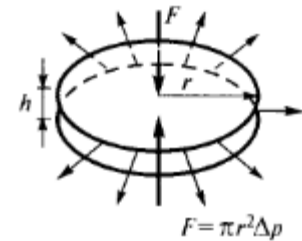
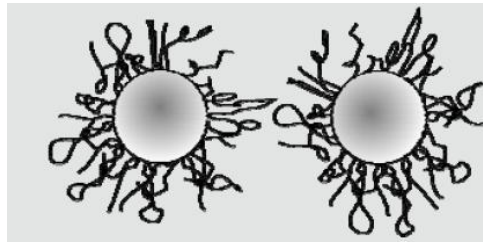
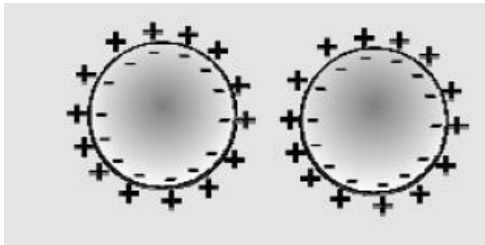
Стерическая
стабилизация

Стабилизация за счет
вязкости среды

Поверхностный
заряд

Адсорбированные
макромолекулы

Скорость вытекания жидкости
у поверхности частицы равна
нулю, скорость вытекания в
центре прослойки максимальна



Возможна стабилизация частицы за счет комбинирования
способов стабилизации

Строение двойного электрического слоя на поверхности частицы

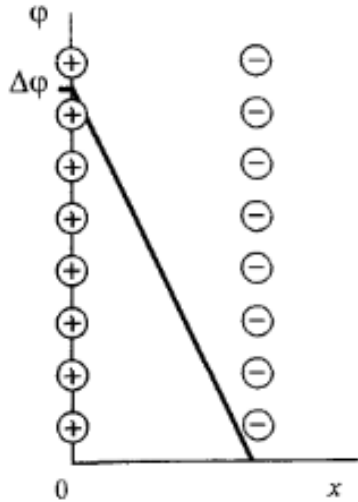


Схема строения двойного электрического слоя по модели Гельмгольца

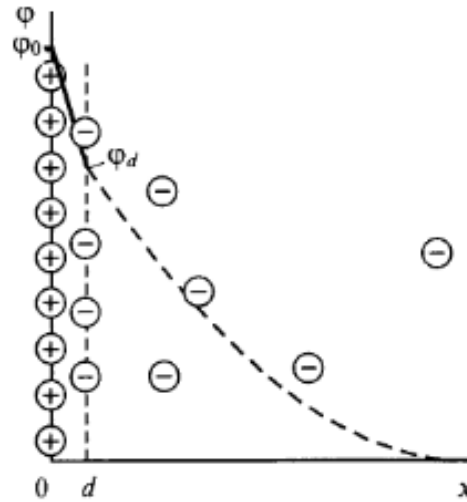
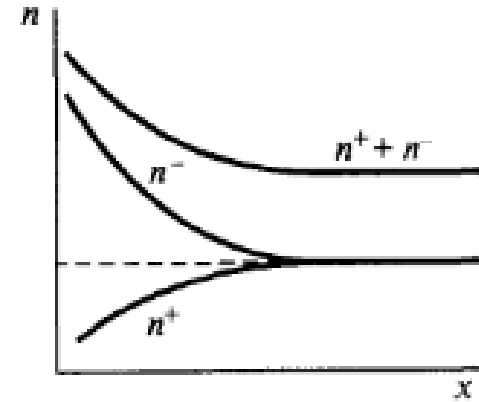


Схема строения двойного электрического слоя по модели Гуи-Чепмена



Изменение концентрации катионов n^+ , противоионов n^- и суммарной концентрации ионов в диффузионной части двойного электрического слоя

