

## Лекция №7

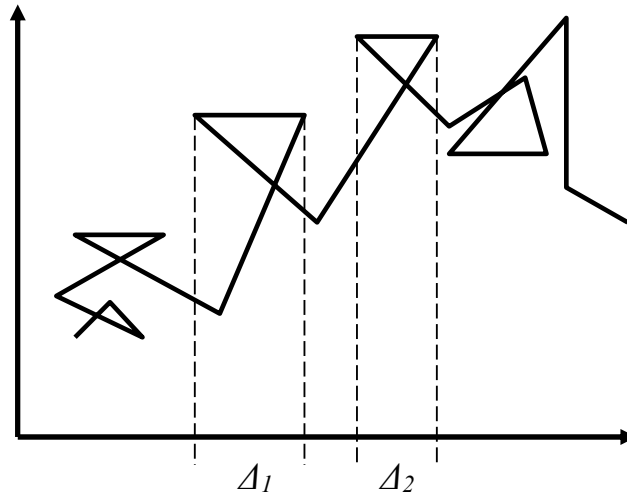
### Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

*Молекулярно-кинетические свойства: диффузия, броуновское движение, явление осмоса и гинсометрическое распределение частиц по объему (по высоте столба).*

Система подчиняется молекулярно-кинетической теории, если отвечает (удовлетворяет) двум условиям:

- 1) в единице объема должно содержаться большое число частиц, чтобы к ним можно было применить законы статистики;
- 2) частицы должны быть достаточно малы, чтобы принимать участие в броуновском движении. Экспериментально установлено, что частицы должны быть менее 5 мкм.

В основе молекулярно-кинетических свойств лежит способность коллоидных частиц к броуновскому (тепловому) движению. В 1808 г. профессор Броун заметил, что частицы пыльцы яблони движутся и подумал, что они живые микроорганизмы. Поставил эксперимент измельчил частицы мела, положил их на предметное стекло микроскопа и увидел, что частицы мела также движутся. Опубликовал свои наблюдения и связал движение пыльцы яблони и частиц мела с дрожанием фундамента здания, где проводился эксперимент. И почти на 100 лет об этих наблюдениях забыли. И лишь в 1905 г. созданная теория Эйнштейна показала истинную причину броуновского движения.



Если соударяются две газовых молекулы или коллоидные частицы, то средняя длина пробега есть величина  $l$  (от соударения до соударения). Направление движения каждой частицы меняется  $10^{20}$  раз в секунду, так как коллоидная частица, находясь в дисперсионной среде, испытывает удары со стороны молекул этой среды. Число этих ударов нескомпенсировано с разных сторон и частица приобретает импульс в каком-то одном направлении.

Средний сдвиг или «длина свободного пробега» частицы ( $\bar{\Delta}$ ) определяется как среднее квадратичное значение проекции смещения частицы на ось, выбранную параллельно данному направлению:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где  $\Delta_1, \Delta_2$  – отдельные проекции;

$n$  – число проекций.

Величина среднего сдвига зависит от свойств среды и свойств дисперсной фазы. Она количественно связана с этими параметрами формулой броуновского движения **Эйнштейна-Смолуховского**:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{Z}{3\pi\eta r}}$$

где  $R$  – газовая постоянная;

$T$  – температура;

$r$  – радиус частиц;

$N$  – число Авогадро;

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды;

$Z$  – время наблюдения за передвижением частиц.

Справедливость расчетов Эйнштейна была доказана экспериментально лишь 18 лет французским химиком Жаном Перреном. Он приготовил золь золота и определил величину среднего сдвига, сделав при этом несколько тысяч снимков. Затем полученную величину среднего сдвига подставил в формулу Эйнштейна и посчитал число Авогадро, которое совпало с известным ( $6,8 \cdot 10^{23}$ ). На основе теории броуновского движения была получена взаимосвязь между средне квадратичным значением проекции смещения частицы ( $\bar{\Delta}$ ) и коэффициентом диффузии ( $D$ ):

$$\bar{\Delta}^2 = 2DZ,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;

$Z$  – время наблюдения.

