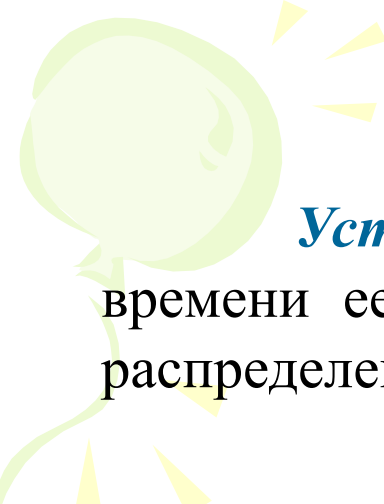


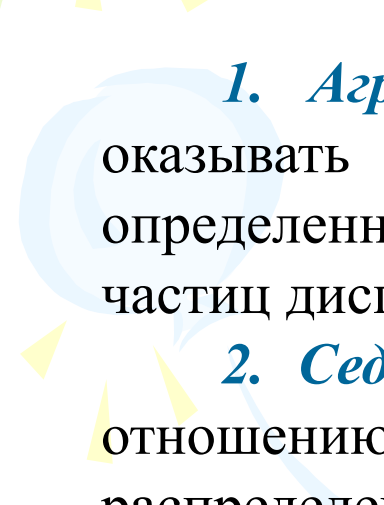
The background features several large, flowing, abstract shapes in shades of light green, light blue, and light purple. Interspersed among these are numerous small, yellow, triangular shapes that resemble sun rays or sparks, scattered across the white background.

# **Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем**



**Устойчивость дисперсной системы** – неизменность во времени ее основных параметров: дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

### **Виды устойчивости (Песков)**



**1. Агрегативная** – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности (способность сохранять размер частиц дисперсной фазы).


**2. Седиментационная** – устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести (способность сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды).

При нарушении агрегативной устойчивости происходит нарушение седиментационной устойчивости.



## Факторы агрегативной устойчивости

- **Электростатический** – наличие ДЭС на поверхности частиц.
- **Адсорбционно - сольватный** – всякая коллоидная частица окружена сольватной оболочкой растворителя, препятствующей сближению частиц.
- **Энтропийный** – стремление частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по объему дисперсионной среды.



***Коагуляция*** – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной устойчивости и последующим разделением фаз.



### ***Стадии коагуляции***

***Скрытая коагуляция*** – невооруженным глазом нельзя наблюдать каких – либо внешних изменений в золе.

***Явная коагуляция*** – о коагуляции можно судить невооруженным глазом: помутнение, выпадение осадка, изменение цвета.

# *Коагуляция зелей электролитами*

Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов.

## *Эмпирические правила электролитной коагуляции*

- Все сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золя.
- **Правило знака заряда:** коагуляцию золя вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.
- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).

**Порог коагуляции** ( $\gamma$ ,  $C_{кр}$ ) – некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}$$

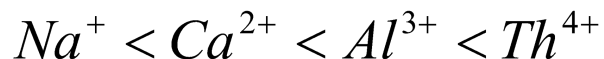
**Коагулирующая способность электролита ( $P$ )** - величина, обратная порогу коагуляции:

$$P = 1/\gamma$$

• **Влияние заряда иона коагулятора (правило Шульце-Гарди):**

коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора:

$$\gamma = \frac{const}{z^n} \quad n = 2 \div 6$$



→ возрастание заряда иона →

→ возрастание коагулирующей способности →

• Коагулирующая способность ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора (лиотропные ряды):



→ возрастание коагулирующей способности →

## Пример решения задания

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов  $ZnCl_2$  и  $NaOH$ . Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

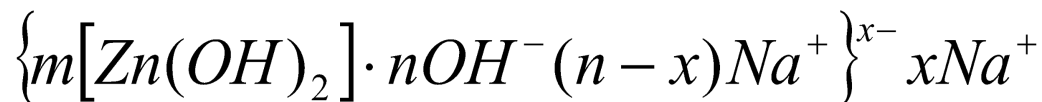
Электролит	$KCl$	$KNO_3$	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$\gamma$ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007

**Решение:** Определим знак заряда частиц золя.

Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, что не соответствует правилу Шульце-Гарди, следовательно, коагуляцию золя вызывают не анионы, а катионы электролитов.

В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ –  $OH^-$ , ПИ –  $Na^+$ .



# Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО (DLVO) 1937 – 1941 гг.

Теория ДЛФО (Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау, Е.Фервей, Дж.Овербек)

рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами



## Задачи теории

1. Объяснить механизм коагуляции.
  2. Теоретически обосновать правило Шульце – Гарди.
  3. Объяснить связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью.
- Суть теории:** между любыми частицами при их

сближении возникает расклинивающее давление

разделяющей жидкой прослойки в результате действия

сил притяжения и отталкивания. Расклинивающее

давление является суммарным параметром,

учитывающим действие как сил притяжения, так и сил

отталкивания.

## Расклинивающее давление

*Расклинивающее давление* ( $\pi$ ) – избыточное давление, возникающее в межфазной прослойке жидкости при достаточном ее утоньшении.

$$\pi(h) = p - p_0$$

где  $p$  – давление в межфазной прослойке;  $p_0$  – гидростатическое давление в окружающей среде,  $h$  – толщина межфазной прослойки.

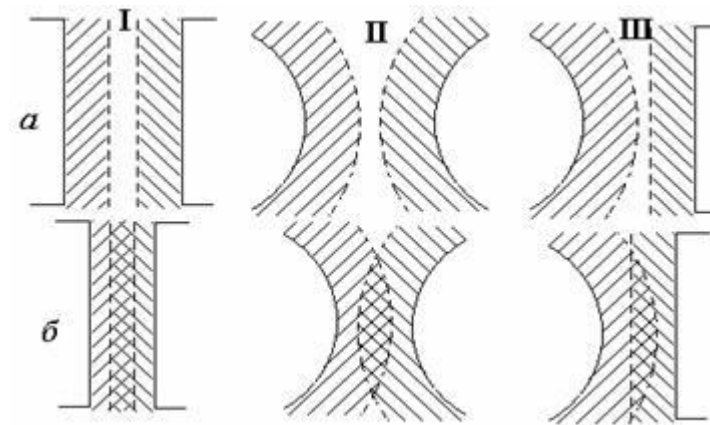
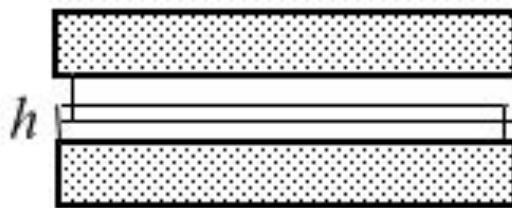
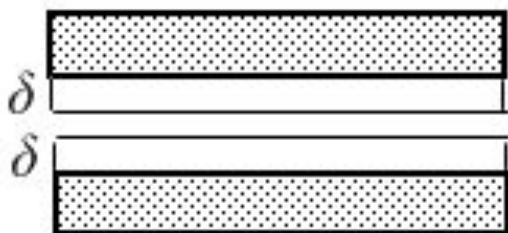
Если  $\pi > 0$ , то преобладают силы отталкивания между частицами (система агрегативно устойчива).

