

## Тема: Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Коллоидные системы характеризуются высокой раздробленностью дисперсной фазы (дисперсностью): размер коллоидных частиц обычно составляет  $10^{-9}$ -  $10^{-7}$  м. Высокая дисперсность обуславливает большую поверхность раздела фаз и как следствие - большую избыточную поверхностную энергию.

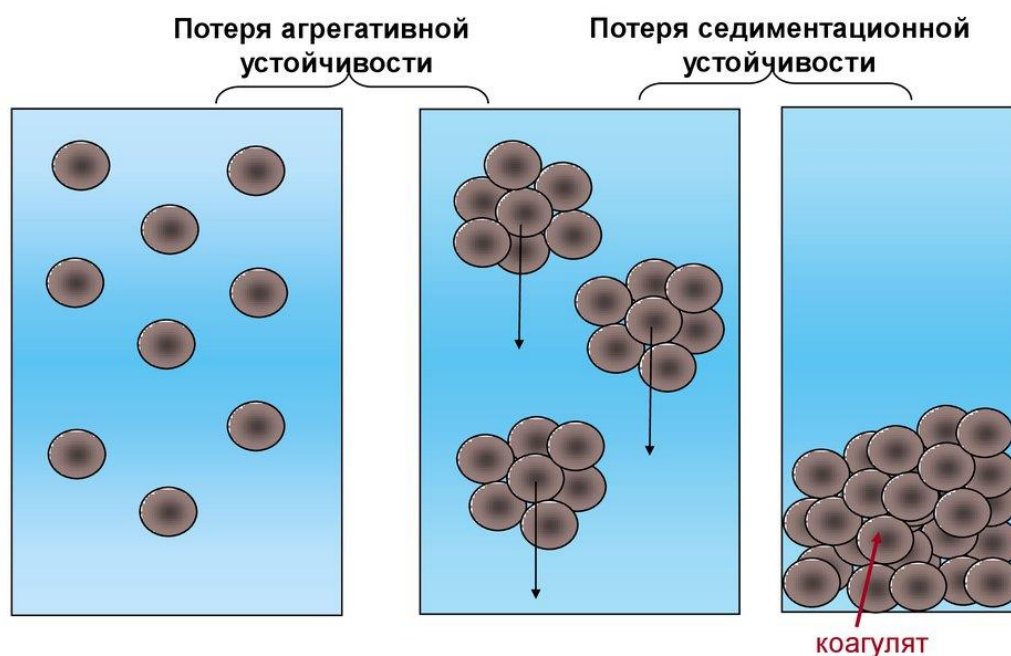
Стремление систем к уменьшению поверхностной энергии приводит к самопроизвольному уменьшению площади за счет укрупнения частиц или их агрегации. Такие системы называют агрегативно - неустойчивыми. Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии.

По предложению П.П.Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

1. **Устойчивость к осаждению дисперсной фазы - седиментационная устойчивость.** Она характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды. Седиментационной устойчивостью обладают ультрамикрорегетерогенные системы, способные участвовать в броуновском движении, в результате которого частицы дисперсной фазы с размерами  $< 1$  мкм практически равномерно распределяются по объёму дисперсионной среды.
2. **Устойчивость к агрегации её частиц - агрегативная устойчивость.** С точки зрения агрегативной устойчивости дисперсные системы могут быть термодинамически устойчивыми (лиофильными), они образуются в результате самопроизвольного диспергирования (растворения) одной из фаз. Примерами таких систем могут служить растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), мицеллярные растворы коллоидных ПАВ и другие. Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название лиофобных дисперсных систем. Такие системы не могут быть получены самопроизвольным диспергированием, для их образования должна быть затрачена внешняя энергия. Для обеспечения агрегативной устойчивости в такие системы часто вводят стабилизаторы.



## Коагуляция дисперсной системы



### Факторы агрегативной устойчивости лиофобных золей:

#### 1. Электростатический фактор устойчивости.

Возникает из-за наличия ДЭС и дзета-потенциала на поверхности частиц дисперсной фазы. Способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении  $\zeta$ -потенциала.

#### 2. Адсорбционно - сольватный фактор устойчивости.

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.

### **3. Структурно-механический фактор устойчивости.**

Обусловлен тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются слои и 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).

### **4. Энтропийный фактор устойчивости.**

Характерен для систем, в которых и частицы дисперсной фазы, и их поверхностные слои вовлекаются в тепловое движение среды. Если частицы стабилизированы веществами, обладающими длинными гибкими цепями (ВМС) и потому имеющими много конформаций (пространственное расположение атомов, молекул), 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 и увеличению внутренней энергии системы. Поэтому система стремится оттолкнуть частицы друг от друга.

### **5. Гидродинамический фактор устойчивости.**

Ему способствует увеличение плотности и динамической вязкости дисперсионной среды, в результате чего уменьшается скорость агрегации частиц дисперсной фазы.