### Диффузия дисперсных систем

*Диффузия* – самопроизвольный процесс выравнивания концентраций молекул, ионов, коллоидных частиц под влиянием их теплового движения.

Диффузия является макроскопическим проявлением теплового движения и всегда идет тем быстрее, чем выше температура. Явление диффузии необратимо. Она идет до полного выравнивания концентраций, так как хаотическое распределение отвечает максимуму энтропии. Диффузия для коллоидных частиц подчиняется тем же закономерностям, которые установлены Фиком для газов. Необходимо отметить, что перенос массы в результате диффузии сходен с переносом электричества и тепла. Воспользовавшись такой аналогией Фик в 1955 г. сформулировал свой первый закон для газов:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx}$$

где  $\frac{dm}{d\tau}$  - изменение массы вещества, продиффундировавшего за время  $\tau$  через площадь  $S$ ;

а  $\frac{dc}{dx}$  - изменение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути  $dx$  или градиент концентрации.

Знак минус из-за того, что процесс сопровождается уменьшением концентрации.

$D$  – коэффициент диффузии, который характеризует диффузионную способность данной дисперсной системы (это количество вещества диффундирующего за 1 сек., через  $1\text{см}^2$  при градиенте концентраций равном 1).

Величина

$$\frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S} = i_D$$

называется диффузионный поток.

Воспользовавшись законом Фика диффузионный поток можно представить как

$$i_d = -D \frac{dc}{dx};$$

Эйнштейн на основании своих расчетов вывел формулу для определения  $D$ :

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{Z}{6\pi r \eta} = KT \frac{Z}{6\pi r \eta}; \text{ так как } \frac{R}{N} = K,$$

где  $r$  – радиус частиц;

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды.

Отсюда

$$r = KT \frac{Z}{6\pi D \eta}$$

Таким образом, чем меньше радиус частиц, тем больше  $D$  и наоборот. Для коллоидных систем скорость диффузии меньше, чем для молекулярных, так как  $r_{\text{колл}} > r_{\text{мол}}$ .

Мицеллярная масса (вес):

$$M = m \cdot N,$$

где  $m$  – масса одной мицеллы;

$N$  - число Авогадро.

Если мицелла шарообразна, то

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 d,$$

где  $d$  – плотность дисперсной фазы.

Таким образом,

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 N d,$$

Подставив вместо  $r$  его значение получаем, что

$$M = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{KTZ}{6\pi D \eta} \right)^3 N d,$$

Зная величину  $D$  можно определить  $M$  и наоборот.

Заслугой Эйнштейна является тот факт, что он показал взаимосвязь между радиусом частиц, коэффициентом диффузии, мицеллярной массой с термодинамическими параметрами системы. То есть, зная определенные параметры системы можно, не делая эксперимента, рассчитать теоретически многие свойства и поведение системы в целом.

### **Явление осмоса**

При разделении двух растворов различной концентрации полупроницаемой мембраной возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, выравнивающий эти концентрации. *Таким образом, явление осмоса – это одностороннее проникновение молекул растворителя (односторонняя диффузия) через полупроницаемую мембрану в раствор.*

***Осмотическое давление** – это такое давление, которое надо приложить к системе, чтобы не допустить проникновение молекул растворителя в раствор.*

По уравнению Вант-Гоффа для молекулярных систем осмотическое давление

$$\pi = cRT$$

где  $c$  – молярная концентрация.

Для коллоидных растворов

$$\pi = \frac{\nu}{N} RT$$

где  $\nu$  – частичная концентрация (число частиц в единице объема).

$\nu$  - это способ выражения концентрации коллоидных растворов:

$$\nu = \frac{g}{m}$$

где  $g$  - навеска вещества;

$m$  – масса одной частицы.

Учитывая, что навеска вещества отнесенная к объему – есть концентрация раствора, то есть

$$\frac{g}{v} = c$$

Тогда  $\nu$  – частичную концентрацию можно выразить как отношение

$$\frac{c}{m} = \nu$$

В коллоидных растворах, по сравнению с молекулярными, имеется две особенности осмотического давления:

- 1) величина  $\pi$  мала;
- 2) величина  $\pi$  непостоянна.