Если  $\pi < 0$ , то преобладают силы притяжения (коагуляция).

**Расклинивающее давление** – работа, совершаемая при изменении толщины межфазной прослойки и приходящаяся на единицу площади поверхности перекрывания поверхностных слоев при условии:

$$h < 2\delta \quad (\delta - \text{толщина поверхностного слоя}).$$

$$\pi(h) = \frac{\delta W_s}{dh}$$



С термодинамической точки зрения расклинивающее давление есть частная производная энергии Гиббса по толщине межфазной прослойки:

$$\pi(h) = - \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, p, \mu}$$

## Составляющие расклинивающего давления

1. Молекулярная составляющая ( $\pi_m$ ) – обусловлена силами притяжения Ван–дер–Вальса, действующими между ядрами мицелл.
2. Электростатическая составляющая ( $\pi_\varepsilon$ ) – возникает при перекрывании ДЭС мицелл, обусловлена электростатическими силами отталкивания.
3. Адсорбционная составляющая ( $\pi_{адс}$ ) – возникает при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев (адсорбция длинноцепочечных ПАВ, молекул ВМС)
4. Структурная составляющая ( $\pi_{стр}$ ) – обусловлена существованием особых слоев жидкости вблизи поверхности твердого тела (например, молекулы воды образуют упругие слои, которые препятствуют сближению частиц).

$$\pi = \pi_m + \pi_\varepsilon + \pi_{адс} + \pi_{стр}$$

$\pi_{адс}$  и  $\pi_{стр}$  носят название **адсорбционно-структурного барьера**, который имеет большое значение для устойчивости лиофильных систем, эти составляющие в теории ДЛФО не рассматриваются.

Для лиофобных систем:

$$\pi = \pi_m + \pi_\varepsilon$$

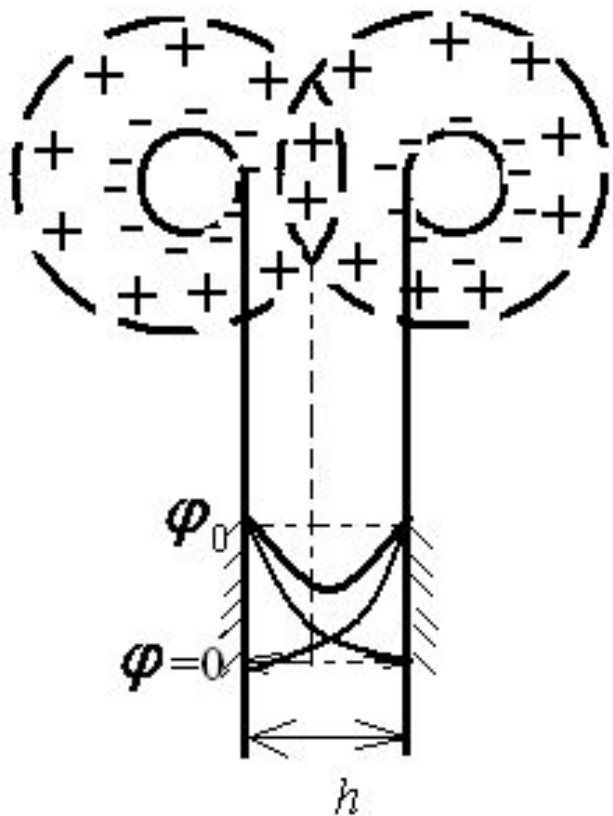
# Расчет энергии электростатического отталкивания

Рассчитаем энергию отталкивания, возникающую при перекрытии ДЭС двух сближающихся мицелл:

$$dU_{отт} = \pi_{\varepsilon} dh$$

Когда ДЭС перекрылись (сблизились на расстояние  $h$ ), нет такого места, где бы значение потенциала было бы равно нулю (результатирующая кривая).

При перекрытии ДЭС возникает избыточная концентрация ПИ, происходит отталкивание между сближающимися частицами.



$$U_{отт} = \int_h^{\infty} \pi_{\varepsilon} dh \quad \pi_{\varepsilon} = \int_{2\varphi}^0 \rho_V d\varphi$$

Для слабозаряженных зольей ( $\varphi_0 < 25$  мВ) энергия электростатического отталкивания рассчитывается:

$$U_{отт} = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_0^2 \cdot e^{-\kappa \cdot h}$$

Для сильнозаряженных зольей ( $\varphi_0 > 100$  мВ):  $U_{отт} = \frac{64RTC_0}{\kappa} \cdot e^{-\kappa \cdot h}$

В общем случае:

$$U_{отт} = B \cdot e^{-\kappa \cdot h}$$

Энергия отталкивания частиц уменьшается с увеличением расстояния  $h$  между ними по экспоненте.

$$\kappa = \frac{1}{\delta} = zF \sqrt{\frac{2C_0}{\varepsilon\varepsilon_0RT}}, \text{ то } U_{отт} = f(e^{-C_0, z})$$

При увеличении концентрации и заряда электролита и энергия отталкивания уменьшается.

# Расчет энергии притяжения


$$dU_{\text{прит}} = \pi_m dh$$

Притяжение между частицами обусловлено силами Ван-дер-Ваальса, включающие три составляющие: ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия.

Ориентационное и индукционное взаимодействия являются короткодействующими и составляют 5 – 50% от общей энергии молекулярного притяжения. Из сил Ван-дер-Ваальса наиболее универсальным является дисперсионное взаимодействие.

## *Дисперсионное взаимодействие:*

- является всеобщим (действует всегда, составляет примерно 50% в случае полярных молекул и 100% в случае неполярных);
- аддитивным;
- слабоэкранируемым (взаимодействие двух молекул друг с другом не зависит от присутствия других молекул).



Согласно теории ДЛФО, энергия притяжения с расстоянием рассчитывается по уравнению:

$$U_{\text{прит}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$$

где:  $A^*$  – *постоянная Гамакера* (учитывает природу частиц и диэлектрическую проницаемость среды, вычисляется из квантово-статистических расчетов, выражается в единицах энергии и имеет значение порядка  $10^{-19}$  Дж.



