

1. Определения: дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности.

Коллоидная химия – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и в растворах.

Дисперсные системы – системы, в которых одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе.

Среда, в которой находится раздробленное (диспергированное) вещество, называется дисперсионной средой, а раздробленное вещество в виде частиц разных размеров – дисперсной фазой.

Степень раздробленности частиц называется степенью дисперсности, которая измеряется величиной, обратной среднему диаметру

$$D = 1/d \quad [m^{-1}]$$

Для характеристики степени раздробленности часто используют удельную поверхность $S_{уд}$.

$$S_{уд} = S_{\text{дисп. фазы}} / V_{\text{дисп. фазы}} \quad [m^{-1}]$$

$S_{\text{дисп. фазы}}$, $V_{\text{дисп. фазы}}$ – площадь и объем дисперсной фазы.

Физический смысл понятия «удельная поверхность» – суммарная поверхность всех частиц, общий объем которых составляет 1 м^3 или общая масса которых равна 1 кг .

2. Классификация дисперсных систем:

По дисперсности системы подразделяют на 3 типа:

Тип системы	Размер частиц, м
1. грубодисперсные	$10^{-4} - 10^{-7}$
2. коллоидно-дисперсные	$10^{-7} - 10^{-9}$
3. молекулярные и ионные растворы	$< 10^{-9}$

Таким образом, коллоидные системы по размеру частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Примерами дисперсных систем являются взвесь эритроцитов ($7 \cdot 10^{-6}$), кишечной палочки ($3 \cdot 10^{-6}$ м), вирус гриппа ($3 \cdot 10^{-6}$ м), вирус гриппа ($1 \cdot 10^{-7}$ м), золь золота ($1 \cdot 10^{-6}$ м) и т.д.

Высокодисперсные коллоидные растворы, у которых дисперсная фаза – твердая, а дисперсионная среда – жидкая, называются золями. Золи, у которых дисперсионной средой является вода, называют гидрозолями. Если дисперсионной средой служит органическая жидкость, коллоидный раствор называется органозолем.

Общим свойством коллоидных растворов является взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз, однако степень этого взаимодействия может быть различной.

Для **лиофильных (гидрофильных)** коллоидов характерно сильное межмолекулярное взаимодействие дисперсной фазы со средой, которое приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг дисперсной фазы (растворы белка, крахмала, агар-агара, гуммиарабика и др.).

Лиофобные (гидрофобные) коллоиды слабо взаимодействуют с растворителем и образуют вокруг себя только тонкую оболочку из молекул растворителя (золи металлов, сернистого мышьяка, хлористого серебра и др.). Лиофобные золи являются основным классом коллоидных растворов, у которых ярко выражена гетерогенность и высокая дисперсность. Характерной единицей структуры лиофобных частиц является мицелла, представляющая собой сложную частицу с переменным числом адсорбированных ионов или молекул.

3. Методы получения коллоидных растворов.

Коллоидные растворы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Поэтому они могут быть получены либо путем укрупнения молекул или ионов истинных растворов (**конденсация**), либо измельчением частиц грубодисперсных систем (**диспергирование**) (см. схему стр. 198).

Диспергированием называют тонкое измельчение твердых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются дисперсные системы: порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Механическое диспергирование осуществляют с помощью различных способов измельчения: раздавливание, истирание, дробление, расщепление, которые проводят в дробилках, жерновах и мельницах разной конструкции. В фармацевтическом производстве, где измельчению подвергаются растительные сырьевые материалы, используют траво- и корнерезки, машины с дисковыми пилами.

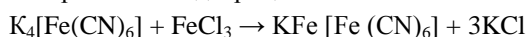
Ультразвуковое диспергирование (физический метод) происходит под действием звукосмещающих сжатий и расширений системы, что сопровождается появлением разрывающих сил, ведущих к измельчению вещества. Таким путем получают высокодисперсные эмульсии и суспензии, в том числе пригодные для внутривенного введения. Кроме того, при действии ультразвука на коллоидные растворы, эмульсии, суспензии происходит их стерилизация, т.к. ультразвук разрушает тела микроорганизмов.

Хотя методы диспергирования все более совершенствуются, однако для достижения максимальной дисперсности 10^{-7} – 10^{-9} м, пригодны только методы конденсации.

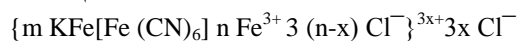
Пептизация (физико-химический метод) – процесс перехода свежего осадка в золь под влиянием пептизаторов, т.е. диспергирующих веществ.

Под понятием «свежий» осадок понимается осадок рыхлой структуры, между частицами которого имеются прослойки дисперсионной среды независимо от продолжительности существования осадка. Слежавшиеся осадки со слипшимися частицами не поддаются диспергированию путем пептизации. Выбор способа пептизации определяется условиями получения и свойства осадка.

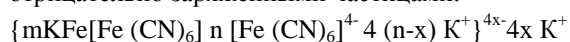
При **адсорбционной** пептизации к частицам осадка, на которых отсутствует двойной электрический слой добавляется электролит – пептизатор, способный к избирательной адсорбции (в соответствии с правилом Панета – Фаянса). Например, если осадок труднорастворимого соединения гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури) получен в ходе химической реакции при стехиометрическом соотношении реагентов, то на частицах берлинской лазури отсутствует ДЭС, т.к. в системе нет ионов, способных к избирательной адсорбции.