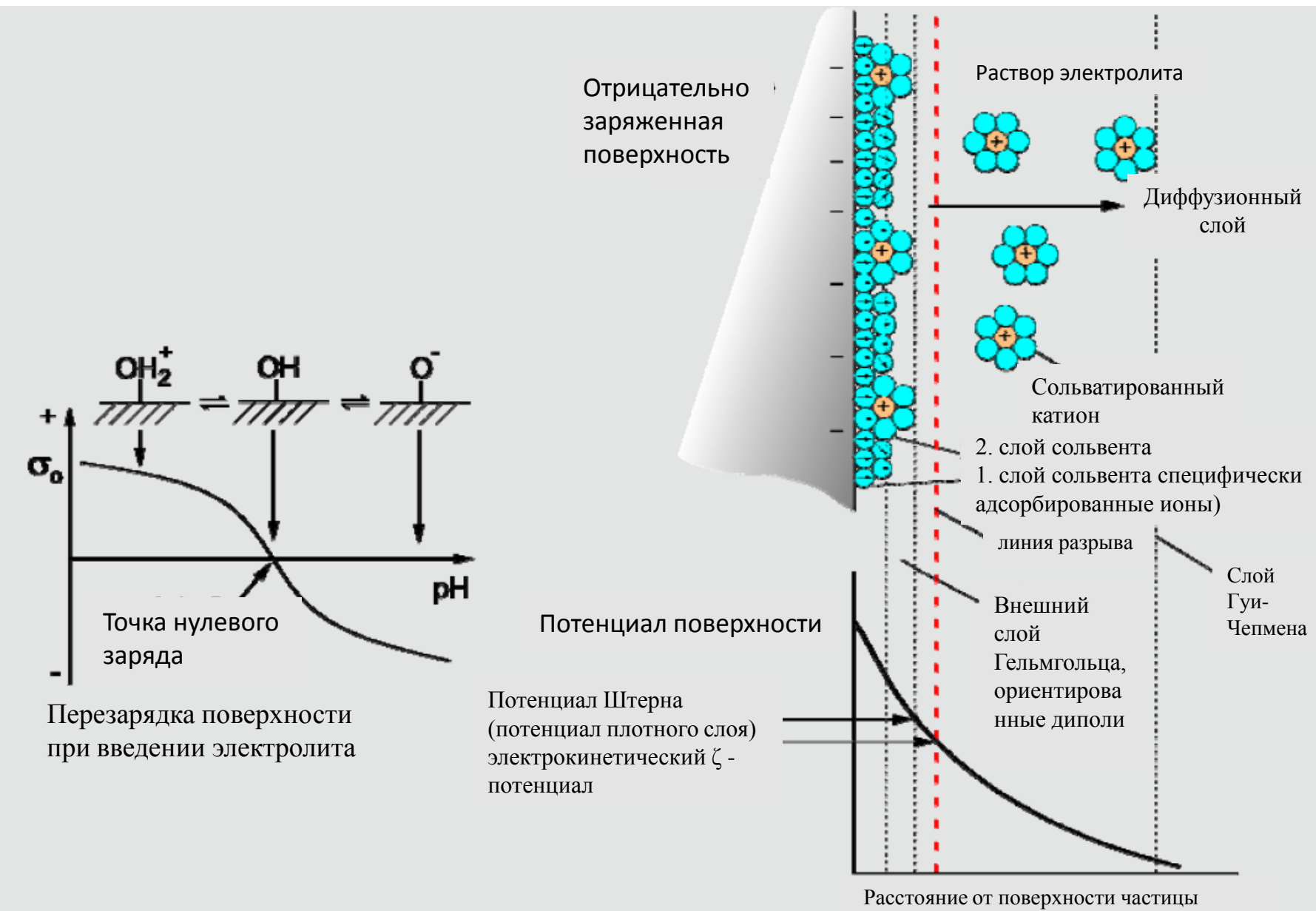
Равновесие в системе где контактируют две поверхности с разными электрическими потенциалами определяется условием равенства электрохимического потенциала