## Потенциальные кривые взаимодействия частиц

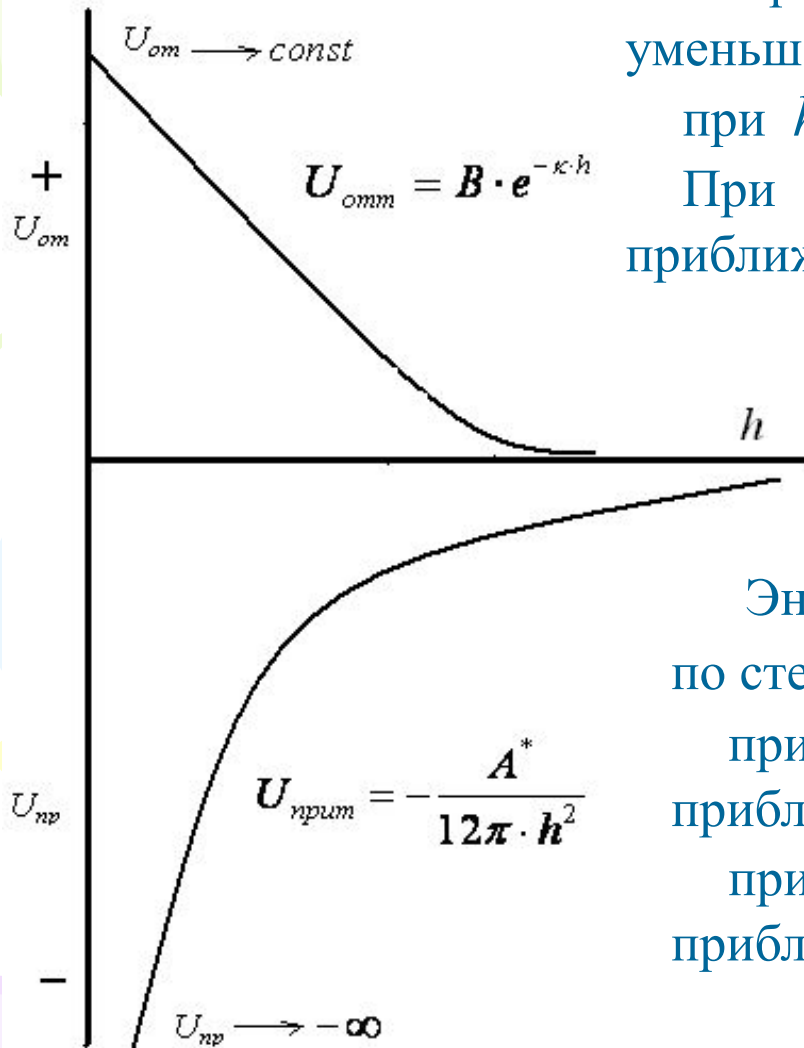
$$U(h) = U_{\text{прит}} + U_{\text{отт}}$$

$$U(h) = Be^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы характеризуют с помощью **потенциальных кривых** – зависимостей энергий взаимодействия между частицами от расстояния.

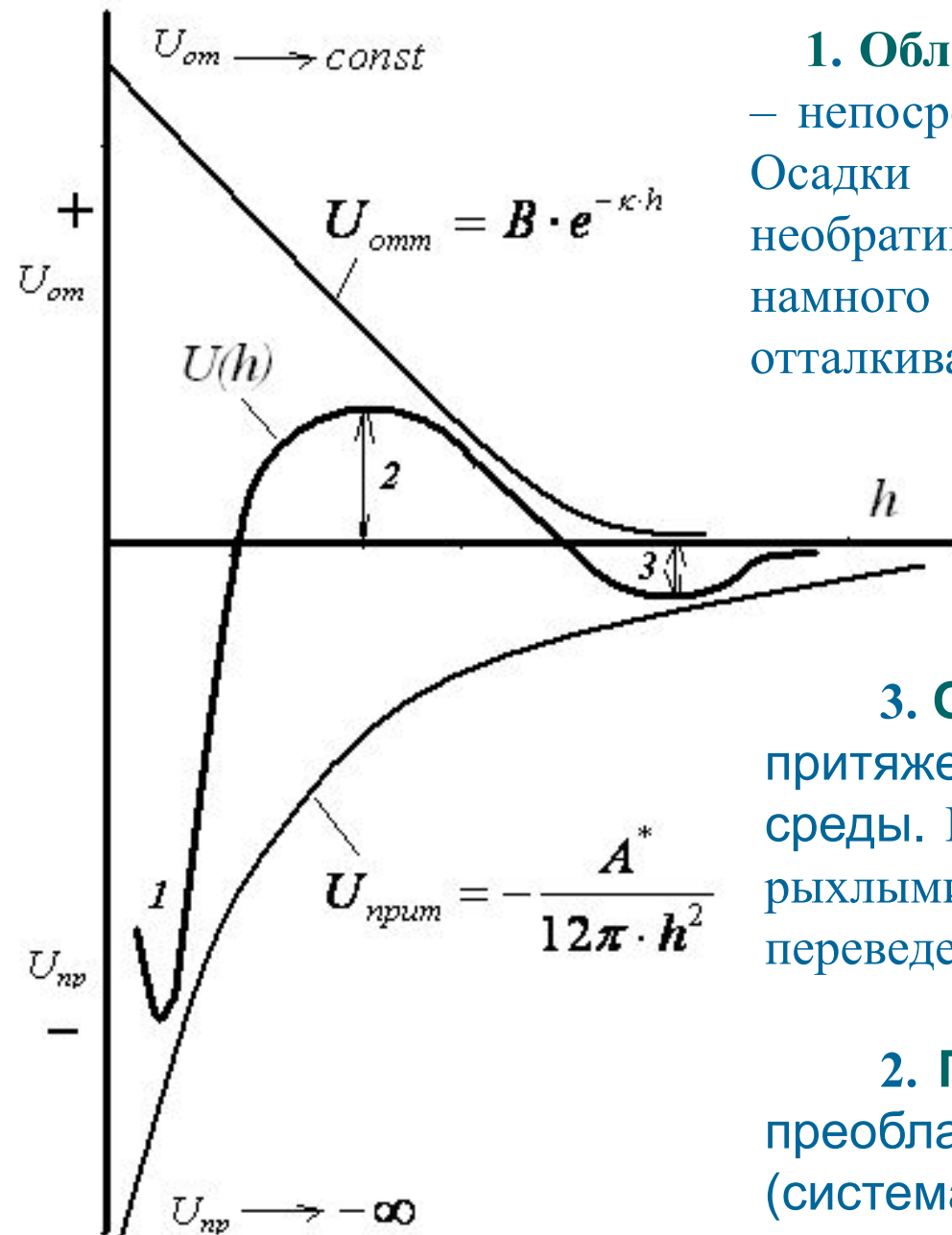
Устойчивость или коагуляция золь зависят от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц  $U(h)$ .

