

## ЛЕКЦІЯ 11

### Стійкість і руйнування дисперсних систем

*Стійкість дисперсних систем* - це здатність дисперсних систем зберігати в часі середній розмір часток і їхній рівномірний розподіл у середовищі.

Миколою Петровичем Песковим в 1920 р. було запропоновано розрізняти кінетичну й агрегативну стійкості. У першому випадку розглядається виділення дисперсної фази під дією сили ваги залежно від ступеня дисперсності, а сам ступінь дисперсності покладається величиною, постійною для даної системи. У другому випадку розглядаються умови сталості або мінливості самого ступеня дисперсності часток.

**Агрегативна стійкість** проявляється в здатності системи протистояти агрегації (коагуляції, коалесценції) часток, тобто збільшенню їхнього середнього розміру.

**Кінетична стійкість** - це поступове осідання часток (у тому випадку, коли седиментація переважає над дифузією), що, мабуть, приводить до порушення рівномірного розподілу часток у середовищі.

Обидва види нестійкості пов'язані один з одним. Так, наявність агрегативної нестійкості веде до виникнення згодом і седиментаційної нестійкості (через укрупнення часток). Почасти вірно й зворотне: первинна седиментація часток може полегшувати їхню наступну агрегацію. Хоча можлива й седиментація без агрегації. Порушення агрегативної стійкості приводить до злипання твердих (коагуляція) або злиття рідких (коалесценція) часток. Порушення седиментаційної стійкості приводить або до спливання (щільність дисперсної фази менше щільності дисперсійного середовища  $\rho_{\text{дф}} < \rho_{\text{ос}}$ ), або до осідання (щільність дисперсної фази середовища більше щільності дисперсійного середовища  $\rho_{\text{дф}} > \rho_{\text{ос}}$ ).

Чи змінився підхід до проблеми стійкості дисперсних систем на сучасному етапі розвитку колоїдної хімії?

Борис Давидович Сум пропонує розрізняти 4 види нестійкості колоїдних систем:

1) **Термодинамічна (агрегативна) нестійкість** проявляється в поступовому збільшенні розмірів дисперсних часток або утворенні агрегатів зі злиплих часток.

Надлишкова поверхнева енергія  $G^s$  дисперсної системи може бути описана рівнянням:

$$G^s = \frac{K \cdot \sigma \cdot m_{\text{дф}}}{\rho_{\text{дф}}} \cdot \frac{1}{d},$$

де  $K$  – коефіцієнт форми;  $\sigma$  – питома поверхнева енергія (поверхневий натяг);  $\rho_{\text{дф}}$  – густина речовини дисперсної фази,  $m_{\text{дф}}$  – маса дисперсної фази.

Це рівняння показує, що можливі два різних процеси зменшення поверхневої енергії дисперсної системи:

а) укрупнення дисперсних часток, що приводить до збільшення їхнього розміру ( $\sigma = \text{const}$ ). Цей процес називають *коалесценцією* (злиттям). Він характерний для систем з рідкими або газоподібними частками.

б) зменшення питомої поверхневої енергії (поверхневого натягу,  $d = \text{const}$ ). Відповідний процес називається *коагуляцією*. Він полягає в утворенні агрегатів з багатьох дисперсних часток, розділених тонкими прошарками дисперсійного середовища. Коагуляція характерна для систем із твердими частками.

2) **Седиментаційна нестійкість**. Викликається розходженням густин речовин дисперсної фази й дисперсійного середовища ( $\rho_0$ ). Це розходження приводить до поступового осідання більших часток (якщо  $\rho_d > \rho_0$ ) або їхньому спливанню (якщо  $\rho_d < \rho_0$ ).

Розмір дисперсних часток впливає на агрегативну й седиментаційну стійкості протилежним чином. Чим вище ступінь дисперсності (менше розмір часток), тим сильніше проявляється їх агрегативна нестійкість, однак росте їхня стійкість стосовно седиментації.

3) **Фазова нестійкість.** Мається на увазі зміна структури часток при збереженні їхніх розмірів або зміни міцності агрегатів.. Наприклад, при синтезі колоїдних розчинів металів, оксидів і гідроксидів дисперсні частки за звичай аморфні, а згодом усередині часток може відбуватися енергетично вигідний процес кристалізації.