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi N_A$$

При малой концентрации ионов условию равновесия отвечает постоянное значение электрохимического потенциала по всей системе

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i + z_i e \phi N_A = \text{const.}$$

Частный случай двойного электрического слоя для водного раствора



Изменение заряда поверхности и толщины диффузионного слоя в зависимости от концентрации электролита

Определение толщины диффузионного слоя по уравнению Пуассона-Больцмана

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x, y, z)}{kT}\right)$$

Вводя граничные условия для плотного слоя:

$$x = d, \quad \varphi = \varphi_d, \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} (\rho_s + \rho_d) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho_s$$

Заряд плотного слоя

$$\rho_s = \int_d^{\infty} \rho_V(x) dx$$

и для диффузионного слоя:

$$x \rightarrow \infty, \quad \varphi \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0$$

Заряд диффузионного слоя (первый интеграл уравнения Пуассона-Больцмана)

$$\rho_s = \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = -\sqrt{8\epsilon \epsilon_0 k T n_0} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi_d}{2kT}\right)$$

Выражение заряда на единицу поверхности

Второе интегрирование при граничных условиях:

$$\varphi = \varphi_d \quad \text{при} \quad x = d,$$

Дает выражение толщины эффективной ионной атмосферы

$$\frac{1}{\kappa} = \delta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2z^2 e^2 n_0}}$$

Функция потенциала поверхности

Для анализа коллоидных систем важно поведение функции потенциала поверхности на большом удалении от поверхности, где величина потенциала мала по сравнению с $4kT/ze$, т.е. $Ze\phi(x)/(4kT) \ll 1$ и:

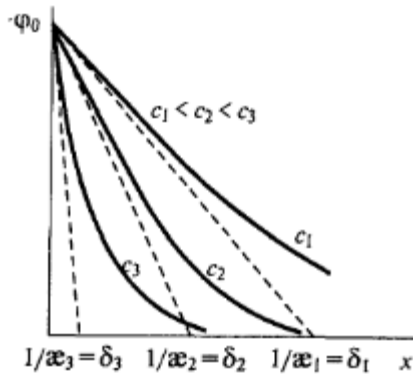
$$\phi(x) \approx \frac{4kT}{ze} \operatorname{th} \left(\frac{ze\phi_0}{4kT} \right) e^{-\kappa x}$$

Слабо заряженная поверхность, когда ϕ_0 мала по сравнению с $4kT/ze$

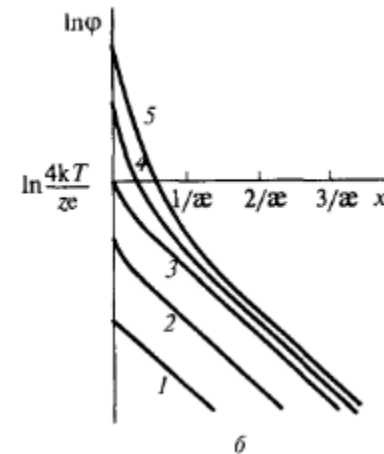
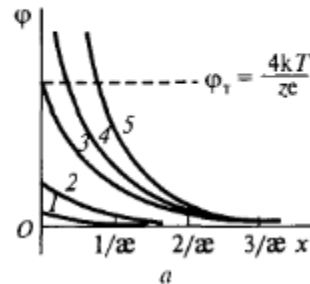
$$\phi(x) \approx \phi_0 e^{-\kappa x}$$