## **Основы теории ДЛФО**

Рассмотрим более подробно электростатический фактор стабилизации коллоидных систем. Для создания потенциального барьера отталкивания коллоидных частиц и обеспечения тем самым агрегативной устойчивости в лиофобные системы (коллоидные золи) добавляют электролиты.

Добавление электролитов приводит к возникновению на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя. Образование ДЭС приводит, с одной стороны, к уменьшению межфазного натяжения, что повышает термодинамическую устойчивость систем, а с другой стороны, создает на пути агрегации частиц потенциальный барьер электростатического отталкивания (ионный фактор устойчивости).

Какова природа этого барьера?

Современная физическая теория коагуляции электролитами основана на общих принципах статистической физики, теории молекулярных сил и теории растворов. Ее авторами являются: Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау (1937-1941), Э. Фервей, Дж. Овербек (по первым буквам ДЛФО).

Суть теории: между любыми частицами при их сближении возникает **расклинивающее давление** разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания.

**Расклинивающее давление** ( $P_d$ , Па) (англ. *disjoining pressure*), термодинамический параметр, характеризующий состояние тонкого слоя (плёнки) жидкости или газа в промежутке между поверхностями тел, который определяется уравнением

$$P_d = - 1/A (dG/ dx)_{T,V,A}, \text{ где}$$

- $P_d$  — расклинивающее давление,  $N/m^2$
- $A$  — площадь поверхности взаимодействующих поверхностей,  $m^2$
- $G$  — энергия Гиббса взаимодействия двух поверхностей,  $J$
- $x$  — расстояние,  $m$
- Индексы  $T$ ,  $V$  и  $A$  означают, что температура, объём и площадь поверхности остаются постоянными в производной.

Возникновение **расклинивающего** давления связано с поверхностными силами разной природы (электрическими, магнитными, молекулярными), которые действуют в тонком поверхностном слое между двумя граничащими фазами.

**Физический смысл расклинивающего давления** заключается в следующем. Расклинивающее давление — это избыточное давление в тонкой плёнке по сравнению с гидростатическим давлением в большом объёме жидкости.

Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим действие как сил притяжения, так и сил отталкивания. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения ( $U_{пр}$ ) и энергии отталкивания ( $U_{от}$ ). Преобладает  $U_{от}$  — устойчивая система. Преобладает  $U_{пр}$  — нарушение агрегативной устойчивости — коагуляция. Изменение энергии взаимодействия между двумя частицами при их сближении изображают графически (рис. 1). Суммарную энергию системы из двух частиц (кривая 3) получают сложением  $U_{от}$  и  $U_{пр}$ :

$$U = U_{от} + U_{пр}$$

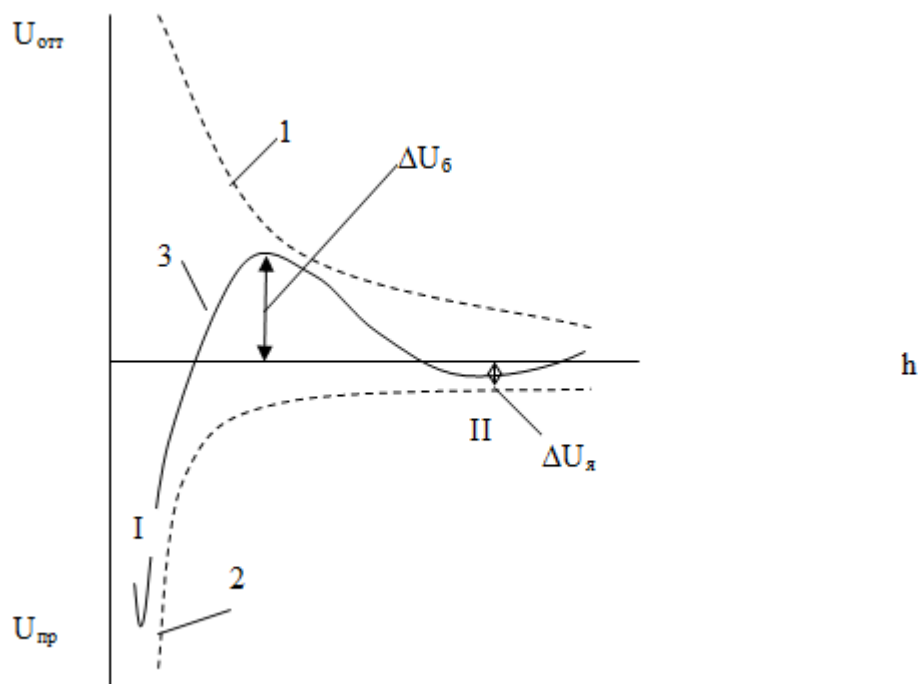


Рис. 1 - Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц: 1 – изменение энергии отталкивания с расстоянием; 2 – изменение энергии притяжения; 3 – результирующая кривая.

**Силы отталкивания** вызываются расклинивающим давлением: при сближении частиц происходит перекрывание диффузных частей ДЭС и концентрация противоионов между частицами становится выше, чем внутри фазы. Возникает поток дисперсионной среды в пространство между частицами, стремящийся разъединить их. Этот поток и создает расклинивающее давление.