4) **Поверхнева нестійкість.** Її причини різні. Наприклад, ПАР з великою молекулярною масою (білки) повільно дифундують з об'єму дисперсійного середовища на поверхню часток і згодом утворюють адсорбційний шар. Інший можливий механізм - розчинення речовини дисперсних часток у дисперсійному середовищі. Воно обумовлює кілька процесів:

- -зміна хімічного складу розчину поблизу поверхні часток і зміна будови ПЕШ;
- -зміна мікрорельєфу твердої поверхні й, як наслідок, зміна крайових кутів змочування.

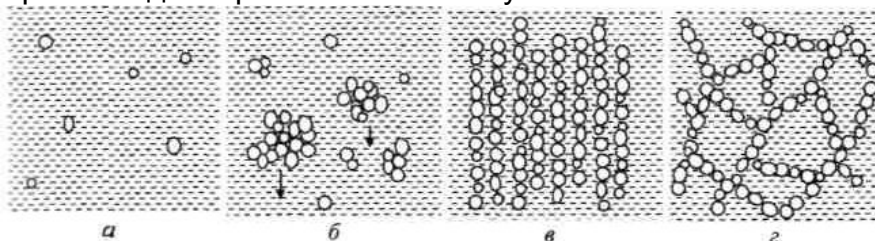
#### **Фактори агрегативної стійкості колоїдних систем:**

- **Електростатичний фактор** - полягає в зменшенні поверхневого натягу внаслідок виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні часток;
- **Адсорбційно-сольватний фактор** полягає в зменшенні поверхневого натягу в результаті взаємодії часток з дисперсійним середовищем або завдяки адсорбції стабілізаторів; приводить до зменшення міжфазного натягу й зниженню енергії Гіббса поверхні розподілу.
- **Ентропійний фактор** є додатковим до електростатичного й адсорбційно-сольватного і діє у високодисперсних системах, частки ДФ яких беруть участь у броунівським русі, сприяє рівномірному розподілу часток по об'єму системи; проявляється в прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу по об'єму системи під дією теплового руху;
- **Структурно-механічний фактор** пов'язаний з утворенням на поверхні часток пружного адсорбційного шару або досить міцної структури, що обмежує рух часток ДФ у ДС; пов'язаний з тим, що на руйнування плівок, що утворюються на поверхні часток і володіють пружністю й механічною міцністю, потрібна енергія й час
- **Гідродинамічний фактор** знижує швидкість агрегації внаслідок збільшення в'язкості середовища, зміни густин ДФ і ДС; полягає в зниженні швидкості руху часток при зміні в'язкості й щільності дисперсійного середовища
- **Змішані фактори** найбільш характерні для реальних систем; агрегативна стійкість забезпечується дією декількох факторів одночасно.

#### **Фактори, що знижують агрегативну стійкість**

- Сили ван-дер-ваальсова притягання.
- Присутність електролітів, що впливають на заряд та  $\zeta$ -потенціал.

Аналіз причин і форм нестійкості дисперсних систем приводить до наступного принципового висновку: *нерівноважність викликає еволюцію дисперсних систем.* Таким чином, характеристики дисперсних систем можуть істотно змінюватися в часі.



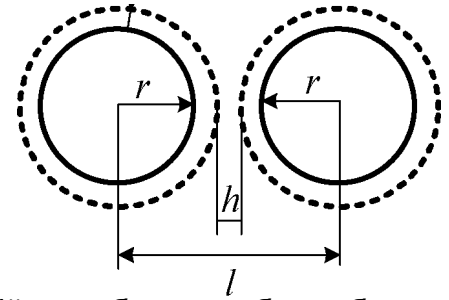
Еволюція дисперсних систем: а) ДС; б) коагуляція й седиментація в) періодичні колоїдні системи г) структури.

Основна проблема теорії стійкості дисперсних систем полягає у визначенні конкретних причин і механізму об'єднання окремих дисперсних часток у більші агрегати та з'ясуванні факторів, які перешкоджають їхньому агрегуванню.

## Теорія стійкості ліофобних золів ДЛФО

Теорія ДЛФО (розроблена Б.В. Дерягіним, Л.Д. Ландау, Э. Фервейем і Т.Дж. Овербеком), розглядає баланс сил відштовхування й притягання між дисперсними частками й, виходячи із цього, пояснює стійкість або нестійкість дисперсних систем.