Энергия отталкивания с расстоянием уменьшается по экспоненте  $U_{om} = f(e^{-h})$ :  
 при  $h \rightarrow 0$ ,  $e^{-h} \rightarrow const$ ;  
 При  $h \rightarrow \infty$ , экспонента асимптотически приближается к оси абсцисс.



Энергия притяжения убывает с расстоянием по степенному закону  $U_{np} = f(h^{-2})$ :  
 при  $h \rightarrow 0$ , степенная функция асимптотически приближается к оси ординат;  
 при  $h \rightarrow \infty$  степенная функция асимптотически приближается к оси абсцисс.

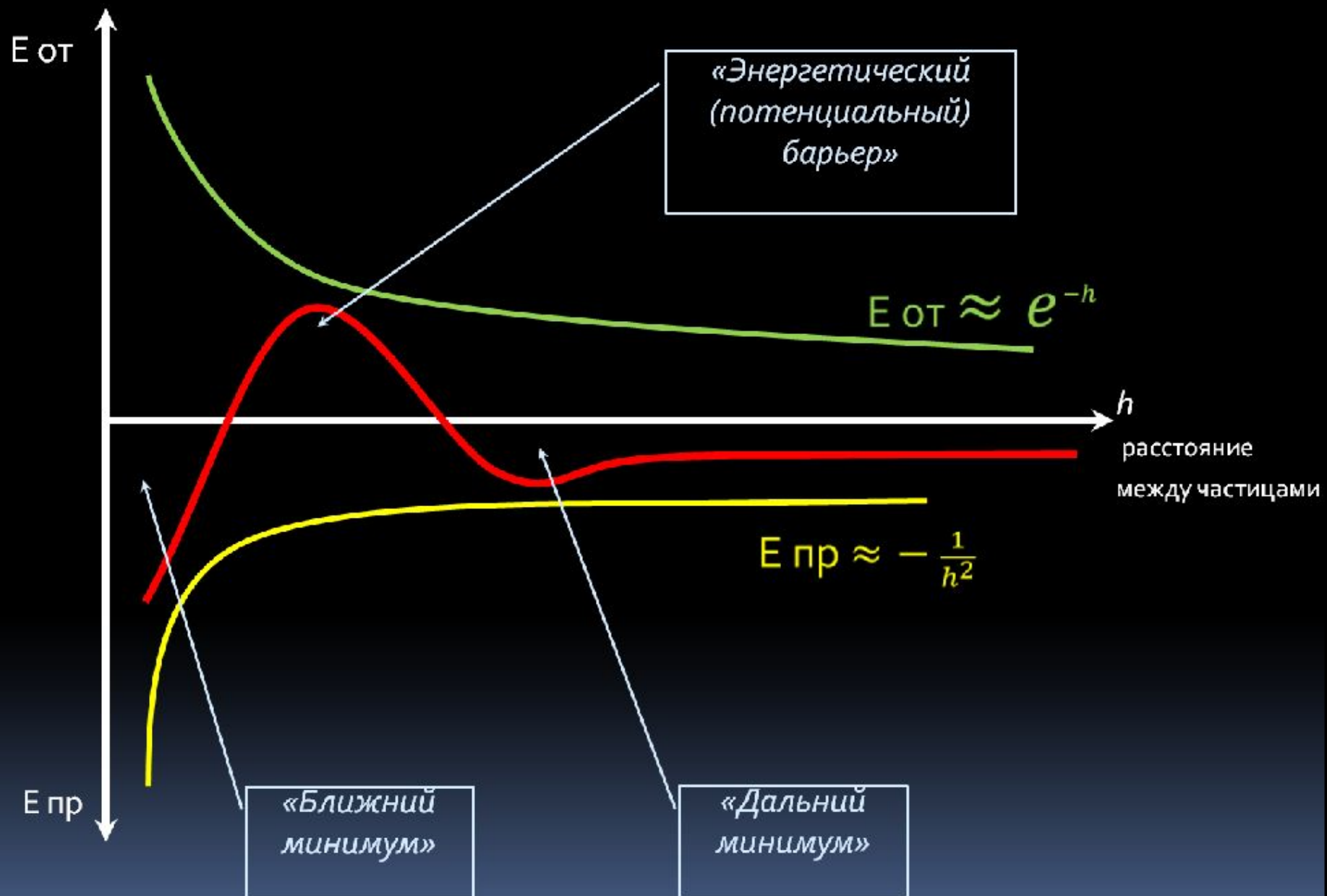
В результате на малых и больших расстояниях ( $h > 200$  нм) преобладает энергия притяжения (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция), а на средних расстояниях – энергия электростатического отталкивания.



**1. Область первичного минимума** – непосредственное слипание частиц. Осадки получаются плотными и необратимыми (энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания).

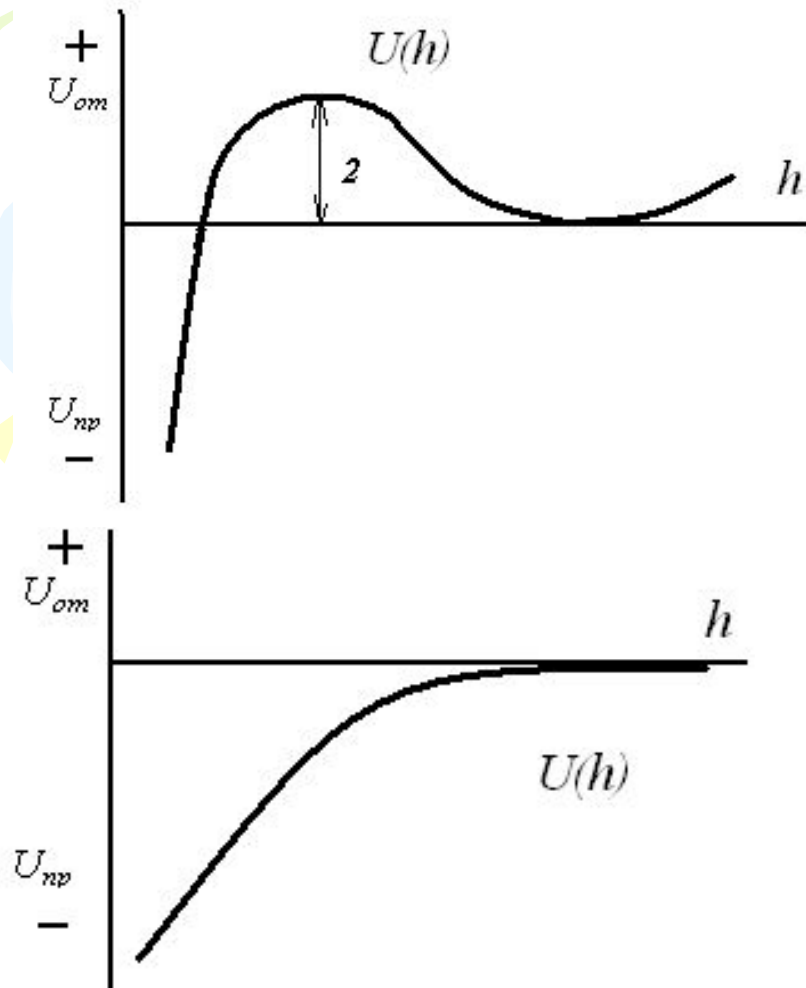
**3. Область вторичного минимума** – притяжение частиц через прослойку среды. Идет коагуляция, осадки получаются рыхлыми и обратимыми и могут быть переведены в золь в результате пептизации.