Сильно заряженная поверхность, когда $\phi_0 \gg 4kT/(ze)$

$$\phi(x) \approx \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x}$$

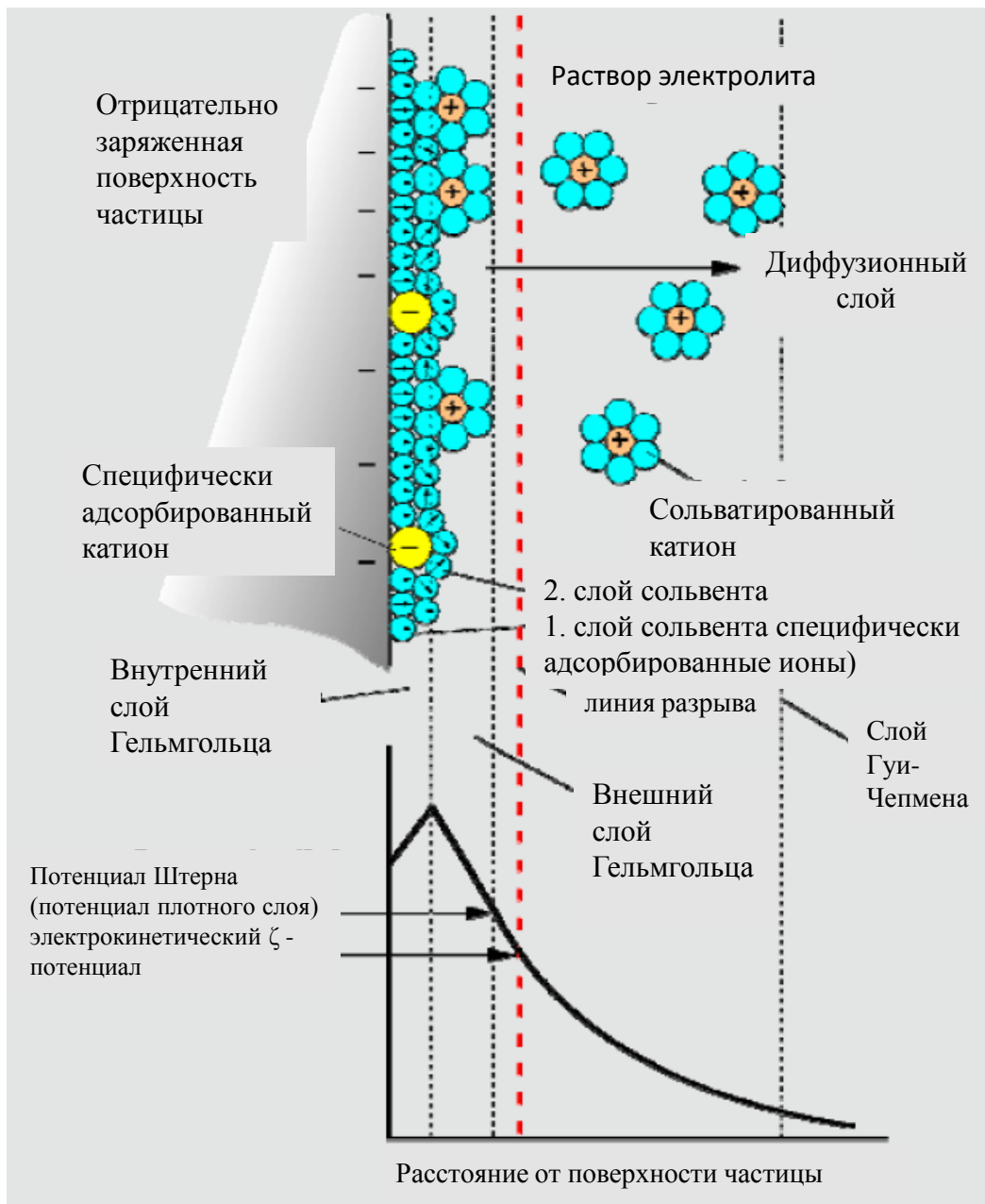


Влияние концентрации электролитов на толщину двойного электрического слоя



Зависимость потенциала поверхности (а) и его логарифма (б) от расстояния от поверхности при различных значениях ϕ_0

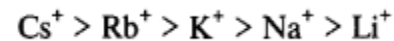
Явление специфической адсорбции на поверхности частицы