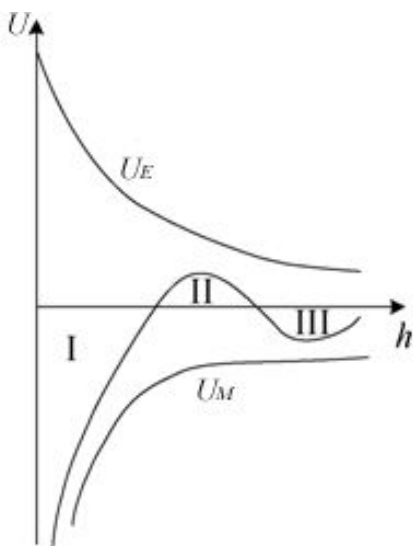
Відповідно до цієї теорії між будь-якими частками при їхньому зближенні виникає стоншення шару рідини, що їх розділяє. Коли рідкий шар стає тонким ( $h = 100 - 200$  нм), властивості рідини в ньому починають сильно відрізнятися від властивостей рідини в об'ємі. У шарі з'являється додатковий тиск, який Дерягін назвав «розклинюючим тиском». Розклинюючий тиск - це надлишковий тиск, який необхідно прикласти до поверхонь, що обмежують тонку плівку, щоб її товщина залишалася постійною або могла бути оборотно змінена у термодинамічно рівноважному процесі.



Подання про розклинюючий тиск – одне з фундаментальних у фізико-хімії дисперсних систем. Розклинюючий тиск виникає завжди, коли між частками дисперсної фази (твердими, рідкими або газоподібними) утворюється тонкий прошарок рідини. У шарі води товщиною 1 мкм між двома поверхнями слюди розклинюючий тиск дорівнює 430 Па. При товщині прошарку води 0,04 мкм розклинюючий тиск істотно вище й становить  $1,88 \cdot 10^4$  Па.

Ключові особливості підходу теорії ДЛФО полягають у тому, що враховується **об'ємність** дисперсних часток. Як основний фактор термодинамічної стійкості дисперсної системи в теорії ДЛФО приймається **електростатичне (кулонівське) відштовхування** дисперсних часток.

Звідси випливає ряд наслідків:



1. Ван-дер-Ваальсово відштовхування між об'ємними частками (на відміну від дрібних) практично не проявляється. Дійсно, навіть при безпосередньому контакті часток між основною частиною їхніх мас зберігається значна відстань  $l$  (рис). Тому залишається тільки один компонент ван-дер-ваальсових взаємодій - *притягання*, що проявляється на більших відстанях.

2. Значно змінюється залежність цієї взаємодії від відстані: вона стає набагато менш різкою.

Загальна енергія взаємодії між двома частками дорівнює

$$U = U_E + U_M,$$

де  $U_E$  – енергія електростатичного відштовхування;  $U_M$  – енергія молекулярного притягання.

Енергія  $U_E$  змінюється за експонентним законом (пропорційна  $e^{-\alpha h}$ ), енергія  $U_M$  – за ступеневим (пропорційна  $1/h^2$ ). Тому на малих відстанях буде переважати притягання (при  $h \rightarrow 0$   $U_M \rightarrow \infty$ ). На більших відстанях також переважає притягання, тому що ступенева функція убуває повільніше, ніж експонента. На середніх відстанях можливий локальний (далекий) максимум. Він відповідає енергетичному (потенційному) бар'єру, що перешкоджає зближенню часток і їхньої коагуляції.

Тому на малих відстанях виникає *глибока* силова (і потенційна) «яма» I, де переважають сили притягання. При збільшенні  $h$  отримуємо ще дві області: II - силовий (одночасно й енергетичний) бар'єр, що перешкоджає злипанню часток; на цих відстанях переважають сили *відштовхування*; III - *неглибоку* силову «яму», де знову переважає ван-дер-ваальсово притягання. При своєму зближенні частки, мабуть, повинні проходити ці області у зворотному порядку - «яму» III, силовий бар'єр II, глибоку силову «яму» I.

У зв'язку із цим розрізняють три можливі ситуації:

### 1. ВИСОКИЙ СИЛОВИЙ БАР'ЄР II ТА НЕГЛИБОКА ОБЛАСТЬ III:

Тоді за рахунок даної енергії частки не затримуються в обл. III, але не можуть подолати силовий бар'єр. Дисперсна система **стійка**.