**2. Потенциальный барьер** – область с преобладанием сил отталкивания (система агрегативно устойчива).



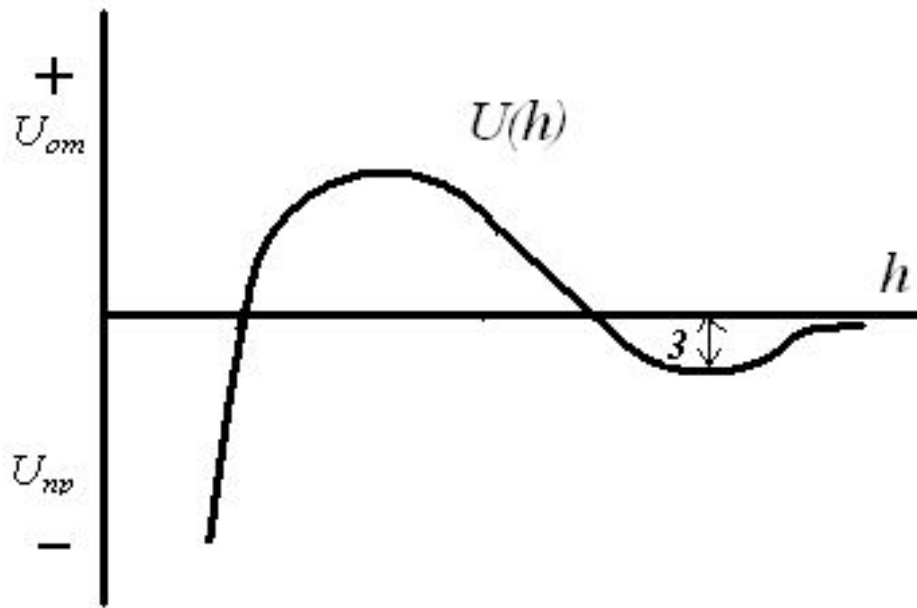
## Формы результирующих кривых

Для ответа на вопрос: устойчива ли система, оценивается высота второго потенциального барьера и глубина вторичного минимума и сравнивается с энергией броуновского движения  $kT$ .



1. Если высота потенциального барьера  $\gg kT$ , а глубина вторичного минимума  $\ll kT$ , то система агрегативно устойчивая, преобладают силы отталкивания.

2. Если высота потенциального барьера  $\ll kT$ , и глубина вторичного минимума  $\ll kT$ , то на всех расстояниях преобладают силы притяжения, идет коагуляция (осадки плотные).



3. Если глубина вторичного минимума  $\gg kT$ , то не зависимо от высоты потенциального барьера возникает дальнейшее взаимодействие, (частицы сближаются на расстояние  $h$  и совершают дальнейшее броуновское движение как единое целое).

# Концентрационная коагуляция

*Концентрационная коагуляция* характерна для сильно заряженных золь ( $\varphi_0 > 100$  мВ) при добавлении индифферентного электролита (золь гидроксида железа, полученного гидролизом хлорида железа).

Индифферентные электролиты сжимают диффузную часть ДЭС, снижают  $\zeta$ , но не изменяют  $\varphi_0$ .

Критерии коагуляции:

$$1) \quad U(h) = 0; \quad \frac{64RTC_{0_{кр}}}{\kappa_{кр}} e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} = \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2} \quad (1)$$

$$2) \quad \frac{dU(h)}{dh} = 0; \quad -\frac{\kappa_{кр} 64RTC_{0_{кр}}}{\kappa_{кр}} e^{-\kappa_{кр}h_{кр}} = -\frac{2A^*}{12\pi h_{кр}^3} \quad (2)$$

Разделим уравнение (2) на уравнение (1), получим:

$$\kappa_{кр} = \frac{2}{h_{кр}} \quad \text{или} \quad h_{кр} = \frac{2}{\kappa_{кр}} \quad (3)$$

Подставим уравнение (3) в уравнение (1):

$$\frac{64RTC_{0_{кр}}}{\kappa_{кр}} e^{-\kappa_{кр} \frac{2}{\kappa_{кр}}} = \frac{A^*}{12\pi \left(2/\kappa_{кр}\right)^2} = \frac{\kappa_{кр}^2 A^*}{12\pi \cdot 4}$$

Перенесем  $\kappa_{кр}$  из левой части уравнения направо, получим:

$$64RTC_{0_{кр}} e^{-2} = \frac{\kappa_{кр}^3 A^*}{48\pi}$$

Подставим вместо  $\kappa_{кр}$  его значение из теории Гуи-Чепмена:

$$\kappa_{кр} = zF \sqrt{\frac{2C_{0_{кр}}}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}$$

Получим:

$$64RTC_{0_{кр}} e^{-2} = \frac{z^3 F^3 \left(2C_{0_{кр}} / \varepsilon\varepsilon_0 RT\right)^{\frac{3}{2}} \cdot A^*}{48\pi}$$

Перенесем все константы налево, а  $C_{0_{кр}}$  направо, получим:

$$\frac{64RT \cdot e^{-2} (\varepsilon\varepsilon_0 RT)^{\frac{3}{2}} \cdot 48\pi}{F^3 \cdot 2^{\frac{3}{2}} \cdot A^*} = \frac{z^3 \cdot C_{0_{кр}}^{\frac{3}{2}}}{C_{0_{кр}}} = z^3 \cdot C_{0_{кр}}^{\frac{1}{2}}$$



В правой части уравнения константы, тогда запишем:

$$const = z^3 C_{0\text{кр}}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Возведем уравнение (4) в квадрат, получим:

$$const = z^6 C_{0\text{кр}}$$

$$C_{0\text{кр}}(\gamma) = \frac{const}{z^6}$$

Закон шестой степени Дерягина

Пороги коагуляции соотносятся:

$$\gamma_I : \gamma_2 : \gamma_{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 729 : 11 : 1$$

Коагулирующая способность ионов электролитов соотносится:

$$P_I : P_2 : P_{III} = \frac{1}{1} : \frac{1}{0,0156} : \frac{1}{0,00137} = 1 : 64 : 729$$

Электрокинетический потенциал не входит в комплекс величин, определяющих устойчивость системы.