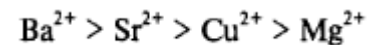
Лиотропные, т.е. способные встраиваться в кристаллическую решетку частицы ионы

Ряд по убыванию степени лиотропности

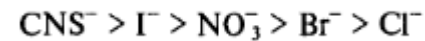
Однозарядные катионы

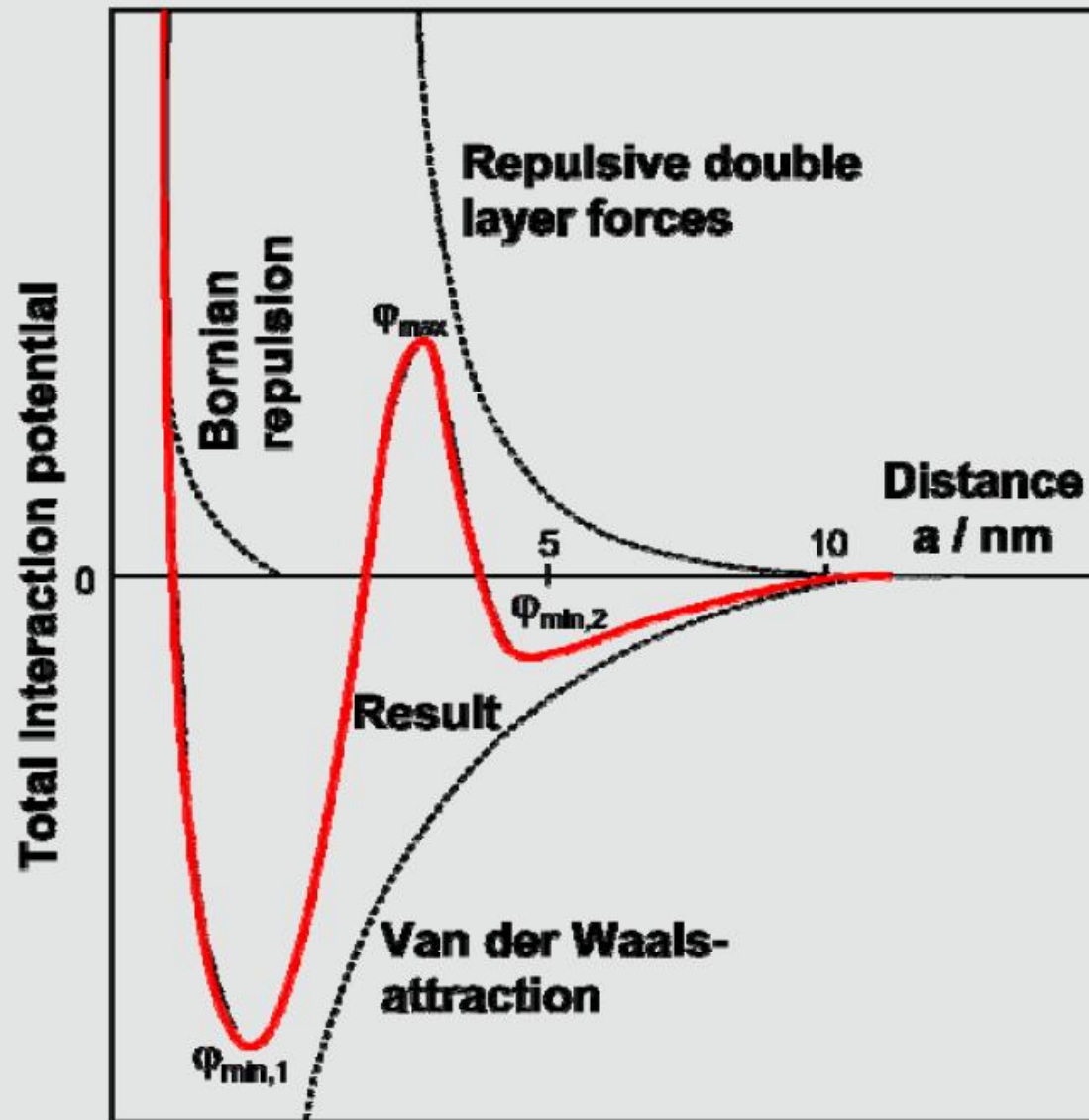


Двухзарядные катионы



Однозарядные анионы





Derjaguin

Landau

Verwey

Overbeek

Theory

Электростатическая составляющая расклинивающего давления

Рассматривается система из двух частиц, поэтому при решении уравнения Пуассона-Больцмана используются другие граничные условия

$$d\varphi/dx = 0 \text{ не при } x \rightarrow \infty, \text{ а при } x = h/2, \text{ где } \varphi(h/2) \neq 0$$

Случай большого расстояния между частицами, потенциал рассматривается как суперпозиция потенциалов обеих частиц

$$\varphi(h/2) = 2\varphi_1(h/2)$$

Таким образом потенциал поверхности равен

$$\varphi(h/2) = \frac{8kT}{ze} \gamma e^{-\alpha h/2},$$

где $\gamma = \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right)$; ze — заряд противоионов