### 2. НЕВИСОКИЙ СИЛОВИЙ БАР'ЄР II І НЕГЛИБОКА «ЯМА» III:

Тут частки за рахунок теплової енергії здатні перебороти області III і II, тобто зблизитися на таку відстань, де починають різко переважати сили притягання (область I). Відбувається коагуляція.

### 3. ВИСОКИЙ СИЛОВИЙ БАР'ЄР II І ГЛИБОКА ОБЛАСТЬ III:

Тут частки, що потрапили в «яму» III, не можуть із неї вибратися. Тобто вони фіксуються друг біля друга, не зліпаючись і не розходячись знову. Виникає **зв'язнодисперсна система** (приклад - гель).

## КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Коагуляцію дисперсних систем викликає:

- введення електролітів.
- зміна температури (сильне нагрівання або охолодження аж до заморожування);
- внесення чужорідного тіла в ДС (**гетерокоагуляція** - прилипання часток дисперсної фази до чужорідної поверхні, що вводиться в систему).
- сильне розведення або концентрування;
- електромагнітні коливання (у тому числі світло, УФ, рентген, радіо, ультразвук,);
- механічний вплив (інтенсивне струшування, перемішування).

Зазначені впливи за звичай одночасно нівелюють декілька факторів стійкості дисперсних систем.

Незалежно від причин існує дві стадії коагуляції:

1. Прихована (протікає швидко). ДС каламутніє, розсіює світло (опалесцує)

2. Явна (протікає повільно). ДС розшаровується повністю (або частково) на ДС і

ДФ.

**Найбільший теоретичний і практичний інтерес являє коагуляція гідрофобних золів електролітами.** Для більшості гідрофобних золів основним фактором, що забезпечує їхню стабільність (поряд з гідратною оболонкою), є **наявність однойменного заряду у часток дисперсної фази.** Введення електролітів у гідрозолі може привести до зменшення або повної нейтралізації заряду колоїдних часток, що послабляє їхнє електростатичне відштовхування, сприяє зближенню й агрегації. Але механізм електролітної коагуляції може бути різний. Було виявлено, що електроліти розрізняються по здатності викликати коагуляцію золів. По механізму зміни заряду колоїдних часток електроліти діляться на *індиферентні* й *неіндиферентні*.

**Індиферентними** є електроліти, які не здатні міцно адсорбуватися на поверхні агрегату. Вони викликають *концентраційну коагуляцію*. Така ситуація реалізується, коли колоїдна частка має значний заряд, а іони, що входять до складу електроліту, не є ідентичними з іонами, що утворюють адсорбційні шари. У цьому випадку основна дія електроліту полягає у збільшенні іонної сили дисперсійного середовища, що (по теорії Дебая-Хюккеля) приводить до стиску іонної атмосфери колоїдної частки й викликає збільшення ймовірності проникнення протівоіонів з дифузійного шару в адсорбційний. У результаті даного процесу заряд колоїдної частки, і, отже,  $\zeta$ -потенціал зменшується.

Електроліти є **неіндиферентними** стосовно даного гідрозолу, якщо вони здатні адсорбуватися на поверхні агрегату або за рахунок добудування кристалічної ґратки, або за рахунок заміщення потенціалвизначаючих іонів. Це приводить до зміни як  $\phi$ -, так і  $\zeta$ -потенціалів. Цей механізм реалізується лише тоді, коли заряд колоїдної частки невеликий. При цьому може відбуватися нейтралізація заряду колоїдної частки, тому коагуляцію називають *нейтралізацією* або *адсорбційною*.

Введення **будь-якого** електроліту приводить до збільшення іонної сили й, отже, до стиску ПЕШ. При невеликих концентраціях індиферентного електроліту його вплив за звичай невеликий. Для неіндиферентних - вже невелика кількість здатна викликати істотну зміну будови ПЕШ. Коагулююча дія електролітів визначається, насамперед, величиною заряду, електронною структурою й розміром тих іонів, знак яких протилежний знаку заряду колоїдних часток.

Мінімальна концентрація електроліту, що викликає початок процесу коагуляції називається **порогом коагуляції**

$$P_k = \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{V_{золю}} \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

Поріг коагуляції **кількісно описує здатність електроліту викликати коагуляцію золю.**

Поріг коагуляції є постійною величиною для даної пари золь-електроліт при однакових зовнішніх умовах (температура, тиск і т.п.). Іноді використовують величину, зворотну порогу коагуляції – коагулюючу **здатність електроліту**  $V_k$ .