# Нейтрализационная коагуляция

*Нейтрализационная коагуляция* характерна для слабо заряженных золь ( $\varphi_0 < 25$  мВ) при добавлении неиндифферентного электролита (золь иодида серебра).

Неиндифферентные электролиты частично нейтрализуют  $\varphi_0$ , что приводит к уменьшению не только  $\zeta$  и  $\varphi_d$ , но и к уменьшению  $\varphi_0$ , а также к сжатию ДЭС.

Критерии коагуляции:

$$1) \quad U(h) = 0 \quad 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa_{кр} \varphi_0^2 e^{-\kappa_{кр} h_{кр}} = \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2} \quad (1)$$

$$2) \quad \frac{dU(h)}{dh} = 0; \quad -2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa_{кр}^2 \varphi_0^2 e^{-\kappa_{кр} h_{кр}} = -\frac{2A^*}{12\pi h_{кр}^3} \quad (2)$$

Разделим уравнение (2) на уравнение (1), получим:

$$\kappa_{кр} = \frac{2}{h_{кр}} \quad \text{или} \quad h_{кр} = \frac{2}{\kappa_{кр}} \quad (3)$$

Подставим уравнение (3) в уравнение (1):

$$2\varepsilon\varepsilon_0\kappa_{кр}\varphi_{0кр}^2 e^{-\kappa_{кр}\frac{2}{\kappa_{кр}}} = \frac{A^*}{12\pi\left(2/\kappa_{кр}\right)^2} = \frac{\kappa_{кр}^2 A^*}{12\pi \cdot 4} \quad (4)$$

Перенесем  $\kappa_{кр}$  и  $\varphi_{0кр}^2$  из левой части уравнения направо, получим:

$$\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 e^{-2} 48\pi}{A^*} = \frac{\kappa_{кр}}{\varphi_{0кр}^2} = const \quad (5)$$

Или можно  
записать:

$$\frac{\varphi_{0кр}^2}{\kappa_{кр}} = const$$

критерий Эйлера - Корфа

При малых потенциалах коагуляция наступает при определенном соотношении между электрическим потенциалом поверхности частицы и толщиной диффузной части ДЭС. Это условие устойчивости было эмпирически установлено Эйлерсом и Корфом в 1940 г, а затем теоретически обосновано Дерягиным.

Подставим в уравнение (5) вместо  $\kappa_{кр}$  его значение из теории Гуи-Чепмена:

$$\kappa_{кр} = zF \sqrt{\frac{2C_{0кр}}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}$$

Получим:

$$\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 e^{-2} 48\pi}{A^*} = \frac{zF \sqrt{2C_{0кр}}}{\varphi_{0кр}^2 \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}$$

Перенесем все константы  
налево, получим:

$$\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 e^{-2} \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \cdot 48\pi}{F \sqrt{2} \cdot A^*} = \frac{z \sqrt{C_{0кр}}}{\varphi_{0кр}^2}$$

В правой части  
уравнения - константы:

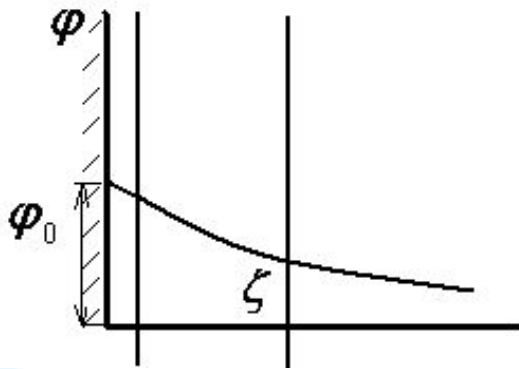
$$const = \frac{z \sqrt{C_{0кр}}}{\varphi_{0кр}^2} \quad (6)$$

Возведем уравнение (6)  
в квадрат, получим:

$$const = \frac{z^2 C_{0кр}}{\varphi_{0кр}^4}$$

$$C_{0_{кр}} = \frac{const}{z^2} \cdot \varphi_{0_{кр}}^4$$

В случае слабозаряженных золь значение  $\varphi_0$  по величине близко к значению  $\zeta$ . Тогда:



$$C_{0_{кр}}(\gamma) = \frac{const}{z^2} \cdot \zeta^4$$

В случае нейтрализационной коагуляции значение порога коагуляции обратно пропорционально заряду иона-коагулятора во второй степени. В данном случае порог коагуляции зависит от величины электрокинетического потенциала.

В реальных системах одновременно могут идти оба механизма коагуляции, поэтому зависимость  $\gamma$  от  $z$  может быть промежуточной.

Такие расхождения также могут быть вызваны особыми явлениями при коагуляции.

A decorative graphic in the top-left corner of the slide features a stylized sun with a green face and yellow rays, and several colorful balloons (green, blue, purple) with yellow streamers.

## Значение теории ДЛФО

1. Теория 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.

2. Теория ДЛФО теоретически обосновала правило Шульце – Гарди, связала значение порога коагуляции электролита с величиной заряда иона - коагулятора.

3. Теория ДЛФО объяснила связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью.

# Скорость коагуляции

**Скорость коагуляции  $v$  - это изменение концентрации коллоидных частиц в единицу времени при постоянном объеме системы.**

$$v = -\left(\frac{dv}{d\tau}\right)$$

Степень коагуляции  $\alpha$ :  
где  $v$  - концентрация частиц;

$\tau$  - время.

$$\alpha = \frac{Z_{эф}}{Z}$$

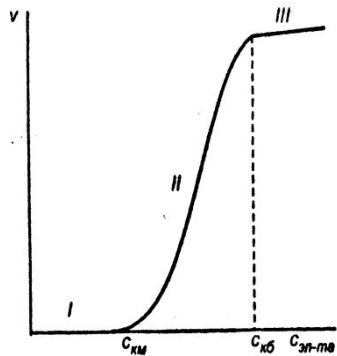
где  $Z$  - общее число столкновений частиц в единицу времени;  $Z_{эф}$  - число эффективных столкновений (т.е. столкновений, приводящих к коагуляции) в единицу времени.