**Силы притяжения** между частицами имеют природу Ван-дер-ваальсовых сил. Суммарная кривая зависимости потенциальной энергии взаимодействия при сближении одноименно заряженных частиц от расстояния между ними имеет сложную форму, поскольку и энергия притяжения, и энергия отталкивания описываются разными функциональными зависимостями. В общем случае она имеет два минимума (первичный и вторичный) и максимум - потенциальный барьер.

Максимум потенциальной энергии ( $U_b$ ) соответствует барьеру электростатического отталкивания, препятствующему агрегации частиц. На его величину оказывают влияние много факторов, но, прежде всего, значение электркинетического потенциала.

Первый минимум на кривой соответствует непосредственному соприкосновению частиц, в результате которого возникает агрегация частиц, приводящая к коагуляции, а второй - притяжению частиц, между которыми имеются прослойки среды, - образованию флуклул.

Устойчивость лиофобных систем, стабилизированных электролитами, зависит от соотношения величины электростатического барьера и кинетической энергии частиц  $E_k$ , участвующих в броуновском движении.

Если  $E_k < U_b$ , то при столкновении частицы не способны подойти друг к другу на расстояние 1 нм, и они не слипаются. **Такая система устойчива кинетически, оставаясь неустойчивой термодинамически.**

Если  $E_k > U_b$ , то сближающиеся частицы преодолевают потенциальный барьер и агрегируют друг с другом. **Такая система и кинетически, и термодинамически неустойчива.**

При введении постороннего электролита в дисперсную систему уменьшается толщина диффузного слоя, уменьшается величина электрокинетического потенциала, а, следовательно, и  $U_b$ . При достаточно высокой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается практически до нуля (изоэлектрическое состояние), потенциальный барьер отталкивания исчезает, частицы слипаются при всяком столкновении друг с другом - происходит коагуляция.

Таким образом, малые концентрации электролитов стабилизируют дисперсные системы термодинамически и кинетически, образуя на поверхности частиц двойной электрический слой. Образование ДЭС уменьшает избыточную поверхностную энергию и создает потенциальный барьер отталкивания частиц. Повышенные концентрации электролитов снижают потенциальный барьер отталкивания, вызывая тем самым агрегацию частиц при их столкновении.

Представление о расклинивающем давлении — одно из фундаментальных в коллоидной химии. Расклинивающее давление проявляется во всех случаях образования тонких слоев жидкости. Оно возникает в тонком слое жидкости не только между двумя твердыми телами различной формы, но и между жидкими и газообразными частицами дисперсной фазы в системах с жидкой дисперсионной средой и во всех других случаях, когда между двумя конденсированными телами находится тонкая прослойка жидкости.

В результате дальнейшего развития теории ДЛФО были определены четыре различные составляющие расклинивающего давления, а именно молекулярная  $\pi_m(h)$ , электростатическая  $\pi_s(h)$ , адсорбционная  $\pi_a(h)$  и структурная  $\pi_c(h)$ :

$$\pi(h) = \pi_s(h) + \pi_m(h) + \pi_a(h) + \pi_c(h)$$

Сочетание этих составляющих, которые проявляются в различных условиях, зависит от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды и

определяет более сложный, чем приведенный на рис. 1 характер зависимости взаимодействия частиц на различных расстояниях, их разделяющих.

При потере агрегативной устойчивости системы происходит укрупнение частиц дисперсной фазы. Это достигается двумя путями. Один из них, называемый **изотермической перегонкой**, заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, у которых химический потенциал меньше, в результате чего мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут.

Второй путь, наиболее характерный и общий для дисперсных систем, представляет собой **коагуляцию**, заключающуюся в слипании (слиянии) частиц дисперсной фазы. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы. Коагуляцией является и процесс слияния капель и пузырьков, обычно называемый **коалесценцией**.

Коагуляция и изотермическая перегонка вызывают нарушение седиментационной устойчивости и разделение фаз (образование хлопьев, выпадение осадков, расслоение). В концентрированных системах коагуляция может привести к образованию пространственных структур и не сопровождаться разделением фаз. Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий: при нагревании или охлаждении, интенсивном встряхивании, перемешивании, действии света и различного рода излучений, действии электрических разрядов, действии ультразвука и т.д. Наиболее часто коагуляция дисперсных систем происходит при добавлении электролитов - электролитная коагуляция.

### Действие электролитов на коагуляцию

Установлен ряд эмпирических закономерностей воздействия электролитов, которые известны под названием правил коагуляции:

1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Порог коагуляции – минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию ( $\gamma$ , моль/л; иногда  $S_k$ ). Порог коагуляции определяют по помутнению, изменению окраски или по началу выделения дисперсной фазы в осадок.