Доказательство:

Возьмем два коллоидных раствора с  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Тогда

$$\pi_1 = \frac{\nu_1}{N} RT,$$

$$\pi_2 = \frac{\nu_2}{N} RT;$$

Отсюда

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2},$$

а так как величина  $\nu$  мала по сравнению с концентрацией молекулярных растворов, то и величина  $\pi$  так же мала.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\frac{c}{m_1} \frac{4}{3} \pi r_1^3 d}{\frac{c}{m_2} \frac{4}{3} \pi r_2^3 d} = \frac{r_2^3}{r_1^3},$$

Так как в коллоидных растворах радиус частиц не постоянен (часто меняется) из-за неустойчивости коллоидных систем, следовательно и осмотическое давление не постоянно. В коллоидных растворах  $\pi \ll 0,01$  мм рт. ст., что зачастую трудно определить.



## Лекция №8

### Оптические свойства дисперсных систем

При попадании лучей света на коллоидную систему возникают оптические эффекты: свет может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Отражение света поверхностью частиц происходит по законам геометрической оптики; оно возможно если размеры частиц превышают длину волны. Для видимой части спектра (0,4-0,7 мкм) это условие соблюдается в грубодисперсных системах. Для коллоидных систем с частицами значительно меньшими, чем длина волны, характерно другое явление – светорассеяние (опалесценция). Это явление было открыто Фарадеем, а подробно исследовано Тиндалем (в 1868 г.).

Размер коллоидных частиц колеблется в пределах 0,1 мкм; видимый свет имеет длину волны ( $\lambda$ ) 0,4-0,7 мкм. Если свет падает на коллоидные частицы, то отражения не происходит, так как длина волны света больше размера частиц. Свет огибает частицы – происходит явление дифракции и рассеивание в разных направлениях. Рассеянный луч имеет ту же длину волны, что и падающий; он обычно поляризован.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы легко отличить от молекулярных. *Если на коллоидную систему направить пучок света, то сбоку можно наблюдать появление светящегося конуса (качественная проверка коллоидного раствора). Это эффект Тиндаля. Молекулярные системы такого явления не дают.*

Теория светорассеяния была развита лордом Релеем, который связал интенсивность падающего и рассеянного света:

$$I = KI_0 \frac{v v^2}{\lambda^4} \cdot \sin \alpha ,$$

где  $I$ - интенсивность (яркость) рассеянного света;

$I_0$  - интенсивность (яркость) падающего света;

$v$  – частичная концентрация золя;

$v$  – объем частицы;

$\lambda$  – длина волны падающего света;

$\alpha$  – угол наблюдения (если  $\alpha=90^\circ$  то  $\sin \alpha=1$ ).

$$K = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 - const,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

### Анализ формулы Релея

Из анализа формулы Релея следует, что интенсивность рассеянного света прямо пропорционально зависит от интенсивности падающего света, от концентрации золя и объема частиц. Однако если концентрация слишком велика наступает многоступенчатое рассеивание и тогда уравнение не применимо. С другой стороны, при увеличении размера частиц (а объем коррелируется через радиус частиц), то есть при  $r \geq \lambda$  рассеяние переходит в явление отражения; при уменьшении размера, то есть при  $r \ll 0,1$  мкм рассеяние вовсе исчезает.

Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна  $\lambda^4$ . Это означает, что чем меньше  $\lambda$ , тем больше рассеяние. У красного цвета длина волны максимальная ( $\lambda-max$ ) – рассеяние минимальное; у синего цвета  $\lambda-min$  – рассеяние максимальное.

При опалесценции под действием белого света при боковом освещении бесцветные коллоидные системы обнаруживают синеватую окраску, поскольку рассеиваются главным образом синкватые (короткие) волны. Наоборот, в проходящем свете эти коллоидные системы окрашены в красноватый свет, так как при прохождении через коллоидный раствор из спектра в результате рассеяния выбывают лучи синего цвета.

Преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня, а так же цвет морской воды. Причина голубого цвета неба днем заключается в рассеивании коротких волн солнечного света атмосферой Земли. Абсолютное значение интенсивности света, рассеянного 1 см<sup>3</sup> воздуха или воды, ничтожно, но оно становится возможным благодаря огромной толщине земной атмосферы. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе солнца объясняется тем, что утром или вечером наблюдается главным образом, свет, прошедший через атмосферу.

На зависимости светорассеяния от длины световой волны основано так же применение синего цвета для светомаскировки и красного света для сигнализации. Лампы синего цвета применяют когда хотят, чтобы они остались незамеченными с самолетов, так как синие лучи при прохождении через достаточно толстый слой воздуха, особенно если в нем находятся частицы пыли или тумана, полностью рассеиваются. Наоборот, когда хотят, чтобы свет не рассеивался и был заметен в тумане, применяют фонари, светящиеся красным светом.

Пользуясь формулой Релея можно экспериментально определить ( $v$ ) объем частицы, а, следовательно, размер частиц ( $r$ ). Метод

измерения ( $I$ ) интенсивности рассеянного света носит название нефелометрии (от греч. «туча», «облако»). Приборы, применяемые для измерения светорассеяния – нефелометры по принципу устройства близки к калориметрам, с той лишь разницей, что наблюдение ведется на темном фоне при боковом освещении.

Зависимость ( $I$ ) от  $\lambda^4$  имеет и практическое значение, например, в сигнализации и радиолокации. Красный цвет был выбран сигналом опасности потому, что он виден в туманную погоду на большие расстояния, чем любой другой, вследствие малого рассеяния. Еще меньше рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн. Эти волны обладают большой проникаемостью и в то же время – измеримым рассеянием. Поэтому при встрече с рассеивающим или отражающим объектом, например облаком, часть энергии возвращается к регистрирующему приемнику. По времени возвращения сигнала можно оценить расстояние до объекта, а по его интенсивности – величину св. Если при этом мы располагаем независимыми данными по одной из величин, мы можем таким путем определить вторую, например, изучать изменения дисперсности облака во времени (при  $c = const$ ).

Флуоресценция внешне похожа на опалесценцию. Однако флуоресценция – это внутримолекулярный процесс взаимодействия квантов света с веществом. Флуоресценция в отличие от опалесценции вызывается не любой, а лишь определенной длиной волны. Кроме того, при флуоресценции падающий луч света и отраженный имеют различные длины волн, а при опалесценции длины волн равны. Применяя светофильтр, легко отличить флуоресценцию от опалесценции.

### Поглощение света коллоидными системами (адсорбция света)

Известно, что сквозь прозрачные системы проходят все лучи света, а абсолютно черное тело поглощает все лучи. Окрашенные системы обладают способностью к избирательному поглощению.

В основе поглощения лежит закон Ламберта-Бугера:

$$I = I_0 e^{-Kl},$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;

$I$  – интенсивность света на выходе;

$K$  – Коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества, от  $\lambda$  падающего света и температуры;

$l$  – толщина слоя.

Приведенная формула справедлива для твердых тел или тонких пленок. Для растворов закон Ламберта-Бугера-Бера видоизменяется и имеет вид:

$$I = I_0 e^{-\mathcal{E}cl},$$

где  $\mathcal{E}$  - коэффициент молярного поглощения (коэффициент экстинкции);

$c$  – молярная концентрация.

$$\ln \frac{I_0}{I} = D,$$

$D$  – оптическая плотность или экстинкция.

$$D = \mathcal{E}cl$$

Для высокодисперсных зольей эти законы применимы полностью, если в растворе не идут процессы ассоциации и диссоциации молекул. Но для систем с большими размерами частиц вводится поправочный коэффициент  $K'$ , который учитывает светорассеяние, которое

сопровождает процесс поглощения света (чем больше радиус частицы, тем больше рассеяние). И тогда для коллоидных растворов получаем, что

$$I = I_0 e^{-(K'+\varepsilon)cl},$$

где

$$K' = f(r),$$

то есть  $K'$  есть функция радиуса частиц.