Для осуществления адсорбционной пептизации можно взять раствор $FeCl_3$ или $K_4[Fe(CN)_6]$. При пептизации раствором $FeCl_3$ образуется золь $KFe[Fe(CN)_6]$ зеленого цвета с положительно заряженными частицами:



При пептизации раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется золь $KFe[Fe(CN)_6]$ темно-синего цвета с отрицательно заряженными частицами:

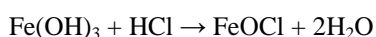


Химическая (диссолюционная) пептизация применяется к осадкам, не имеющим ДЭС на своих частицах, в тех случаях, когда отсутствует электролит- пептизатор.

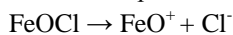
В этом случае осадок на фильтре обрабатывают небольшой порцией реагента, растворяющего поверхностный слой зерен осадка, в результате образуется некоторое количество электролита, необходимого для пептизации остальной части осадка.

Например, осадок $Fe(OH)_3$ получен при стехиометрическом соотношении реагентов по реакции $FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$

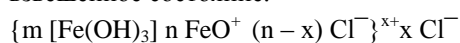
Для образования электролита-пептизатора осадок $Fe(OH)_3$ обрабатывают небольшим количеством HCl .



Образовавшийся оксихлорид диссоциирует на ионы и служит пептизатором.

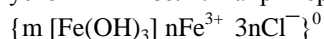


Создавая двойной электрический слой вокруг частиц $Fe(OH)_3$, пептизатор переводит их во взвешенное состояние.

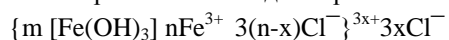


Пептизации путем **промыывания растворителем** подвергают осадки, которые были получены в присутствии большого избытка одного из реагентов. В этом случае на частицах осадка имеется ДЭС, но он сильно сжат за счет высокой концентрации электролита, при этом кулоновские силы отталкивания между частицами осадка не проявляются.

Для восстановления сил электростатического отталкивания частиц необходимо понизить концентрацию электролита в осадке. Для этого осадок на фильтре промывают чистым растворителем или дисперсионной средой. Излишний избыток электролита вымывается, и через фильтр начинает проходить устойчивый золь. Например, мицелла золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до промывания имела вид



после промывания осадка строение мицеллы



Заряды коллоидных частиц ($3x^{+}$) создают силы отталкивания между ними, способствуют переходу осадка в коллоидный раствор.

Конденсация может протекать как химическим, так и физическим путем. В обоих случаях в гомогенной среде возникает новая фаза, имеющая коллоидную дисперсность. Общим условием образования новой фазы является состояние пересыщения раствора или пара. При возникновении местных пересыщений образуются агрегаты из нескольких молекул, которые и становятся зародышами новой фазы. Роль зародышей могут выполнять имеющиеся или вносимые в системы центры кристаллизации – пылинки, небольшие добавки готового золя и т.д. Чем больше число центров кристаллизации и меньше скорость роста кристаллов, тем выше дисперсность получаемых зольей.

Практически это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании.

Наиболее наглядный пример **физической конденсации** – образование тумана. При понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью или твердым телом и в газовой фазе возникает новая жидкая или твердая фаза, в результате система становится гетерогенной – образуется туман или дым.

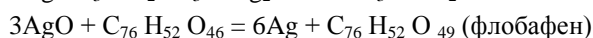
Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO и др.

К физической конденсации относится также метод **замены растворителя**. Он основан на том, что раствор вещества прибавляют понемногу к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько мало растворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Примером могут служить гидрозоли серы, холестерина или канифоли, получаемые вливанием спиртовых растворов этих веществ в воду.

Химическая конденсация – любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы:

Реакции восстановления обычно используются для получения зольей благородных металлов (Pt, Au, Al). В качестве восстановителей используются вещества, обладающие слабыми восстановительными свойствами, например, газообразный водород, формалин, танин и т.д.

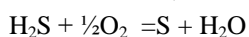
Золь металлического серебра можно получить, восстанавливая разбавленные растворы солей серебра в щелочной среде танином ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$)



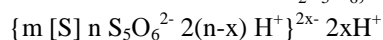
Строение мицеллы золя можно представить в виде:



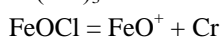
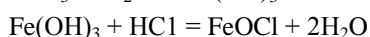
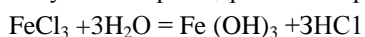
Реакции окисления применяют, например, для получения зольей серы



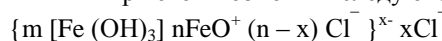
Наряду с серой в реакциях окисления обычно образуются полиотионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, которая является стабилизатором золя.

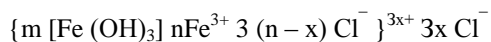


Гидролизом широко пользуются при получении зольей из солей, если в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества. Так, например, нерастворимая гидроокись железа получается при гидролизе хлорного железа по уравнению



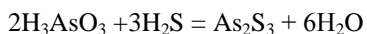
При этом возможны следующие схемы строения мицелл:



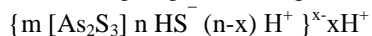


Реакции двойного обмена позволяют получать многие золи труднорастворимых соединений.

Примером может служить получение золя сернистого мышьяка



При проведении реакции в присутствии избытка H_2S мицелла золя будет иметь строение.



4. Методы очистки коллоидных растворов.

Гидрофобные золи при их образовании почти всегда «загрязняются» различными примесями, чаще всего электролитами. Особенно загрязняются золи, в которых в избытке введен стабилизатор. Чаще в системе присутствует исходный электролит. Для получения коллоидных растворов с наибольшей устойчивостью необходимо удалять из них примеси. Рассмотрим различные методы очистки зольей.

Диализ. Диализ – это процесс освобождения коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Этот метод очистки, предложенный еще Грэмом, является наиболее простым и доступным. Процесс очистки основан на способности примесных ионов и молекул малых размеров свободно проникать через полупроницаемые мембраны, тогда как крупные коллоидные частицы такой способностью не обладают.