#### 2. Правило Шульце-Харди (правило значности, эмпирическое):

Коагуляционная способность электролита тем выше, чем больший заряд ионов с противоположным знаком заряда коллоидных частиц. Это правило не предусматривает прямой пропорциональности между валентностью иона и его коагулирующим действием, коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности.

В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем больше его валентность. Эта зависимость была подтверждена британским биологом Харди (Гарди) и получила название правила Шульце — Харди, или правила значности.

**Порог коагуляции можно вычислить из соотношения, теоретически найденного Дерягиным и Ландау и названным законом 6-й степени:** энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении критической концентрации ( $\gamma$ ), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора:  $k$  – константа Больцмана;  $z$ – зарядность коагулирующего иона.

## **Правило Шульце-Гарди**

- **Порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени электрического заряда ионов-коагуляторов**

$$\gamma_c = k/Z^6, \quad k - \text{коэффициент.}$$

**То есть, значения порогов коагуляции для одно-, двух-, и трехвалентных ионов как**

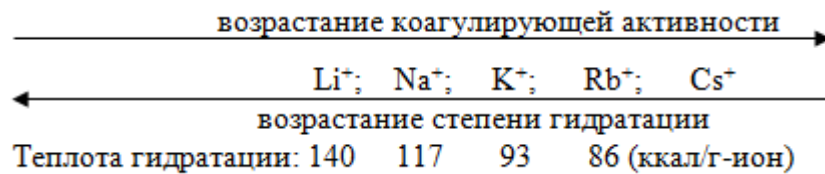
$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 : 11 : 1.$$

3. **В ряду органических ионов** коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

4. **В ряду неорганических ионов** одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации.

**Лиотропные ряды или ряды Гофмейстера** – это порядок расположения ионов по их способности гидратироваться (связывать воду). Слово "лиотропный" значит "стремящийся к жидкости" (более подходящий термин для случая водных сред – гидротропный).





5. Очень часто началу коагуляции соответствует снижение дзета-потенциала до критического значения (около 0,03 В).

6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее. Совместное действие электролитов при коагуляции смеси электролитов при коагуляции золь редко действует независимо. Наблюдаемые при этом явления можно свести к трем следующим: аддитивность, антагонизм и синергизм электролитов. Кроме того, присутствие золь с разноименно заряженными частицами может привести к взаимной коагуляции (гетерокоагуляции).

### Скорость коагуляции

Ход коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно подразделить на две стадии: медленную и быструю.

Медленная коагуляция связана с неполной эффективностью столкновений вследствие существования энергетического барьера, когда не все соударения частиц эффективны. Скорость коагуляции на этой стадии зависит от концентрации вводимого электролита.

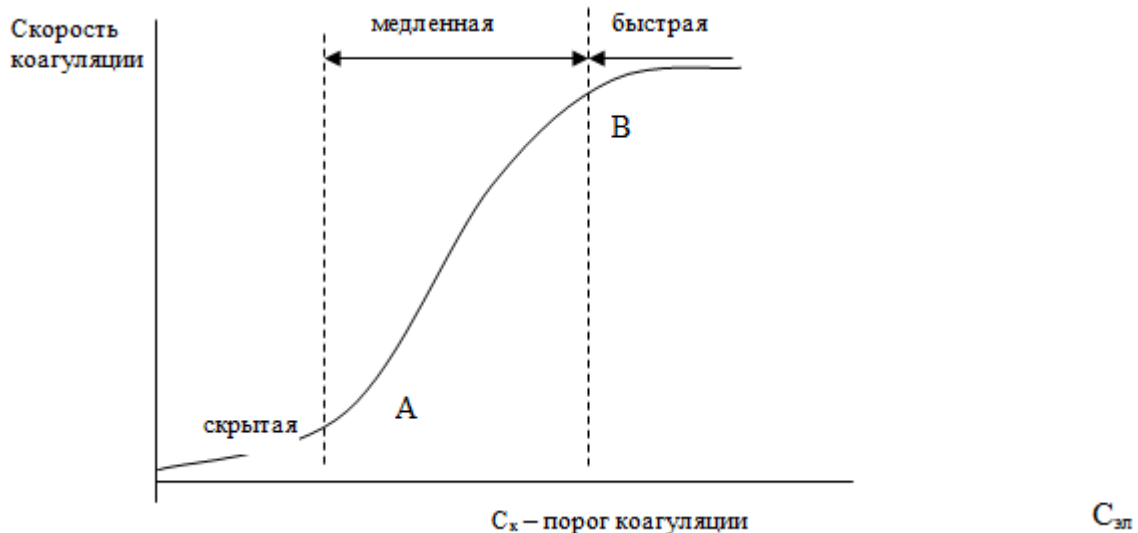


Рис. 2 - Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

**Концентрацию электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, называют порогом быстрой коагуляции.**

Быстрая коагуляция наступает при введении определенного для данной системы количества электролита (пороговой концентрации), при которой кинетическая энергия большинства частиц превышает величину указанного барьера, и каждое столкновение частиц приводит к слипанию. Поэтому на скорость быстрой коагуляции концентрация электролита уже не влияет. Коагулирующая способность электролитов, как и их адсорбционная способность, зависит от заряда и радиуса ионов (Рис. 2).