**Закономірності (експериментально отримані), що описують процеси електролітної коагуляції (правила коагуляції).**

1. Для коагуляції з помітною швидкістю необхідне досягнення деякої мінімальної концентрації електроліту – **порога коагуляції**.

2. Коагулюючою дією володіє той з іонів електроліту (іон-коагулятор), заряд якого протилежний заряду колоїдних часток, причому коагулююча дія іону тим сильніше, чим більше його заряд (правило Шульце-Гарді (має наближений характер і справедливо тільки для неорганічних іонів): значення порогів коагуляції, що викликається електролітами з зарядами іонів 1, 2, 3, відносяться як  $1:(1/2)^6:(1/3)^6$ ).

3. У ряді органічних іонів коагулююча дія пропорційна їхній здатності адсорбуватися.

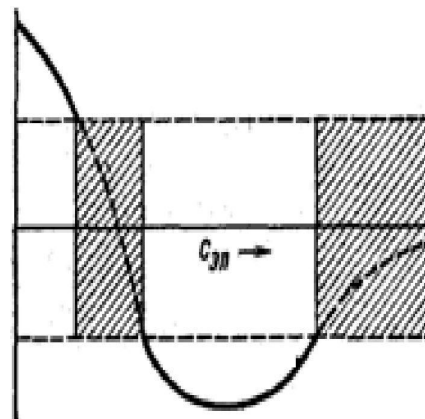
5. У рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами коагулююча дія зростає зі зменшенням здібності іонів до гідратації (ліотропні ряди Гофмейстера).

4. Початку коагуляції відповідає зниження  $\zeta$ -потенціалу до критичної величини ( $\sim 0,03$  V).

6. В осадах, одержуваних при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, що викликали коагуляцію (наприклад, при коагуляції хлоридом барію золю сульфідну миш'яку, частки якого мають негативний заряд, в осаді утримується деяка кількість іонів  $Ba^{2+}$ ).

### **Особливі явища, що спостерігаються при коагуляції електролітами**

Явище **неправильних рядів** спостерігається при введенні у колоїдні системи електролітів, що містять багатовалентні іони із зарядом **протилежним заряду частки**. Явище полягає в тому, що при додаванні до окремих порцій золю різних, всі зростаючих кількостей електролітів, золь спочатку залишається стійким потім у певному інтервалі концентрацій відбувається коагуляція, далі золь знову стає стійким і, нарешті, при високому змісті електроліту знову настає коагуляція, уже остаточна. Явище неправильних рядів пояснюється тим, що при малих кількостях введеного електроліту багатовалентних іонів недостатньо, щоб скоагулювати золь. При цій концентрації електроліту  $\zeta$ -потенціал часток вище критичного його значення.



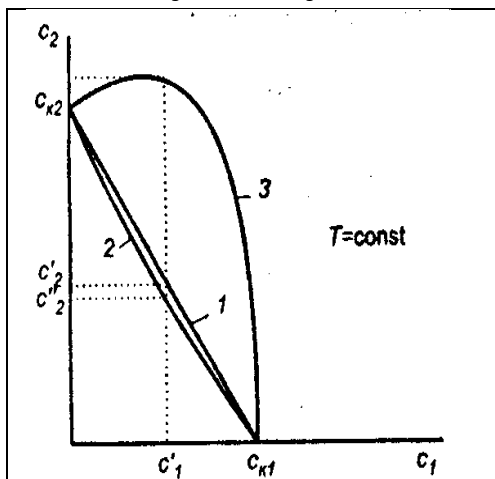
При трохи більших кількостях електроліту його іони проявляють вже коагулюючу

дію. Цей інтервал концентрацій відповідає значенням електрокінетичного потенціалу часток від одного знаку до протилежного (перша заштрихована область на малюнку).

При ще декілька більших концентраціях багатовалентні іони перезаряджають колоїдні частки й золь стає знову стійким У цій зоні  $\zeta$ -потенціал знову вище критичного значення, але зворотний за знаком  $\zeta$ -потенціалу часток вихідного золь.

Нарешті при високому вмісті введеного електроліту багатовалентні іони знову й уже остаточно коагулюють золь по механізму концентраційної коагуляції (друга заштрихована область на малюнку).

**Коагуляція сумішшю електролітів.** При коагуляції золячи сумішшю двох електролітів можна спостерігати три граничних випадки.