Полупроницаемыми являются различные растительные, животные и искусственные мембраны; их можно приготовить из пергамента, бычьего, свиного и рыбьего пузыря; из коллодия, целлофана и т.д. Приборы, в которых проводится диализ, называют диализаторами. В нем очищаемый золь контактирует с проточной дистиллированной водой через полупроницаемую мембрану. Чем больше разность концентраций по обе стороны мембраны, тем эффективнее идет диализ. Вот почему очистка золя ускоряется, если во внешней камере диализатора вода проточная или часто сменяется. Однако даже при этих условиях диализ идет очень медленно, длится иногда недели и даже месяцы и требует огромного количества растворителя. Для ускорения процесса диализа было предложено использовать электрический ток.

Электродиализ. Этот метод представляет собой ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. В электродиализаторах различных конструкций имеется три камеры с внутренними стенками из полупроницаемых мембран. В средней камере наливают коллоидный раствор, подлежащий очистке, а во внешние камеры растворитель – проточную воду. Во внешних камерах находятся электроды, на которые подается напряжение постоянного тока. При падении потенциала 20-50 в/см и более образуется направленное движение ионов к соответствующим электродам. Поскольку ионы свободно проходят через полупроницаемую перегородку, а коллоидно-дисперсные частицы не проходят, коллоидный раствор постепенно очищается от электролитов.

Продолжительность электролиза в отличие от простого диализа измеряется не днями, а лишь часами и минутами, причем затрата растворителя сведена до минимума. В настоящее время широкое применение метод электродиализа получил в биохимии и медицине, а также в народном хозяйстве.

Компенсационный диализ или вивидиализ. Для исследования биологических жидкостей Михаэлисом и Рона был предложен метод, позволяющий определять концентрацию тех или иных низкомолекулярных веществ, находящихся в свободном состоянии в коллоидных растворах.

Сущность компенсационного диализа заключается в том, что жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами с различными концентрациями определяемого вещества. Так, например, сахар в сыворотке крови, не связанный с белками, определяется путем диализа сыворотки против изотонического раствора, к которому прибавляют различные количества сахара. Концентрация сахара в солевом растворе при диализе не меняется лишь в том случае, если оно равно концентрации свободного сахара в сыворотке. Этот метод позволяет судить об истинных концентрациях веществ в исследуемых коллоидных растворах. Таким путем, например, было выявлено наличие глюкозы и мочевины в крови в свободном состоянии.

Примерно на том же принципе основано прижизненное определение низкомолекулярных составных частей крови методом вивидиализа (вивидиффузия по Абелю). В концы перерезанного кровеносного сосуда вставляют стеклянные канюли, разветвленные части которой соединяются между собой трубочками из коллодия и вся система погружается в сосуд, заполняемый физиологическим раствором NaCl или водой. Было установлено, что аммиакаты в крови, так же как и глюкоза, могут находиться в свободном состоянии.

На принципе компенсационного вивидиализа был сконструирован аппарат, получивший название «искусственной почки», при помощи которого можно освобождать кровь от продуктов обмена веществ и, следовательно, временно замещать функцию больной почки. Показаниями к применению «искусственной почки» является острая почечная недостаточность, например, при отравлении сулемой, сульфаниламидными препаратами, при уремии после переливания крови, при тяжелых ожогах, токсикозе беременности и т.п.

Ультрафильтрация. Ультрафильтрацией называют фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны, которые укрепляются в специальных ультрафильтрах на твердой пористой подкладке.

Поскольку через поры обычной фильтровальной бумаги (от 1,5 до 5 мк) коллоидно-дисперсные частицы проходят легко, при ультрафильтрации пользуются специальными фильтрами, например целлофаном или фильтровальной бумагой, пропитанной коллодием. При ультрафильтрации дисперсная фаза остается на фильтре. Обычно процесс ультрафильтрации проводят под разрежением или под повышенным давлением.

Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной степенью пористости, можно в известной мере произвести разделение коллоидных частиц и одновременно приблизительно определить их размеры. Этим методом впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

В настоящее время методы ультрафильтрации иногда применяют в сочетании с электродиализом. Этот комбинированный метод получил название метода **электроультрафильтрации**. Как видим, метод электроультрафильтрации по скорости превосходит метод электродиализа. Идея этого метода впервые была высказана А.В.Думанским, который применил центрифугу для осаждения коллоидных частиц. За последние годы этот метод получил исключительно широкое применение в коллоидной химии. В ультрацентрифуге оседают не только коллоидные частицы гидрофобных коллоидов, но и молекулы белков и высокомолекулярных соединений. Данный метод используют для вычисления молекулярного веса высокомолекулярных соединений, для определения среднего радиуса коллоидных частиц.

5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем (броуновское движение, диффузия, осмос).

Как показали многочисленные исследования коллоидные системы по молекулярно-кинетическим свойствам ничем принципиально не отличаются от истинных растворов. Только эти свойства и них выражены значительно слабее (в сотни и тысячи раз) слабее.

Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотичного движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь всё время беспорядочно движутся.

Броуновское движение совершенно не зависит от природы вещества, оно изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается за счёт ускоренного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1 сек частица испытывает около 10^{20} ударов). Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается выше. Вот почему частицы размером 4-5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение прекращается вообще.

Траектория движения коллоидных частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации. Количественной мерой перемещения частиц при броуновском движении является величина среднего смещения (или сдвига) частицы $\bar{\Delta}$ за некоторый промежуток времени t . Смещением или сдвигом называют расстояние между начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений (ось x). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении. Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени $\bar{\Delta}$ может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную всех смещений без учета направления движения:

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

где n -число смещений (число отрезков ломанной линии); $\bar{\Delta}_i$ -отдельные проекции смещения на ось x .