Быстрая коагуляция начинается при полном исчезновении потенциального барьера ( $U_6 = 0$ ). Если  $U_6$  несколько выше нуля, в системе протекает медленная коагуляция. Кинетика быстрой коагуляции разработана **М. Смолуховским** (1916). Принимая, что при  $U_6 = 0$  все соударения частиц являются эффективными, теория дает для константы скорости быстрой коагуляции простую формулу:

$$K_6 = 4kT / 3\eta, \quad (1)$$

где  $\eta$  - вязкость среды.

**Таким образом,  $K_6$  скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости дисперсионно среды.**

Кинетика медленной коагуляции развита в работах **Н.А.Фукса**. Для медленной коагуляции характерны условия, когда  $U_6 \neq 0$  и не все соударения частиц являются эффективными (в формулу определения константы скорости медленной коагуляции  $K_m$  вводится стерический фактор  $P$ ):

$$K_m = K_6 P \exp[-U_6 / (k_B T)] \quad (2)$$

Фуксом показано, что если  $U_6 \gg kT$ , то скорость коагуляции близка к нулю и система может быть агрегативно устойчивой.

**Отношение констант скорости быстрой  $K_6$  и медленной  $K_m$  коагуляции может служить мерой стабильности системы.**

**Согласно теории ДЛФО, при быстрой коагуляции коллоидных систем электролитами возможны два основных механизма:**

\* **концентрационная коагуляция**, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменяющемся  $\Phi_0$ - потенциале поверхности;

\* **нейтрализационная коагуляция**, происходящая в результате снижения поверхностного  $\Phi_0$ - потенциала частиц.

Тип коагуляции зависит как от свойств коллоида, так и от характера прибавляемых электролитов.



**Мари́ан Смо́лухо́вский** (фон Смолан-Смолуховский, Marian Smoluchowski; 28 мая 1872, Фордер-Брюль, близ Вены — 5 сентября 1917, Краков) — польский физик-теоретик. Применения уравнений Смолуховского простираются от физики (как макроскопических, так и субатомных систем) и химии до биологии и технических наук.



**Никола́й Альбе́ртович Фу́кс** (31 июля 1895 года, Ландварово Виленской губернии — 10 октября 1982 года, Москва) — советский учёный-физикохимик, профессор, доктор химических наук. Основоположник аэрозольных исследований в СССР, совместно с И. В. Петряновым разработал технологию производства высокоэффективных фильтров (фильтры ФП). Автор фундаментальной монографии «Механика аэрозолей».

**Концентрационная коагуляция** наблюдается в золях при увеличении концентрации электролита, т.е. ионной силы раствора. Этот механизм коагуляции осуществляется при действии индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции.

**Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция** характерна для коллоидных систем со слабозаряженными частицами. Этот вид коагуляции вызывают электролиты, имеющие ион, способный к специфической адсорбции на поверхности частиц и заряженный противоположно им. Способность к специфической адсорбции резко возрастает с увеличением заряда иона-коагулятора.

**Коагулирующая способность ионов** зависит от радиуса иона (чем больше кристаллографический радиус, тем меньше он в гидратированном состоянии, и тем больше адсорбционная, а, следовательно, и коагулирующая способности иона) и от его заряда  $z$ :

$$C_k = \text{const} / z^n \quad (\text{по теории ДЛФО } n = 6).$$

Устойчивость лиофобных золь против коагуляции возрастает в присутствии ВМВ: белков, полисахаридов и т. п. **Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом.**

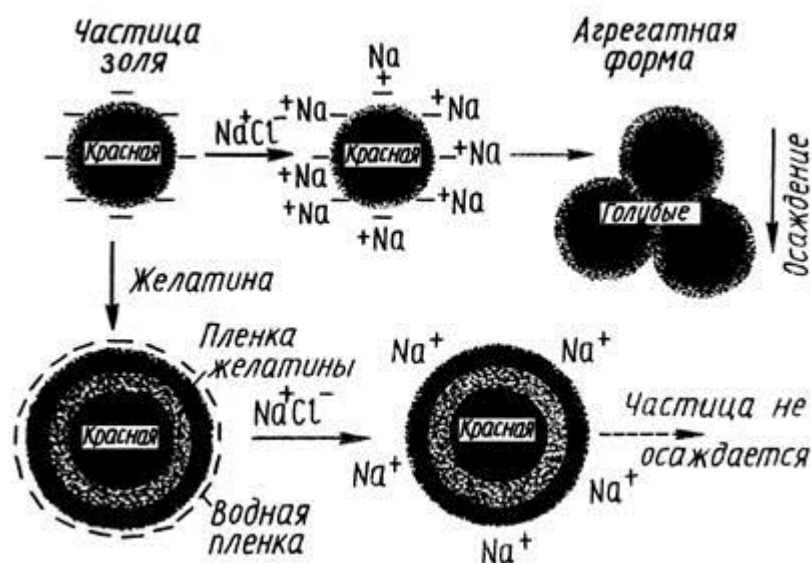
Для количественной оценки стабилизирующего действия того или иного коллоида Р.Зигмонди предложил так называемое золотое число.