Коллоидные системы, как правило, интенсивно окрашены. Это связано с тем, что коллоидные частицы имеют разный размер ( $r$ ), и следовательно разные коэффициенты преломления, то есть окраска их является наложением нескольких оптических эффектов, чего не имеют молекулярные растворы.

### Оптические методы изучения коллоидных систем

Эти методы позволяют определить размеры частиц, концентрацию коллоидных растворов, структуру и форму частиц.

- 1) ультрамикроскопия;
- 2) нефелометрия;
- 3) электронная микроскопия;
- 4) рентгенография и электрография;
- 5) двойное лучепреломление в потоке.

#### **Ультрамикроскопия**

Коллоидная область принципиально недоступна микроскопическому наблюдению из-за недостаточной разрешающей способности обычного светового микроскопа. **Разрешающая способность** – это расстояние, на котором различимы две точки. Ультрамикроскоп (1903 г.) позволяет косвенно определить размер и

форму коллоидных частиц. Источник света помещают перед коллоидной системой, в результате с боку системы наблюдается опалесценция, видимая невооруженным глазом, которая разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск соответствует сечению светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами. Это сечение значительно большее, чем проекция самой частицы. Таким образом, наблюдатель воспринимает коллоидные частицы, как светящиеся точки на темном фоне. С одной стороны, массу частицы можно определить как

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 d; (1)$$

с другой стороны

$$m = \frac{cV}{n}, (2)$$

где  $m$  – масса частицы;

$c$  - концентрация

$n$  – число частиц;

$V$  – объем.

Приравнивая правые части уравнений (1) и (2) получаем:

$$\frac{cV}{n} = \frac{4}{3} \pi r^3 d;$$

откуда

$$r = K \sqrt[3]{\frac{cV}{nd}},$$

### ***Электронная микроскопия***

Высокой разрешающей способностью обладают электронные микроскопы, в которых пучок электронов, проходящих через объект, фокусируется посредством электромагнитного поля. Увеличенное

изображение проецируется на экран или фотографируется. Применение метода электронной микроскопии для исследования коллоидных растворов ограничено тем, что для наблюдения в проходящем пучке объект должен быть в твердом состоянии и в тонком слое, так как растворитель в вакууме высыхает. В этом случае наблюдаемые свойства системы могут отличаться от истинных свойств.

Таким образом, электронный микроскоп, в отличие от ультрамикроскопа, позволяет наблюдать не отблески, а реальные частицы, их размеры и форму. Оба метода, дополняя друг друга открывают широкие возможности для экспериментального проникновения в область коллоидных систем.

### *Нефелометрия*

Основана на законе Релея, путем сравнения интенсивности  $I$  рассеянного света стандартного золя и интенсивности исследуемого золя:

$$I = I_0 K v v^2,$$

$$I' = I_0 v' v'^2,$$

Отсюда

$$\frac{I'}{I} = \frac{v'}{v};$$

$$v = \frac{I v'}{I'};$$

$v$  – частичная концентрация исследуемого золя;

$v'$  – частичная концентрация стандартного золя;

$I$  – интенсивность рассеянного света исследуемого золя;

$I'$  – интенсивность рассеянного света стандартного золя.



## Лекция №9

### Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Это основная проблема в коллоидной химии. Как мы знаем, дисперсные системы обладают избытком свободной поверхностной энергии:  $F = \sigma \cdot S$ . Системы стремятся уменьшить величину  $F$  за счет уменьшения площади поверхности раздела  $S$ , что ведет к слипанию частиц, их коагуляции. *Процесс слипания частиц, сопровождающийся уменьшения дисперсности называется коагуляцией.*

Различают системы у которых коагуляция протекает быстро и медленно. В первом случае – это агрегативно-неустойчивые системы, во втором – агрегативно-устойчивые (то есть существуют довольно долго – золь золота приблизительно до 100 лет и более).

Вместе с тем агрегативно-устойчивые системы термодинамически неустойчивы, так как имеется избыток свободной поверхностной энергии. Для того, чтобы система стала устойчивой необходимо ее стабилизировать.