Если  $\alpha = 0$ , коагуляция не происходит, коллоидный раствор агрегативно устойчив.

Если  $\alpha = 1$ , происходит быстрая коагуляция, т.е. каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

Если  $0 < \alpha < 1$ , наблюдается медленная коагуляция, т.е. только некоторые столкновения частиц приводят к их слипанию.

# Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита



Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Следовательно, кинетическая энергия  $kT \ll \Delta U_k$ , ( $k$  – постоянная Больцмана) – лиофобный золь агрегативно устойчив.

II. 
$$v = -\left(\frac{dv}{d\tau}\right) > 0; \quad 0 < \alpha < 1; \quad kT \leq \Delta U_k$$

, т.е. потенциальный барьер коагуляции больше, но соизмерим с кинетической энергией коллоидных частиц, причем с увеличением концентрации электролита – коагулянта он уменьшается, а скорость коагуляции возрастает.  $c_{км}$  – порог медленной коагуляции,  $c_{кб}$  – порог быстрой коагуляции. Этот участок кривой выражает зависимость:

На этом участке происходит медленная коагуляция.

III.



# Теория быстрой коагуляции

Работа Н. Маляхова в 1966 г. монодисперсной, радиус частиц  $r$ .

2.  $\frac{Z_{\text{эф}}}{Z} = 1$ , т.е. все столкновения являются эффективными.

3. Рассматриваются только столкновения первичных частиц.

4. Кинетика коагуляции подобна кинетике бимолекулярной реакции:

$$-\left(\frac{dv}{d\tau}\right) = k \cdot v^2$$

где  $k$  – константа скорости коагуляции.

Проинтегрируем это уравнение, разделив переменные;  
где  $v_0$  – концентрация частиц золя в начальный момент времени;

$vt$  – концентрация частиц золя в момент времени  $t$ .

Для характеристики быстрой коагуляции используется *период коагуляции* (период половинной коагуляции)  $\theta$ .

**Период коагуляции ( $\theta$ ) – это время, через которое концентрация коллоидных частиц уменьшается в два раза.**

$$v_{\tau} = \frac{v_0}{2} \tau = \theta \quad \theta = \frac{1}{k \cdot v_0}$$

При

Согласно теории быстрой коагуляции, константа коагуляции зависит от коэффициента диффузии и может быть вычислена по уравнению

$$k = 16\pi Dr$$

Если подставить в это уравнение величину коэффициента диффузии, получим:

$$k = \frac{8RT}{3N_A \cdot \eta}$$

Таким образом, зная вязкость дисперсионной среды и температуру, можно вычислить константу скорости быстрой коагуляции. Теория Смолуховского неоднократно проверялась экспериментально и получила блестящее подтверждение, несмотря на сделанные автором допущения.

## Теория медленной коагуляции

существования энергетического барьера. Простое введение величины степени коагуляции  $\alpha$  в формулы теории Смолуховского не привело к согласию теории с опытом. Более совершенную теорию медленной коагуляции разработал Н.Фукс. Он ввел в кинетическое уравнение коагуляции множитель, учитывающий энергетический барьер коагуляции  $\Delta U_k$  к:

$$k_{KM} = k_{KB} \cdot P \cdot e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}}$$

где  $k_{KM}$  – константа скорости медленной коагуляции;

$k_{KB}$  – константа скорости быстрой коагуляции;

$P$  – стерический фактор;

$\Delta U_k$  – потенциальный барьер коагуляции;

$k$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, для расчета константы скорости медленной коагуляции необходимо знать потенциальный барьер коагуляции, величина которого зависит прежде всего от  $\zeta$ -потенциала.

**Фактор устойчивости**, или коэффициент замедления  $W$ , показывает, во сколько раз константа скорости медленной коагуляции меньше константы скорости быстрой коагуляции.

$$W = \frac{k_{KB}}{k_{KM}} = \frac{1}{P \cdot e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}}}$$

Он обусловлен наличием ДЭС и  $\xi$ - потенциала на поверхности частиц дисперсной фазы.

## **Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости**

Он обусловлен снижением поверхностного натяжения в результате взаимодействия дисперсионной среды с частицей дисперсной фазы. Этот фактор играет заметную роль, когда в качестве стабилизаторов используются коллоидные ПАВ.

## **Структурно – механический фактор устойчивости.**

Он обусловлен тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует времени и затраты энергии. Этот фактор устойчивости реализуется в тех случаях, когда в качестве стабилизаторов используются высокомолекулярные соединения (ВМС).

## **Энтропийный фактор устойчивости.**

Коагуляция приводит к уменьшению числа частиц в системе, следовательно, к уменьшению энтропии ( $\Delta S < 0$ ), а это приводит к увеличению свободной энергии системы  $\Delta G > 0$ . Поэтому система самопроизвольно стремится оттолкнуть частицы друг от друга и равномерно (хаотично) распределить по объему системы. Этим обусловлен энтропийный фактор устойчивости. Однако число частиц в коллоидном растворе по сравнению с истинным раствором такой же массовой концентрации гораздо меньше, поэтому роль энтропийного фактора невелика. Но если частицы стабилизированы веществами, обладающими длинными гибкими цепями (ВМС) и потому имеющими много конформаций, то при сближении таких частиц их защитные слои вступают во взаимодействие. Это взаимодействие непременно приводит к уменьшению числа возможных конформаций, а значит – к уменьшению энтропии. Поэтому система стремится оттолкнуть частицы друг от друга.

## **Гидродинамический фактор устойчивости.**

Близко к поверхности частицы дисперсионной среды



## 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.

Одним из вариантов коагуляции является *процесс структурообразования*.

*Структурообразование* - вариант коагуляции, протекающий при больших концентрациях дисперсной фазы с потерей системой агрегативной устойчивости.

При этом система приобретает новые структурно – механические (реологические) свойства, определяющие практическое использование материала.