**Золотое число – это минимальная масса (в мг) стабилизирующего вещества, которая способна защитить 10 мл красного золя золота (воспрепятствовать изменению цвета красный-голубой) от коагулирующего воздействия 1 мл 10%-ного раствора NaCl.** Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида.

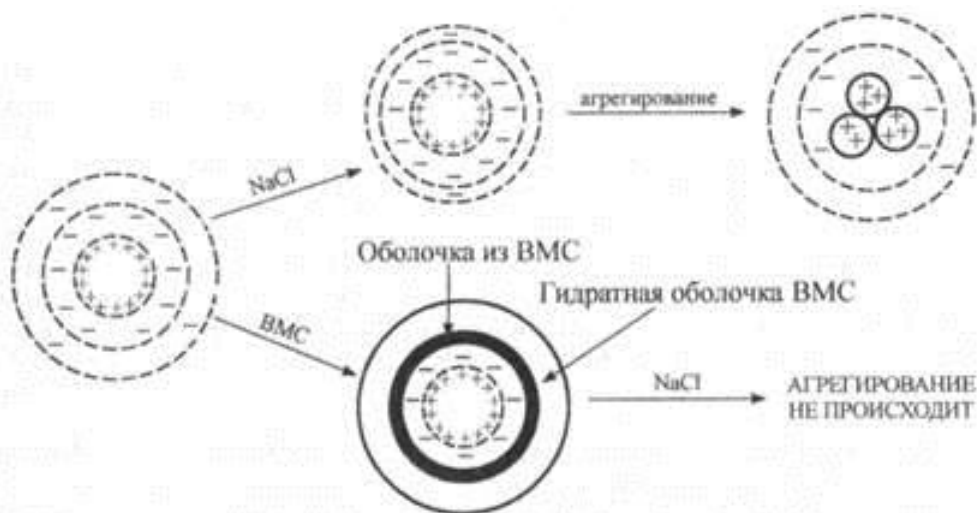
Кроме «золотого числа» для количественной оценки защитного действия ВМС используют «рубиновое», «скркбряное», «железное» и другие числа. Очевидно, что чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМВ. Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатин, казеинат натрия (защитные числа 0,01 - 0,1), а более слабым - крахмал, декстрин (защитные числа 20 - 45).

Макромолекулы ВМВ адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные слои, которые повышают гидрофильность коллоидных частиц. Вследствие этого усиливается взаимодействие частица - растворитель. Сольватные слои обеспечивают большое расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМВ образуют-

ся гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится, например, к желатине).



А)



Б)

Рис. 3 – Схемы, иллюстрирующие коагулирующую способность электролита и защитное действие ВМС

В то же время при малых добавках ВМВ в ряде случаев наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называют сенсбилизацией. По всей видимости, при малой концентрации ВМВ на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными ее участками на двух частицах дисперсной фазы.

## Советские ученые в аббревиатуре ДЛФО?



**Борис Влади́мирович Деря́гин** (27 июля [9 августа] 1902, Москва — 16 мая 1994, Москва) — советский и российский физикохимик, профессор (1935), член-корреспондент Академии наук СССР (1946), академик Российской академии наук (1992). Лауреат Государственной премии СССР.

Заложил основы современной науки о коллоидах и поверхностях, создав учение о расклинивающем давлении и поверхностных силах, теорию устойчивости коллоидов и тонких плёнок, известную в литературе, как теория ДЛФО.



**Лев Дави́дович Ланда́у** (часто именуемый коллегами-физиками *Дау*!; 9 (22) января 1908, Баку — 1 апреля 1968, Москва) — советский физик-теоретик, основатель научной школы, академик АН СССР (избран в 1946 году). Лауреат Нобелевской премии по физике 1962 года.

## Учебные тесты

### Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

1. Что подразумевают под устойчивостью дисперсных систем?

а) постоянство их свойств во времени; б) устойчивость по отношению к укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы; в) постоянство распределения частиц дисперсной фазы по объему; г) устойчивость к осаждению частиц дисперсной фазы.

2. Какие виды устойчивости дисперсных систем выделены по предложению Н.П.Пескова?

а) устойчивость к слипанию частиц – коагуляционная устойчивость; б) устойчивость к объединению частиц дисперсной фазы – агрегативная устойчивость; в) устойчивость к разделению фаз – седиментационная (кинетическая) устойчивость; г) устойчивость к осаждению дисперсной фазы – диспергационная устойчивость.

3. По А.П. Ребиндеру различают:

1) Термодинамически устойчивые системы, образующиеся при самопроизвольном диспергировании, - лиофильные системы;

2) Термодинамически неустойчивые дисперсные системы, обладающие различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц, - лиофобные системы.