Співвідношення порогів коагуляції при введенні в колоїдний розчин суміші електролітів: 1 - адитивна дія, 2 - антагонізм, 3 - синергізм

$C_1$  – концентрація 1-го електроліту;

$C_2$  - концентрація 2-го електроліту;

$C_{к1}$  – поріг коагуляції 1-го електроліту;

$C_{к2}$  – поріг коагуляції 2-го електроліту

ролітів можна спостерігати три граничних випадки.

**Адитивна дія.** Пряма 1, що з'єднує значення порогів коагуляції  $C_{к1}$  і  $C_{к2}$  кожним електролітом (на осі абсцис нанесені значення концентрації одного електроліту, на осі ординат - іншого) Електроліти, діють як би незалежно друг від друга.

**Антагонізм** (крива 2). Електроліти протидіють один одному й для коагуляції їх потрібно додати більше, ніж це потрібно за правилом адитивності.

**Синергізм** (крива 3). Електроліти як би сприяють один одному й для коагуляції золью їх потрібно менше, ніж це потрібно за правилом адитивності.

Адитивність спостерігається при схожості коагулюючої здібності обох електролітів (тобто коли вони містять противоіони однакової валентності). Антагонізм - при великій різниці у коагулюючій дії електролітів. Умови при яких спостерігається синергізм, важко сформулювати.

**Звикання колоїдних систем.** При поступовому додаванні електроліту колоїдні системи іноді втрачають стійкість при введенні більшої кількості коагулятора (**позитивне** звикання), ніж при одночасному його додаванні. Колоїдна система як би звикає до електроліту. Спостерігаються і явища **негативного** звикання, коли при повільному додаванні електроліту до золью його потрібно менше для коагуляції, ніж при швидкому введенні Позитивне звикання може мати місце лише в тих деяких випадках, коли електроліт при дуже малих концентраціях викликає пептизацію колоїдної системи. Причина негативного звикання полягає в тім, що кожна наступна порція електроліту діє вже на дещо змінений, трохи стабілізований золь, і тому для досягнення коагуляції потрібно менше електроліту. Так чи інакше, звикання пояснюється зміною стану іонної атмосфери поблизу колоїдних часток.

**Взаємна коагуляція золів.** Золь може розглядатися як електроліт стосовно іншого золь. Заряджені частки міцел золью подібні дуже великим багатозарядним іонам-коагулянтам для часток іншого виду. Взаємна коагуляція колоїдних систем може спостерігатися й тоді, коли частки золів мають однойменний заряд; у цьому випадку причиною втрати стійкості одного із золів є сильна специфічна адсорбція іона-стабілізатора даної системи поверхнею колоїдних часток іншої системи.

На багатьох водоочисних станціях до води, що містить негативно заряджені органічні суміші, додають позитивно заряджені золі гідроокису алюмінію або заліза. Після взаємної коагуляції пластівці, що утворилися, легко відфільтрувати на піщаних фільтрах.

### Кінетика коагуляції.

Процес коагуляції золю характеризується певною величиною **швидкості коагуляції**, яку можна визначити як **зміну числа колоїдних часток в одиниці об'єму за одиницю часу**.



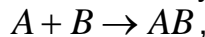
Швидкість коагуляції золю електrolітами залежить як від концентрації самого золю, так і від концентрації електролітів. Типовий вид кривої залежності швидкості коагуляції  $V$  (кількість «злиплих» часток за одиницю часу) від концентрації електроліту  $C$  показаний на мал.

Відрізок *I* – період *прихованої коагуляції*, при якій золь зберігає свою стійкість. При концентрації електроліту  $C_1$  починається *явна коагуляція*: на ділянці *II* швидкість коагуляції різко зростає з ростом концентрації електроліту (*повільна коагуляція*). На ділянці *III* (*швидка коагуляція*) швидкість коагуляції залишається практично постійною; це пов'язано з тим, що при концентрації електроліту  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенціалу стає рівною нулю (тобто вже відсутній енергетичний бар'єр і практично кожне зіткнення часток приводить до

їхньої агрегації), швидкість коагуляції при цьому досягає максимального значення.

**Теорія швидкої коагуляції** (Маріан Смолуховський, 1916 р.), заснована на наступних положеннях.

1. Система, що розглядається є монодисперсною.
2. Всі зіткнення є ефективними.
3. Розглядаються тільки зіткнення первинних часток.
4. Кінетика коагуляції подібна до кінетики бімолекулярної реакції:



швидкість якої описується кінетичним рівнянням II-го порядку:

$$-\left(\frac{dn}{d\tau}\right) = k_{ш} \cdot n_0^2,$$

де  $k_{ш}$  – константа швидкості коагуляції;  $n_0$  – кількість часток у початковий момент часу.