А.Эйнштейном и М.Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время t равно:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi r \eta N_A} \cdot t$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; η – вязкость среды; r – радиус взвешенных частиц; N_A – постоянная Авогадро; t – время.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина $\bar{\Delta}^2$ обратно пропорциональна радиусу частицы r . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина её смещения. С увеличением размера частиц прежде всего поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается колебательное.

Диффузия. Вследствие молекулярно-кинетического движения частицы дисперсной фазы испытывают случайные смещения, например вверх и вниз. Однако если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидно-дисперсных частиц за счет их беспорядочно-теплого движения (у коллоидных частиц – броуновского движения) получил название **диффузии**. Диффузия как самопроизвольный процесс для всех дисперсных систем подчиняется одним и тем же закономерностям, установленным Фиком для газов. Согласно первому закону Фика скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую проходит диффузия, и градиенту концентрации. Математически этот закон имеет следующее выражение:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

где dm – масса вещества (в молях или граммах), продифференцированное за бесконечно малое время dt

через площадь S ; $\frac{dc}{dx}$ – падение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути dx , D –

коэффициент диффузии, индивидуально характеризующий диффузионную способность данной дисперсной системы. Этот коэффициент выражает количество вещества, диффундирующего в единицу времени (1 сек) через единицу площади (1 см²) при градиенте концентрации, равном единице.

Осмотическое давление коллоидных растворов. Явление осмоса присуще коллоидным растворам, хотя и в меньшей мере, чем истинным (молекулярным). Значение осмоса особенно велико в физиологических процессах, так как в любом организме каждая клетка снабжена полупроницаемой мембраной. Равновесное осмотическое давление для растворов не электролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению:

$$\pi = cRT$$

где c – молярная концентрация.

В свою очередь $c = \frac{v}{N_A}$, где v – частичная концентрация; N_A – постоянная Авогадро. Под

частичной концентрацией понимают число частиц (ионов, молекул, коллоидных частиц) в единице объема раствора.

В связи с этим уравнение Вант-Гоффа можно записать так:

$$\pi = \frac{v}{N_A} RT$$

Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

6. Седиментационная устойчивость и равновесие коллоидных систем.

Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил – силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т.е. к равномерному распределению в

объеме. В зависимости от преобладания тех или иных сил в системе наблюдается осаждение частиц дисперсной фазы (под влиянием сил тяжести) или (в случае преобладания сил диффузии) выравнивание концентраций во всем объеме. Процесс оседания частиц под действием сил тяжести носит название седиментации (от лат. *sedimentum*-оседание). Скорость оседания частиц зависит от разности плотностей частиц ($d - d_0$), а также от вязкости этой среды η и математически выражается следующим уравнением:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_0) \cdot g}{\eta} \quad \text{где } v - \text{ скорость оседания частиц, } r - \text{ радиус частиц, } d \text{ и } d_0 - \text{ плотности}$$

диспергированного вещества и растворителя, η – вязкость среды, g – ускорение силы тяжести.

Диффузия в случае более мелких частиц дисперсной фазы протекает с большей скоростью и замедляется с увеличением их размера. Если степень дисперсности вещества мала, то частицы не совершают броуновского движения, следовательно, их способность к диффузии равна нулю. В данном случае сила тяжести значительно преобладает над силами диффузии.

Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии.

7. Оптические свойства коллоидных систем.

низкомолекулярных веществ, а также от грубодисперсных систем. Наиболее характерными оптическими свойствами коллоидно-дисперсных систем являются опалесценция, эффект Фарадея-Тиндаля и окраска.

В зависимости от длины волны видимого света и относительных размеров частиц дисперсной фазы рассеяние света принимает различный характер. Если размер частиц превышает длину световых волн, то свет от них отражается по законам геометрической оптики. При этом часть светового излучения может проникать внутрь частиц, испытывать преломление, внутреннее отражение и поглощаться.

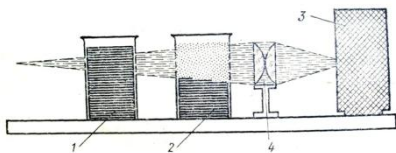


Рассеивание света частицей, меньшей световой полуволны (схема): MN-направление освещающего луча

Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света; свет как бы обходит (огibtает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т.е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название **опалесценции**. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т.е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в появлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Окраска в отраженном свете, как правило, сдвинута в сторону большей частоты видимой части спектра. Так, белые золи (золь хлорида серебра, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

Эффект Фарадея-Тиндаля. Дифракционное рассеяние света впервые было замечено М.В.Ломоносовым. Позднее, в 1857 г. Это явление наблюдал Фарадей в золях золота. Наиболее детально явление дифракции (опалесценции) для жидких и газовых сред было изучено Тиндалем (1868).

Если взять один стакан с раствором хлорида натрия, а другой – с гидрозолем яичного белка, трудно установить, где коллоидный раствор, а где истинный, так как на вид обе жидкости бесцветны и прозрачны. Однако эти легко различить, проделав следующий опыт. Наденем на источник света (настольную лампу) светонепроницаемый футляр с отверстием, перед которым в целях получения более узкого и яркого пучка света поставим линзу. Если на пути света поставить два стакана, в стакане с золем увидим световую дорожку (конус), ВТО время как в стакане с хлоридом натрия луч не заметен. По имени ученых, впервые наблюдавших это явление, светящийся конус в жидкости был назван конусом (или эффектом) Фарадея – Тиндаля. Этот эффект является характерным для всех коллоидных растворов.