#### Факторы стабилизации коллоидных систем

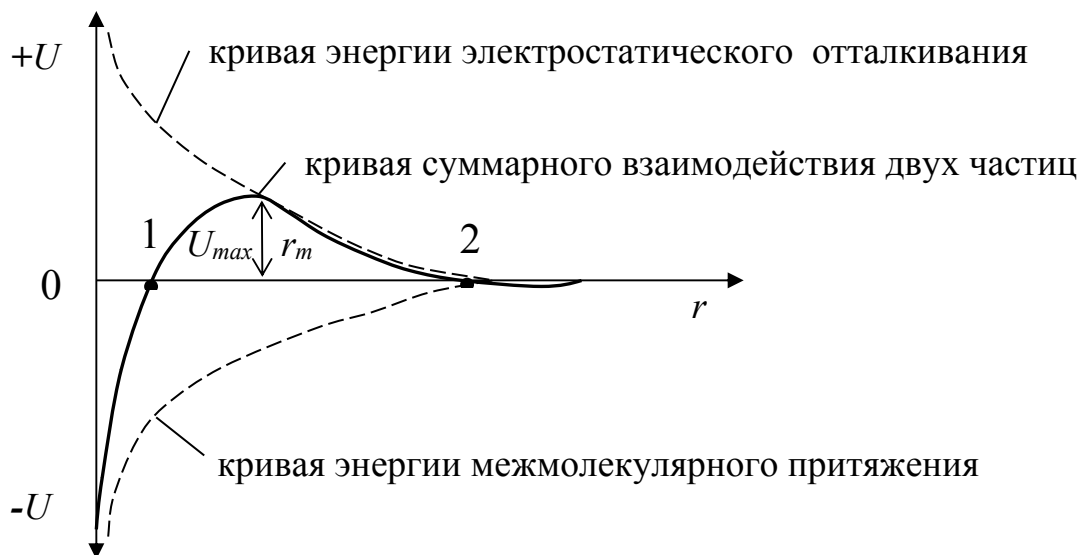
- 1) образование ДЭС, за счет ввода электролитов в дисперсную среду;
- 2) образование молекулярно-сольватных оболочек (слоев), за счет подбора соответствующей дисперсионной фазы;
- 3) образование адсорбционно-сольватных слоев, за счет ввода в систему ПАВ;
- 4) структурно-механический фактор, за счет ввода в систему высокомолекулярных соединений (ВМС).

### 1) Образование ДЭС

Существует теория устойчивости и коагуляции коллоидных растворов (ДЛФО) (теория названа в честь ученых, занимавшихся этой проблемой – Дерягин, Ландау, Фарадей, Овербек), согласно которой между коллоидными частицами действует две силы:

- а) *межмолекулярного притяжения;*
- б) *электростатического отталкивания.*

### Потенциальные кривые



Рассмотрим потенциальные кривые взаимодействия частиц между собой на разных расстояниях друг от друга.

Как видно из суммарной кривой на малых расстояниях доминируют силы межмолекулярного притяжения. По мере увеличения расстояния в точке 1 энергии межмолекулярного притяжения и электростатического отталкивания компенсируют друг друга. В дальнейшем начинает доминировать энергия электростатического

отталкивания и при некотором расстоянии ( $r_m$ ) возникает потенциальный барьер ( $U_{max}$ ) при котором система наиболее устойчива. Доказано, что при условии, что  $U_{max} > 9 \div 10 kT$  (то есть если величина этого барьера в 10 раз превышает среднюю кинетическую энергию броуновского движения) слипания частиц не происходит.

Как видно из рисунка, по мере дальнейшего увеличения расстояния между частицами высота потенциального барьера падает и в точке **2** она равна 0 (нулю).

Таким образом, при вводе в систему определенного количества электролита вокруг частиц дисперсной фазы образуются ДЭС, диффузионные слои у которых имеют одноименный заряд, что приводит к «расклинивающему давлению» между ними и возникновению потенциального барьера.

В идеальном случае, если бы все частицы между собой находились на расстоянии ( $r_m$ ) – система была бы предельно устойчивой, чего на практике добиться невозможно.