Рішення цього рівняння щодо кількості часток:

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \cdot k_{ш} t},$$

де  $n$  – кількість часток золю в момент часу  $t$ .

Відповідно до теорії швидкої коагуляції, константа коагуляції залежить від коефіцієнта дифузії

$$k_{ш} = 4\pi DR \quad (*)$$

Якщо врахувати, що  $R = 2r$ , а  $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ , то  $k_{ш_{теор}} = \frac{4kT}{3\eta} \quad (**)$

де  $k$  – константа Больцмана;  $\eta$  – динамічна в'язкість.

Константа швидкості швидкої коагуляції залежить від

- розмірів часток (\*) - чим більше частки, тим швидше коагуляція;
- температури. З ростом температури збільшується число ефективних зіткнень, росте швидкість (тобто константа швидкості);
- концентрації золю - чим більше концентрація, тим швидше коагуляція.

Формула (\*\*) **практично незручна** через складності у визначенні динамічної в'язкості  $\eta$ .

Маріан Смолуховський запропонував практичне визначення *константи швидкої коагуляції*. Рішення рівняння для швидкості коагуляції щодо константи (II порядок):

$$k_{ш} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right),$$

Кількість часток можна визначити експериментально (підрахувати).

Також швидку коагуляцію можна охарактеризувати за допомогою **часу половинної коагуляції  $\theta$**  – це час, через який концентрація колоїдних часток зменшується у два рази (також - період коагуляції  $\theta$ )

$$\text{Якщо } n = \frac{n_0}{2}, \text{ то } t = \theta \quad \text{й} \quad \theta = \frac{1}{k_{ш} \cdot n_0}$$

Тобто визначення виду коагуляції, що відбувається у колоїдній системі можна провести по схемі:

- за експериментальними даними обчислюємо константу швидкості коагуляції
- порівнюємо її значення з теоретичним.
- якщо вони збігаються – коагуляція швидка, якщо  $k_{експ} < k_{теор}$ , то у системі відбувається повільна коагуляція.

Теорія Смолуховського неодноразово перевірялася експериментально й одержала блискуче підтвердження, незважаючи на зроблені автором допущення (монодисперсність системи, первинні зіткнення та ін.).

**Повільна коагуляція** пов'язана з неповною ефективністю зіткнень внаслідок існування енергетичного бар'єра. При повільній коагуляції сили відштовхування ще присутні, тобто  $0 < \zeta < 30$  мВ. Щоб частки потрапили в перший мінімум, вони повинні перебороти потенційний бар'єр, а це сповільнює швидкість коагуляції.

Формулу для розрахунку константи швидкості *повільної* коагуляції одержимо на основі рівняння Ареніуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Множник А відповідає за дифузію часток, їхнє взаємне зближення, орієнтацію в просторі й ефективність зіткнення. За всі ці процеси відповідає константа швидкості швидкої коагуляції. Енергію активації в цьому випадку відбиває величина потенційного бар'єра (множник, що враховує енергетичний бар'єр коагуляції  $\Delta U_k$ : увів у кінетичне рівняння коагуляції Микола Альбертович Фукс).

З урахуванням цього одержуємо:

$$k_n = k_{ш} \cdot Z \cdot e^{-\frac{\Delta U_k}{RT}}$$

де  $k_n$  – константа швидкості повільної коагуляції;  $k_{ш}$  - константа швидкості швидкої коагуляції (вбачаюся за дещо тавтологічний термін); Z – стеричний фактор (враховує кількість ефективних зіткнень);  $\Delta U_k$  - потенційний бар'єр коагуляції.

Таким чином, для розрахунку константи швидкості повільної коагуляції необхідно знати потенційний бар'єр коагуляції, величина якого залежить насамперед від  $\zeta$ - потенціалу.

**Фактор стійкості**, або коефіцієнт уповільнення **W**, показує, у скільки разів константа швидкості повільної коагуляції менше константи швидкості швидкої коагуляції.

$$W = \frac{k_{ш}}{k_n} = \frac{1}{Z \cdot e^{-\frac{\Delta U_k}{RT}}}$$