Эффект Тиндаля

1-стакан с раствором NaCl; 2-стакан с гидрозоле яичного белка; 3-настольная лампа со светонепроницаемым футляром; 4-оптическая линза

Появление конуса Фарадея – Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами. Их размеры находятся в пределах $0,1 - 9,001$ мкм, а длина волн видимой части спектра лежит в границах $0,76 - 0,38$ мкм. Поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на неё свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Таким – образом, эффект Фарадея – Тиндаля – явление, совершенно идентичное опалесценции и отличается от последней только способом коллоидного состояния, т.е. микрогетерогенности системы.

Теория рассеяния света коллоидно–дисперсными системами была разработана Рэлеем в 1871 г. Она устанавливает зависимость интенсивности (количества энергии) рассеянного света (I) при опалесценции и в конусе Фарадея-Тиндаля от внешних и внутренних факторов. Математически эта зависимость выражается в виде формулы, получившей название формулы Рэлея:

$$I = K \cdot \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad (7)$$

где I – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света, K – константа, зависящая от показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы, n -число частиц в единице объема золя, λ – длина волны падающего света, V – объем каждой частицы.

Из формулы следует, что рассеяние коротких волн происходит более интенсивно. Поэтому бесцветные золи в проходящем свете кажутся красноватыми, а в рассеянном голубыми.

Явлением светорассеяния Рэлей объяснял голубой цвет неба, а индийский ученый Раман – цвет морской воды. Однако рассеяние света в этих случаях происходит не за счет присутствия высокодисперсных примесей (например пылинок, мельчайших капелек воды и т.п.). В 1907 г. Л.И.Мандельштам показал, что рассеянный свет возникает только в оптически не однородной среде, так как в этом случае показатель преломления меняется при переходе от одного участка к другому. Позднее Смолуховский (1908) доказал, что такое нарушение однородности среды может возникнуть в результате теплового движения молекул как местное изменение (флуктуация) плотности, т.е. совершенно самопроизвольно на короткое время могут возникать очень малые участки, отличающиеся от соседних своей плотностью. В силу этого возникает разность показателей преломления между отдельными участками атмосферы (или морской воды) и как следствие – рассеяние света.

Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных (особенно металлических) растворов ярко окрашены в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра. Так, золи As_2S_3 имеют ярко-желтый, Sb_2S_3 – оранжевый, $Fe(OH)_3$ – красновато-коричневый, золота – ярко-красный цвет и т.п.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Многим зольям присуще также явление полихромии (многоцветности), т.е. свойство зольей одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления приобретать различную окраску. В данном случае окраска зольей зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную. Интересно отметить, что цвет металла в не дисперсном состоянии ничего не имеет общего с его цветом в коллоидном состоянии.

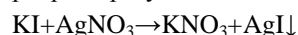
Необходимо отметить, что интенсивность окраски золя в десятки и сотни раз больше, чем молекулярных растворов. Так, желтая окраска золя As_2S_3 в слое толщиной в 1 см хорошо заметна при весовой концентрации $10^{-4}\%$, а красный цвет золя золота замечен даже при концентрации $10^{-6}\%$.

Красивая и яркая окраска многих драгоценных камней (рубинов, изумрудов, сапфиров, топазов) обусловлена содержанием в них ничтожных (не определяемых даже на лучших аналитических весах) количеств примесей тяжелых металлов и их оксидов, находящихся в коллоидном состоянии. Так для искусственного получения яркого рубинового стекла, употребляемого для автомобильных, велосипедных и прочих фонарей, достаточно на одну тонну стеклянной массы добавить всего лишь 100 грамм коллоидного золота.

8. Строение лиофобных коллоидных частиц.

Элементарная коллоидная частица называется мицеллой. Строение мицеллы может быть рассмотрено лишь приближенно, т.к. она не имеет определенного состава.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции

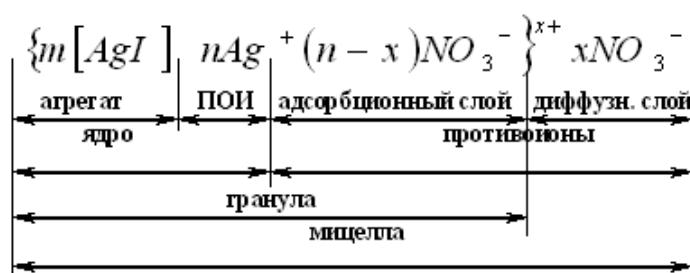


Основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого AgI , включающие в себя m молекул AgI – они называются **агрегатом**.

Поверхность агрегата обладает запасом свободной энергии и избирательно адсорбирует ионы из окружающей среды. Экспериментально установлено, что **на поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируется тот ион, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение (правило Панета - Фаянса).**

Таким образом, агрегат мицеллы, состоящий из кристаллов AgI , может адсорбировать из раствора ионы Ag^+ и I^- , что определяется избытком тех или иных ионов в растворе. В результате этого процесса агрегат с адсорбированными ионами приобретает отрицательный или положительный заряд. Эта частица называется ядром, а адсорбированные ионы – потенциалопределяющими (ПОИ) или потенциалообразующими.

После возникновения заряда ядро начинает притягивать из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы), образуется **двойной** электрический слой (ДЭС). Некоторая часть противоионов очень прочно притягивается к ядру, образуя адсорбционный слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем называют частицей или **гранулой**. Остальные противоионы под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно и носят название **диффузного слоя**.



Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем называется **границей (или поверхностью) скольжения**, она обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды.