## **2) Образование молекулярно-сольватных оболочек (слоев)**

Если частицы дисперсной фазы достаточно хорошо смачиваются дисперсионной средой, то вокруг них образуются сольватные оболочки (слои), состоящие из молекул растворителя. Эти слои обладают большой упругостью, прочностью и препятствуют слипанию частиц (оказывая как бы «расклинивающее действие»).

## **3) Образование адсорбционно-сольватных слоев**

Для придания системе устойчивости необходимо уменьшить величину  $F = \sigma \cdot S$ , уменьшив либо  $\sigma$ , либо  $S$ . Уменьшение величины  $\sigma$  достигается добавкой ПАВ. Вокруг частиц образуются адсорбционные

слои из молекул ПАВ. При этом поверхностное натяжение на границе фаза-среда уменьшается, и система становится устойчивой.

#### **4) Структурно-механический фактор.**

Структурно-механический фактор стабилизации возникает в случае адсорбции молекул ВМС на коллоидных частицах. Молекулы ВМС образуют оболочки типа двумерного студня, которые препятствуют слипанию коллоидных частиц.

#### **Коагуляция дисперсных систем**

Коагуляция – это разрушение коллоидной системы, которое происходит при слипании коллоидных частиц. При этом при этом частицы, укрупняясь, теряют кинетическую устойчивость и оседают, то есть происходит разделение дисперсионной среды и дисперсной фазы.

#### **Признаки коагуляции:**

- 1) появление мути, осадка;
- 2) изменение окраски золя;
- 3) изменение яркости опалесцирующего конуса (тускнеет или вовсе исчезает).

#### **Факторы, вызывающие коагуляцию:**

- 1) добавка электролита; Но! Электролиты при одних условиях и концентрации вызывают стабилизацию системы, при других – коагуляцию.
- 2) увеличение концентрации дисперсной фазы;
- 3) изменение температуры
- 4) механическое воздействие (перемешивание, встряхивание);
- 5) внесение чужеродной поверхности;
- 6) воздействие электромагнитного поля

### Коагуляция электролитами

**Шульце и Гарди** экспериментально изучили и установили закономерности, согласно которым:

1. любой электролит может вызвать коагуляцию коллоидного раствора, но для этого его нужно добавить в определенном количестве. *Минимальная концентрация, выраженная в мг-экв/л, добавленная к золю, которая вызывает видимый эффект коагуляции называется порогом коагуляции ( $\gamma$ )*. Порог коагуляции для каждого золя свой.

$$\gamma = \frac{c \cdot v_{эл} \cdot 1000}{W},$$

где  $W$  – объем золя;

$v_{эл}$  – объем электролита

$c$  – концентрация электролита.

Величина обратная  $\gamma$  - это коагулирующая сила:

$$P = \frac{1}{\gamma}$$

2. *ион-коагулятор должен иметь знак противоположный заряду коллоидной частицы.*

Пример: золь  $\{m(\text{AgCl})n\text{Cl}^-(n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$  этот золь необходимо скоагулировать. Взяли набор электролитов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Коллоидная частица заряжена отрицательно, поэтому ионом-коагулятором будут положительно заряженные ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ; у каждого из которых будет своя величина  $P$ .

3. *С повышением валентности иона-коагулятора порог коагуляции уменьшается.* Для ионов одинаковой валентности порог коагуляции уменьшается с увеличением радиуса иона-коагулятора:



Адсорбционная и коагулирующая способность

Порог коагуляции

### **Особые явления, наблюдаемые при коагуляции смесями электролитов**

1. **Аддитивность** – когда коагулирующее действие электролитов складывается.

2. **Антагонизм** – когда электролиты как бы противодействуют друг другу. В результате для коагуляции их добавляют в большем количестве, чем при аддитивном действии (поскольку происходит химическое взаимодействие электролитов с образованием труднорастворимого осадка).

3. **Синергизм** – электролиты усиливают коагулирующую способность друг друга, их нужно вводить меньше, чем при аддитивном действии.

4. **Привыкание** – если добавлять электролит порциями, то его, как правило, идет больше, чем это необходимо для порога коагуляции.