К какому виду систем принадлежат предлагаемые объекты?

а) молоко; б) желатина; в) рубиновое стекло; г) сырая нефть.

4. Большинство дисперсных систем агрегативно неустойчивы. Они обладают избытком поверхностной энергии, поэтому в них самопроизвольно идут процессы ее снижения за счет укрупнения частиц. Укрупнение может идти двумя путями:

1 – *Эффект Кельвина или изотермическая перегонка* – перенос вещества от мелких частиц к крупным;

2 – *Коагуляция* – слипание или *коалесценция* – слияние частиц.

По какому пути пойдут указанные процессы и явления?

а) выпадение дождя; б) скисание молока; в) помутнение пива; г) рост сталактитов в пещерах; д) «старение» мыльной пены; е) расслоение майонеза.

5. Укажите факторы кинетической устойчивости зелей.

а) дисперсность системы; б) вязкость среды; в) присутствие в растворе посторонних веществ (электролитов или ВМС); г) разность плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

6. Укажите факторы агрегативной устойчивости золей.

а) броуновское движение; б) температура; в) дисперсность; г) присутствие в растворе посторонних веществ (электролитов или ВМС).

7. Какие определения **не** соответствуют содержанию понятия «коагуляция»?

а) процесс укрупнения мицелл золя за счет соединения друг с другом; б) процесс всплытия створоженной дисперсной фазы; в) процесс слипания мицелл золя под влиянием внешнего воздействия; г) явление прохождения через поры фильтра свежесаженного осадка при промывании большим количеством воды.

8. Какое явление носит название **сенсбилизация**?

а) повышение устойчивости коллоидов при малых добавках ВМВ; б) снижение устойчивости коллоидов при введении растворов электролитов; в) снижение устойчивости коллоидов при малых добавках ВМВ

### Задачи для самостоятельного решения

Наименьшее количество электролита, вызывающего начало коагуляции, называется порогом коагуляции ( $\gamma$ ):

$$\gamma = \frac{c \cdot V \cdot 1000}{V + V_3} \left( \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right) \quad (1.1)$$

где:  $c$  – концентрация электролита, моль/л;

$V_3$  – объём золя, мл;

$V$  – объём раствора электролита, достаточный для начала коагуляции, мл.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью иона:

$$P = \frac{1}{\gamma} \quad \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}$$

Согласно эмпирическому правилу Шульце – Харди, коагулирующее действие иона тем больше, чем выше его валентность. Коагулирующие способности одно-, двух- и трехзарядных ионов находятся в соотношении:

$$P_1 : P_2 : P_3 = 1 : 64 : 729$$



1. Для некоторого золя пороги коагуляции оказались равными (моль/л)  
 $C(\text{KNO}_3) = 50,0$ ;  $C(\text{MgCl}_2) = 0,717$ ;  $C(\text{AlCl}_3) = 0,093$ ;  
 $C(\text{NaCl}) = 51,0$ ;  $C(\text{MgSO}_4) = 0,810$ ;  $C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,095$   
Определить знак заряда золя

2. Для золя AgI определены пороги коагуляции (моль/л)  
 $C(\text{KCl}) = 256,0$ ;  $C(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$ ;  $C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$ ;  
 $C(\text{KNO}_3) = 260,0$ ;  $C(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$ ;  
Определить знак гранулы золя и написать формулу мицеллы.

3. В три колбы налито по 100 см. куб. золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для явной коагуляции золя потребовалось добавить в первую - 10,5 мл. 1 н. KCl; во вторую 62,5 мл. 0,01 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в третью - 37,0 мл 0,001 н.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Вычислить пороги коагуляции и определить знак частиц золя.

4. Золь AgCl получен смешиванием равных объёмов 0,0095 М KCl и 0,012 н.  $\text{AgNO}_3$  какой из электролитов:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , или  $\text{MgSO}_4$  будет обладать наименьшей коагулирующей способностью?

### Примеры решения задач

<http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1595-porog-koagulyatsii-zolya-zadachi-16-19>

#### Порог коагуляции золя гидроксида хрома (3)

**№1.** Рассчитайте пороги коагуляции золя гидроксида хрома (3), если для коагуляции 20 мл золя требуется 1 мл 0,0005 М раствора ортофосфата натрия или 1 мл 1М раствора хлорид натрия. Каков знак заряда частиц золя?

**Решение:**

Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое вызывает коагуляцию, называется порогом коагуляции ( $C_k$ , ммоль/дм<sup>3</sup>). Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$C_k = (C_э \cdot V_{эл}) / (V_{эл} + V_з),$$

где

$C_э$  – эквивалентная концентрация (молярная концентрация эквивалента), моль/л;

$V_{эл}$ . – объемы электролита, мл;

$V_з$ . – золя соответственно, мл.

$$C_э(\text{Na}_3\text{HO}_4) = C_M(\text{Na}_3\text{HO}_4) \cdot 3 = 0,0005 \cdot 3 = 0,0015 \text{ моль/л};$$

$$C_э(\text{NaCl}) = C_M(\text{NaCl}) \cdot 1 = 1 \cdot 1 = 1 \text{ моль/л}.$$

**Согласно правилу Шульце-Гарди** коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем, его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд.