9. Строение двойного электрического слоя, заряд и электрокинетический потенциал коллоидной частицы.

ДЭС возникает на границе твердое тело – жидкость в результате избирательной адсорбции ионов на твердой поверхности или в процессе диссоциации твердого вещества с поверхности. При этом поверхность твердого тела приобретает ионы определенного знака (ПОИ), к которым из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака (противоионы). Согласно современной теории ДЭС (Штерна) противоионы находятся в двух положениях: одна часть входит в состав адсорбционного слоя (плотный слой или слой

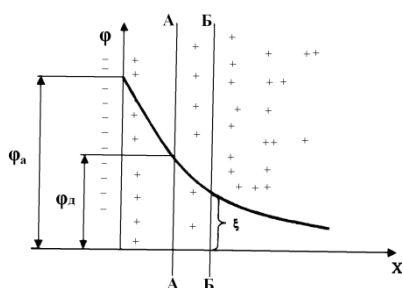
Гельмгольца), другая часть находится в диффузном слое (слой Гуи). В отличие от адсорбционного слоя противоионы диффузного слоя не закреплены, они способны перемещаться вглубь жидкости.

Толщина адсорбционного слоя δ определяется размерами противоионов, она не превышает 1 нм. Толщина диффузного слоя в зависимости от концентрации электролитов в дисперсионной среде может быть от 1 до 1000 нм.

Образование ДЭС приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Относительное перемещение заряженных частиц и жидкости происходит не по границе твердого тела с жидкостью, а за пределами этой границы по плоскости (границе) скольжения (линия ББ).

При движении частиц дисперсной фазы часть жидкости, находящаяся на поверхности твердого тела увлекается частицами и перемещается вместе с ними. Поэтому плоскость (граница) перемещения находится на некотором расстоянии от твердого тела (линия ББ) - и называется **плоскостью скольжения**. Потенциал на плоскости скольжения называется **электрокинетическим или дзета - потенциалом** (ξ). Однако в ДЭС точное расстояние от твердой поверхности до поверхности скольжения неизвестно. Поэтому приближенно можно принять, что поверхность скольжения проходит по границе между адсорбционным и диффузионным слоями ионов, и ξ - потенциал близок к ϕ_d .



ϕ_a – потенциал, возникающий на границе между твердой поверхностью (агрегатом) и потенциалопределяющими ионами, называется потенциалом адсорбционного слоя;

ϕ_d – потенциал, возникающий на границе между адсорбционным и диффузным слоем (линия АА), называется потенциалом диффузного слоя.

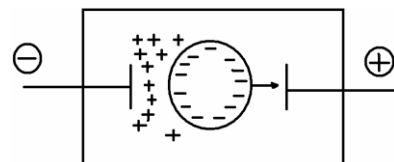
Потенциал $\phi_{дэс}$ снижается по мере удаления от поверхности твердого тела, причем, в адсорбционном слое наблюдается линейное снижение, а в диффузионном - снижение происходит по экспоненциальному закону и не так резко, как в адсорбционном слое.

10. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал оседания, потенциал течения. Электрофоретическая скорость. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.

Электрокинетическими называют такие явления, в которых наблюдается связь между электрическим полем и кинетическим. К ним относятся: электрофорез, электроосмос, потенциал седиментации, потенциал течения.

Электрофорез – направленное перемещение частиц дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов.

При наложении внешней разности потенциалов происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, в результате чего частица получает определенный заряд и перемещается к соответствующему электроду, диффузный слой противоионов движется в противоположную сторону.



Скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине их ξ -потенциала (уравнение Гельмгольца-Смолуховского). Линейная скорость изменяется пропорционально напряженности поля E и не может служить характеристикой частиц. Поэтому введено понятие **электрофоретической подвижности** ($V_{э.ф.}$), которая равна скорости движения частицы при напряженности поля равной единице.

V – линейная скорость перемещения частиц.

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

$$V = \frac{\varepsilon_0 \cdot \xi}{k\eta} E$$

$$V_{э.ф.} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \xi}{k\eta}$$

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.
 η – вязкость среды, Па·С.
 E – напряженность поля, В/м.

k – коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических $k = 0,66$, а для цилиндрических – $k = 1$)

Электрофорез используют для получения новых материалов, нанесения покрытий, очистки веществ от примесей. В медицине электрофорез применяют для введения лекарственных веществ. На кожу пациента накладывают тампон, а сверху – электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. В ходе этой процедуры частички лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма человека.

Электроосмос – направленное перемещение жидкости в пористом теле под действием приложенной разности потенциалов.

Прибор для наблюдения осмоса представляет собой U - образную трубку, в которой между электродами располагается пористое тело (мембрана) из силикагеля, глинозема или других материалов. В прибор наливают воду или водный раствор и отмечают уровень жидкости в коленах трубки. Если к электродам приложить разность потенциалов, то противоионы диффузного слоя, слабо связанные с поверхностью твердой фазы (мембраны), будут перемещаться к соответствующему электроду и увлекать за собой дисперсионную среду (водный раствор). Скорость течения жидкости зависит от величины ξ -потенциала и определяется по уравнению Гельмгольца-Смолуховского.

Электроосмос используют для обезвоживания пористых материалов (древесины, грунта, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности).

Потенциал седиментации – возникновение потенциала при перемещении твердых частиц в жидкой фазе, это явление – обратное электрофорезу.

Потенциал течения – возникновение потенциала при продавливании жидкости через пористую мембрану. Это явление обратное электроосмосу.

Явления потенциала течения и седиментации наблюдаются в производствах в которых осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензии и эмульсии при разделении фаз. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

11. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Факторы устойчивости.