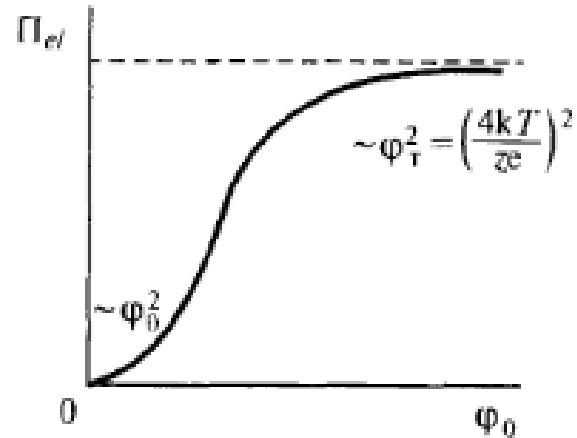
Заряд в центре зазора равен

$$\rho_V(h/2) = -2ze n_0 \text{sh} \left[\frac{ze\varphi(h/2)}{kT} \right] \approx -2 \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi(h/2)}{kT}$$

Произведение потенциала и заряда характеризует плотность электростатической энергии, которая по сути и является электростатической составляющей расклинивающего давления

$$\Pi_{el} \approx -\frac{1}{2} \rho_V(h/2) \varphi(h/2) \approx \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi^2(h/2)}{kT} = 64 n_0 k T \gamma^2 e^{-\alpha h}$$

Зависимость расклинивающего давления от потенциала поверхности



Зависимость электростатической составляющей расклинивающего давления от потенциала поверхности

Пример экранирования заряда

Для слабозаряженной поверхности, когда

$$\Phi_0 < \frac{4kT}{ze} \text{ и } \gamma = \text{th} \left[\frac{ze\Phi_0}{4kT} \right] \approx \frac{ze\Phi_0}{4kT}$$