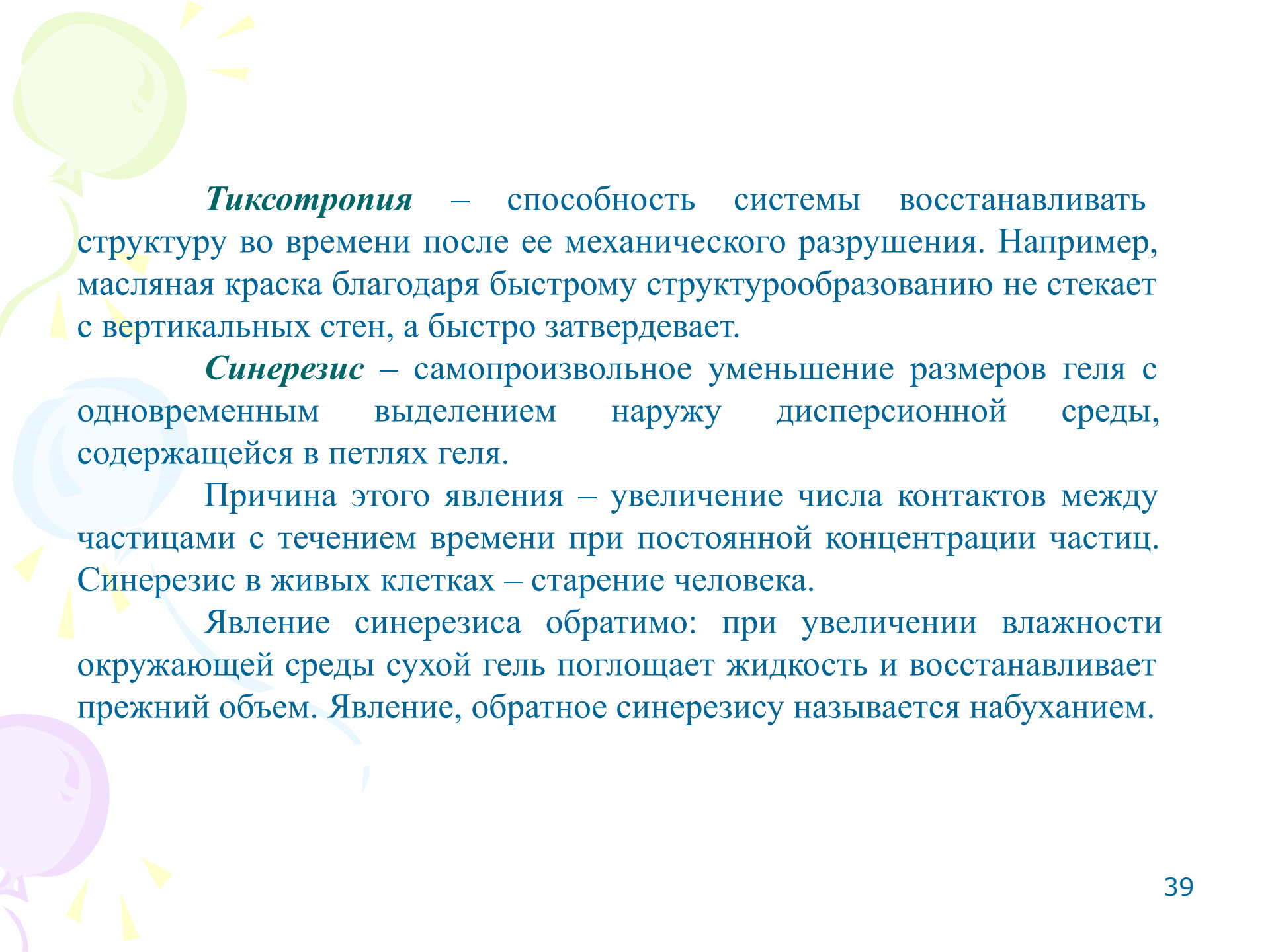
К структурно – механическим свойствам ДС относятся: закономерности структурообразования, вязкость, упругость, пластичность и т.д.

### *Классификация ДС по структурно – механическим свойствам (типы структур)*

*Коагуляционные структуры* образуются за счет сцепления между частицами под действием сил В–д–В через прослойку дисперсионной среды (вторичный минимум потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы).

Системы с такой структурой обладают вязкостью и пластичностью, а при внешнем воздействии способны восстанавливаться во времени.

К специфическим свойствам коагуляционных структур относятся: тиксотропия и синерезис.

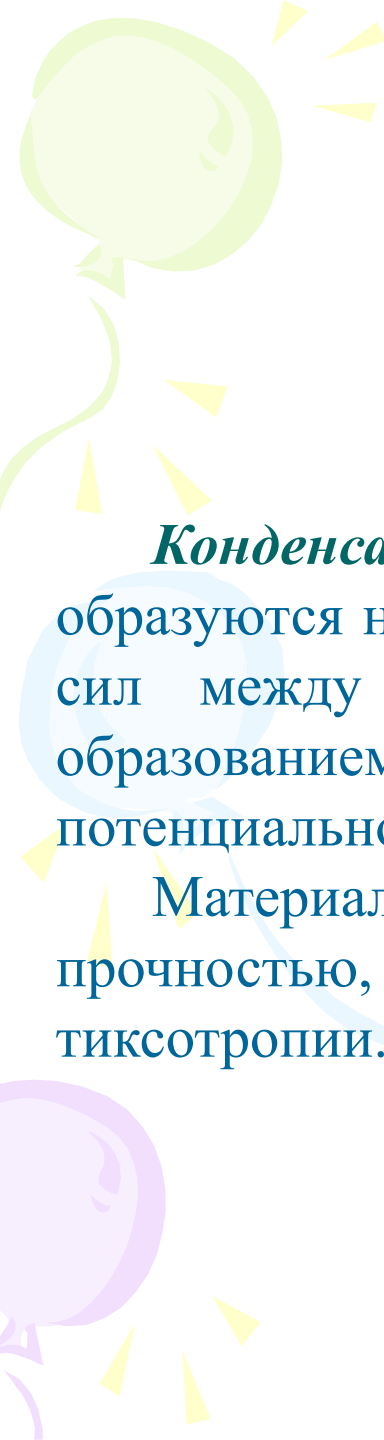


***Тиксотропия*** – способность системы восстанавливать структуру во времени после ее механического разрушения. Например, масляная краска благодаря быстрому структурообразованию не стекает с вертикальных стен, а быстро затвердевает.

***Синерезис*** – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением наружу дисперсионной среды, содержащейся в петлях геля.

Причина этого явления – увеличение числа контактов между частицами с течением времени при постоянной концентрации частиц. Синерезис в живых клетках – старение человека.

Явление синерезиса обратимо: при увеличении влажности окружающей среды сухой гель поглощает жидкость и восстанавливает прежний объем. Явление, обратное синерезису называется набуханием.



***Конденсационно – кристаллизационные структуры (ККС)*** образуются не только за счет сил В-д-В, но и за счет химических сил между частицами с последующим их срастанием и образованием жесткой объемной структуры (первичный минимум потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы).

Материалы с ККС обладают значительной механической прочностью, не пластичны, не способны к синерезису и тиксотропии.