Различают 2 типа устойчивости коллоидов: кинетическую и агрегативную.

Под **кинетической устойчивостью** понимают свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая. Кинетическая устойчивость зависит от дисперсности, вязкости среды, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и других факторов.

Агрегативная устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности этой фазы. По этому свойству дисперсные системы делят на 2 класса:

а) Термодинамически устойчивые (**лиофильные**) коллоиды, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМВ и др.) При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$);

б) Термодинамически неустойчивые (**лиофобные**) системы (золи, суспензии, эмульсии). Для них $\Delta G > 0$.

Исходя из этого, можно сделать вывод о невозможности существования лиофобных коллоидных растворов в течение долгого времени. Опыт опровергает такой вывод. На самом деле большинство лиофобных золь обладает заметной агрегативной устойчивостью, которая обеспечивает время их существования до десятка лет.

2. Факторы устойчивости.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на кинетические и термодинамические.

К термодинамическим факторам относятся следующие:

1) электростатический – способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц (ϕ) и особенно электрокинетического (ζ) потенциала;

2) адсорбционно-сольватный – приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела;

3) энтропийный – является дополнительным к двум первым факторам и действует в высокодисперсных системах, частицы дисперсной фазы которых участвуют в броуновском движении; способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

К кинетическим факторам устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц дисперсной фазы, относятся:

1) структурно-механический – связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;

2) гидродинамический – снижает скорость агрегации вследствие изменения вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обуславливаются одновременным действием нескольких факторов. При этом основную роль играют два фактора агрегативной устойчивости: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания, и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и механически препятствующий ее сближению с другими частицами.

12. Коагуляция и факторы ее вызывающие. Теории коагуляции Фрейндлиха и ДЛФО.

Коагуляция – процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов (потеря агрегативной устойчивости) с последующей потерей кинетической устойчивости.

Коагуляция может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием (встряхивание, перемешивание и т.д.), высокочастотными колебаниями, ультрацентрифугированием. Однако наиболее важным фактором является действие электролитов.

Опытным путем установлены закономерности воздействия электролитов на коагуляцию, которые называются **правилами коагуляции**:

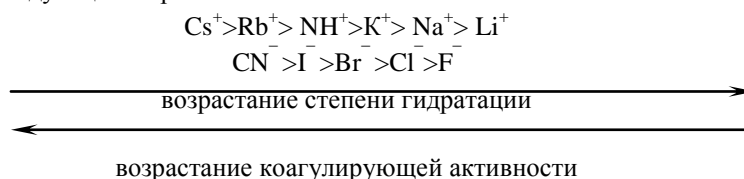
1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, называется **порогом коагуляции**, он обычно обозначается V или C_k и выражается в моль/л. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, по изменению окраски раствора или по началу выделения дисперсной фазы в осадок.

2. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд; эта закономерность называется **правилом значности или Шульце-Гарди**.

Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за 1, то коагулирующая способность 2-х зарядных ионов будет на порядок больше, а 3-х зарядных – на 2 порядка.

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; например, в ряду однозарядных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяется следующим образом:



Эти ряды называются **лиотропными рядами**.

5. Часто началу коагуляции соответствует снижение ξ -потенциала до критического значения ($\sim 0,03$ В).

6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее. Например, при коагуляции золя As_2S_3 , частица которого имеет отрицательный заряд, хлоридом бария, в осадке содержится некоторое количество Ba^{2+} .

Кинетика коагуляции. Коагуляция коллоидов начинается тогда, когда электрокинетический потенциал снизится до некоторой критической величины, соответствующей определенной концентрации электролита – **порога коагуляции**.

Чем больше к коллоидному раствору прибавлено электролита, тем больше скорость коагуляции. При некоторой концентрации электролита величина ξ -потенциала падает до нуля. При этом все столкновения частиц приводят к коагуляции, скорость коагуляции будет максимальной. Дальнейшее увеличение концентрации электролита уже не будет влиять на скорость коагуляции.

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

Медленная коагуляция происходит в растворах, в которых ξ -потенциал больше нуля $\xi > 0$. Если $\xi = 0$, то коагуляцию называют быстрой.

Польский ученый М. Смолуховский разработал теорию быстрой коагуляции, при этом он сделал следующие допущения:

- 1) частицы монодисперсны и имеют сферическую форму.
- 2) сила взаимодействия между частицами не учитывается.
- 3) для коагуляции частицам достаточно сблизиться до определенного расстояния.
- 4) частицы дисперсной фазы имеют коллоидные размеры и перемещаются за счет броуновского движения.
- 5) учитывается только взаимодействие 2х частиц.

Теория Смолуховского дает возможность рассчитать численную концентрацию:

$$n_i = n_0 \frac{(\tau / \tau_{0.5})^{i-1}}{(1 + \tau / \tau_{0.5})^{i+1}}$$

где n_0 – первоначальное число частиц.

n_i – число частиц, оставшихся ко времени τ ;

i – порядок частиц (одиночные, двойные, тройные). τ – время от начала коагуляции.

$\tau_{0.5}$ – время половинной коагуляции, в течение которого число частиц уменьшается вдвое.

Суммарное число частиц всех порядков Σn ко времени τ

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + \tau / \tau_{0.5}} \quad \text{или} \quad \Sigma n = \frac{n_0}{1 + k n_0 \tau} \quad \tau_{0.5} = \frac{1}{k n_0}$$

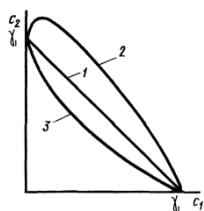
k – константа скорости коагуляции, которая зависит только от температуры и вязкости (η) дисперсионной среды и характеризует быстроту коагуляцию.

$$K_{теор} = \frac{4RT}{3N_A \eta}$$

R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

N_A – число Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23}$.