В нашем случае электролитами-коагулянтами являются растворы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Согласно правилу *Шульце-Гарди* коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем, его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд. Поскольку в этих электролитах заряд катиона одинаков по величине и не может повлиять на порог коагуляции, то вполне очевидным будет предположить, что ионами-коагулянтами выступают анионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$\text{Ск.}(\text{PO}_4^{3-}) = (0,0015 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}) / (1 \text{ мл} + 20 \text{ мл}) = 0,0000714 \text{ моль/л}$  или  $0,0714 \text{ ммоль/л}$ ;

$\text{Ск.}(\text{Br}^-) = ((1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}) / (1 \text{ мл} + 20 \text{ мл})) = 0,0476 \text{ моль/л}$  или  $47,6 \text{ ммоль/л}$ .

Наименьший *порог коагуляции* (или наибольшая коагулирующая способность) у трехзарядного фосфат-иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , следовательно, гранулы золя гидроксида хрома (3) заряжены положительно, т.е. потенциалопределяющими ионами в коллоидной мицелле являются *гидратированные катионы хрома*  $\text{Cr}^{3+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### **Выбор коагулирующего электролита**

**№2.** Какой из перечисленных электролитов будет обладать более сильным коагулирующим действием: нитрат калия, сульфат магния или фосфат калия. Поясните выбор.

**Решение:**

Коагуляцию золя вызывает тот из ионов добавляемого электролита, чей заряд противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд.



Допустим, что коагуляцию золя вызывают катионы, тогда наиболее сильным коагулирующим действием будет обладать сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ , т.к. заряд иона магния имеет наибольшее значение ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Если же коагуляция золя вызвана анионами, то более сильным коагулирующим действием будет обладать фосфат калия  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , т.к. фосфат-ион

( $\text{PO}_4^{3-}$ ) имеет наибольший заряд.

<https://studopedia.org/9-52979.html>

**№3.** Определите знак заряда коллоидных частиц и порог коагуляции электролитов, если для того, чтобы вызвать коагуляцию  $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  был израсходован следующий объем раствора электролитов указанной концентрации:

Электролит	$\text{KNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	13,3	3,4	0,074
$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,45	0,028	0,054

Решение:

Согласно правилам коагуляции электролитами коагуляцию вызывают ионы, заряд которых одинаков с противоионами мицелл. В нашем случае катионы всех электролитов одновалентны, а пороги коагуляции разные, следовательно, коагуляцию вызывают анионы электролитов, валентность которых неодинакова. Поэтому заряд частицы положительный.

[https://litgid.com/read/fizicheskaya\\_i\\_kolloidnaya\\_khimiya\\_zadachi\\_i\\_uprazhneniya\\_uchebnoe\\_posobie/page-12.php](https://litgid.com/read/fizicheskaya_i_kolloidnaya_khimiya_zadachi_i_uprazhneniya_uchebnoe_posobie/page-12.php)

"Физическая и коллоидная химия. Задачи и упражнения. Учебное пособие" - Под ред. Белопухова С.Л. 2015

**№4.** Коагуляция золя сульфида мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль/л золя. Как соотносятся между собой коагулирующие силы ионов-коагуляторов, имеющих разные заряды?

Решение:

Коагулирующая сила ионов – величина, обратная порогу коагуляции. Коагулирующую силу однозарядного иона принимают равной единице. Коагулирующую силу иона большего заряда ( $S$ ) вычисляют по формуле:

$S = C_1 / C_n$ , где  $C_1$  и  $C_n$  – пороги коагуляции одно- и  $n$ -зарядного иона соответственно.

Таким образом, коагулирующая сила двухзарядного иона магния будет равна:

$$S(\text{Mg}^{2+}) = 50 \text{ ммоль/л} / 0,72 \text{ ммоль/л} = 69,44.$$

Трехзарядного иона алюминия –

$$S(\text{Al}^{3+}) = 50 / 0,093 = 537,63.$$

Соотноситься между собой они будут как 1 : 70 : 538, что соответствует правилу Шульце-Гарди.

**№5.** Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации.

В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 М  $\text{NaNO}_3$ , во вторую – 0,012 л 0,01 н  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , а третью – 0,007 л 0,001 н  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц золя.

Решение:

Добавляемые электролиты –  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – содержат анион  $\text{NO}_3^-$  и катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

**№6.** Вычисление порога коагуляции электролита с учетом заряда иона-коагулятора.

Порог коагуляции раствора  $\text{KNO}_3$  для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитать порог коагуляции  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  для этого золя.

Решение:

Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы.

Порог коагуляции  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  будет в 729 раз меньше, чем у  $\text{KNO}_3$ , то есть  $C(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 60/729 = 0,082$  ммоль/л.