Выражение для расклинивающего давления принимает вид

$$\Pi_{el} \approx \frac{4z^2 e^2 \Phi_0^2 n_0}{kT} e^{-\alpha h}$$

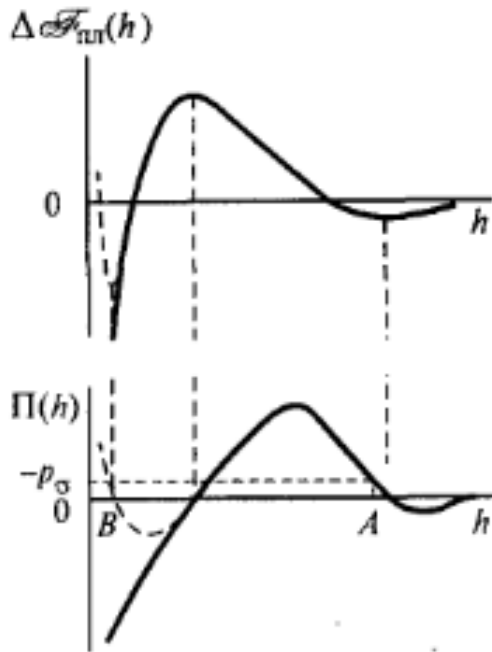
Для сильнозаряженной поверхности когда

$$\Phi_0 > \frac{4kT}{ze} \text{ и } \gamma \approx 1$$

Выражение для расклинивающего давления принимает вид

$$\Pi_{el} \approx 64n_0 k T e^{-\alpha h}$$

Энергия пленки



Зависимость избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от толщины пленки

Интегрирование электростатической составляющей расклинивающего давления позволяет определить энергию пленки при постоянном потенциале

$$\Delta F_{\text{film}(el)} \approx \frac{64n_0 k T \gamma^2}{\epsilon} e^{-\epsilon h}$$

Выражения для расклинивающего давления энергии пленки неэлектростатического характера. (Зависимость от констант Гамакера дисперсионной среды и дисперсной фазы)

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2} = -\frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{12\pi h^2}$$

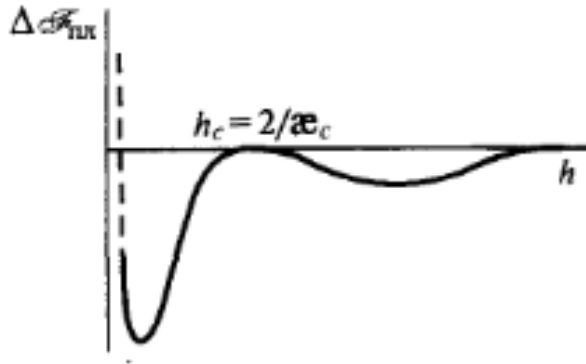
$$\Pi_{\text{mol}} = -\frac{A^*}{6\pi h^3} = -\frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{6\pi h^3}$$

Просуммировав выражения получим общее значение устойчивости пленок

$$\Pi = 64n_0 k T \gamma^2 e^{-\epsilon h} - \frac{A^*}{6\pi h^3},$$

$$\Delta F_{\text{film}} = \frac{64n_0 k T \gamma^2}{\epsilon} e^{-\epsilon h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}.$$

Условия потери устойчивости пленки



Условия полной потери устойчивости при критической концентрации электролита

$$\Delta \mathcal{F}_{(\text{пл})\text{max}} S_{\text{эф}} = 0.$$

Точка максимума барьера лежит на оси абсцисс

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{пл}} = 0 \text{ и } d(\Delta \mathcal{F}_{\text{пл}})/dh = 0$$

Из чего следует что

$$64n_c \gamma^2 k T e^{-\alpha_c h_c} = \frac{A^*}{6\pi h_c^3},$$

$$\frac{64n_c \gamma^2 k T e^{-\alpha_c h_c}}{\alpha_c} = \frac{A^*}{12\pi h_c^2}$$

Общее выражения предельной концентрации электролита

$$n_c = k_1 \frac{(\epsilon \epsilon_0)^3 (k T)^5 \gamma^4}{(A^*)^2 z^6 e^6}$$

Для сильнозаряженной частицы $\gamma \approx 1$, критическая концентрация электролита пропорциональна заряду противоиона в шестой степени

Для слабозаряженной частицы $\gamma \approx z e \phi_0 / 4 k T$
И критическая концентрация равна:

$$n_c = k_2 \frac{(\epsilon \epsilon_0)^3 k T \phi_0^4}{(A^*)^2 z^2 e^2}, \text{ где } k_2 = \frac{k_1}{4^4} \approx 800$$