Если экспериментально полученная константа меньше теоретической $K_{экс} < K_{теор}$, то имеет место медленная коагуляция.



Коагуляция зольей смесями электролитов

При коагуляции зольей смесями электролитов могут наблюдаться 3 случая: аддитивность, антагонизм и синергизм.

Коагуляция смесями электролитов

Прямая 1 соответствует аддитивному действию электролитов, их коагулирующее действие в смеси определяют по правилу простого сложения. Такое явление наблюдается, когда ионы – коагуляторы обладают одинаковой зарядностью и близкой степенью гидратации (смеси $KCl + KNO_3$, $NaCl + KCl$).

Кривая 2 характеризует антагонизм смесей. Антагонизм наблюдается, например, при коагуляции зольей AgI смесями $Al(NO_3)_3$ и K_2SO_4 , $Ti(NO_3)_4$ и Na_2SO_4 .

Кривая 3 характеризует синергизм, электролиты взаимно усиливают действие каждого из них, и для коагуляции зольи их требуется меньше, чем по правилу аддитивности. Это явление встречается реже, чем антагонизм. Примером может служить смесь $LiCl$ и $CaCl_2$ в их действии на гидрозоль H_2S .

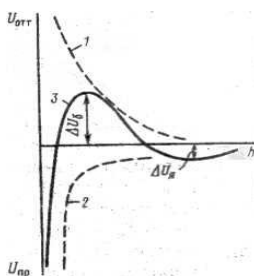
4. Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО.

Адсорбционная, электростатическая и ряд других теорий устойчивости и коагуляции не объяснили всех экспериментальных фактов, но сыграли положительную роль в развитии науки об устойчивости коллоидных систем. Их важнейшие положения вошли составной частью в современную теорию устойчивости, которая хорошо согласуется с поведением типично лиофобных дисперсных систем.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау (1937), Э.Фервеем и Я.Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО. Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Состояние системы зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания. Преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости системы. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляции. Природа сил притяжения и отталкивания различна. Энергия притяжения обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами. Силы отталкивания, согласно теории ДЛФО, носят электростатический характер. Они проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются.

Так как слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ($U_{\text{отт}} > 0$, $U_{\text{пр}} < 0$), то знак суммарного давления зависит от преобладания какого-то из взаимодействий.

Изменение энергии взаимодействия между двумя частицами при их сближении можно изобразить графически :



Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц: 1 – энергии отталкивания; 2 – энергии притяжения; 3 – результирующая кривая;

На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами. Энергию отталкивания принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат. Изменение этой энергии с расстоянием выражает кривая 1. Энергию притяжения, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс. Ее зависимость от расстояния выражается кривой 2. Суммарная энергия системы выражается суммой энергии притяжения и энергии отталкивания:

$$E = U_{\text{отт}} + U_{\text{пр}}$$

Анализ результирующей потенциальной кривой позволяет выделить на ней следующие характерные участки: в области малых расстояний на кривой имеется глубокий первичный минимум (потенциальная яма), что указывает на значительное преобладание энергии притяжения. В области больших расстояний, также может быть некоторое превосходство энергии притяжения, что отражается вторичным неглубоким минимумом (вторая потенциальная яма). В области средних расстояний на кривой имеется максимум, и если он расположен над осью абсцисс, то появляется потенциальный энергетический барьер сил отталкивания $\Delta U_б$. Величина $\Delta U_б$ тесно связана с агрегативной устойчивостью системы.

Частицы дисперсной фазы обладают определенной кинетической энергией (kT), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние.

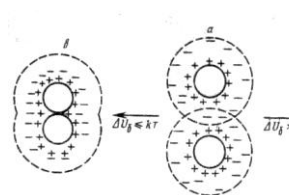


Схема взаимодействия коллоидных частиц: а – перекрывание диффузных слоев; б – агрегативно устойчивая система; в – коагуляция

Для коагуляции коллоидные частицы должны сближаться на такое расстояние, при котором энергия их взаимного молекулярного притяжения, обусловленного Ван-дер-ваальсовыми силами, была бы больше энергии теплового (броуновского) движения. Выполнение этого условия для сферических частиц возможно, если расстояние между поверхностями частиц станет малым по сравнению с радиусами частиц.

Сближению коллоидных частиц на достаточно малые расстояния препятствует электростатическое отталкивание между их двойными электрическими слоями. Силы электростатического отталкивания возникают лишь при перекрытии диффузных слоев коллоидных частиц. Если же толщина двойного слоя уменьшается, то коллоидные частицы получают возможность более тесного сближения без возникновения сил отталкивания. При достаточно малых расстояниях силы притяжения преобладают над броуновским движением, и в этот момент происходит слипание, или коагуляция, частиц. На больших расстояниях, для крупных ассиметричных частичек, имеющих форму палочек или пластинок, энергия взаимодействия может быть в несколько раз больше энергии броуновского движения, что приводит к взаимному притяжению этих частиц. Создается возможность возникновения слабосвязанных структур с гелеобразным состоянием. Так как энергия взаимного притяжения довольно слаба, то эти структуры легко разрушаются при простом встряхивании, однако через некоторое время покоя образующийся золь снова превращается в гель.

Это явление изотермического обратимого перехода золь \leftrightarrow гель получило название **тиксотропии**.

Тиксотропные структуры возникают лишь при определенных концентрациях коллоидных частиц и электролитов, причем период их застудневания – величина постоянная для каждой системы.