

## Занятие №32

### Устойчивость коллоидных растворов. Изучение процесса коагуляции золя электролитами. Определение порога коагуляции. Подтверждение правила Шульце-Гарди.

По внешнему виду коллоидные растворы напоминают обычные истинные растворы: они почти прозрачны, внешне однородны, для них характерны диффузия, осмос, изменение температуры кипения и замерзания по сравнению с чистым растворителем и т. д. Однако само существование коллоидных систем уже противоречит законам термодинамики, требующих минимума энергии, так как такие системы обладают значительным запасом межфазной (поверхностной) энергии.

Под *устойчивостью коллоидной системы* понимают ее способность сохранять без изменения малый размер частиц и равномерное распределение их в объеме.

*Устойчивость коллоидных систем* классифицируется на кинетическую (или седиментационную) и агрегативную.

1) *Кинетическая (седиментационная) устойчивость* – это способность вещества дисперсной фазы, то есть коллоидных частиц, находиться во взвешенном состоянии, равномерно распределяться по всему объему раствора и не оседать под действием силы тяжести. Кинетическая устойчивость обязана малому размеру частиц ( $10^{-5} - 10^{-7}$  см), которым еще присуще хаотическое броуновское движение, затухающее с увеличением размера частиц.

2) *Агрегативная устойчивость* характеризуется способностью частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым сохранять определенную дисперсность в целом, или способность коллоидной системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной поверхностной энергии на межфазной поверхности.

Эта устойчивость обусловлена в основном наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов (при сближении частиц увеличиваются силы

отталкивания между ними). Другим фактором является образование на поверхности частиц сольватных оболочек из молекул растворителя. При некотором упрощении можно считать, что сольватная оболочка сформирована за счет сольватации ионов диффузного слоя. Исследования показали, что сольватные оболочки благодаря своей упругости и повышенной вязкости препятствуют слипанию частиц, производя «расклинивающее действие».

Факторы влияющие на агрегативную устойчивость отличны от факторов влияющих на кинетическую устойчивость. Повышение температуры, интенсифицируя броуновское движение, препятствует осаждению частиц и, следовательно, повышает кинетическую устойчивость системы. Однако при интенсификации броуновского движения увеличивается возможность слипания частиц в результате их столкновения, что снижает агрегативную устойчивость коллоидного раствора и приводит к укрупнению частиц. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению кинетической устойчивости коллоидной системы.

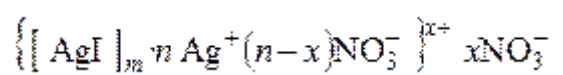
*Коагуляция (слипание)* коллоидных частиц происходит в результате столкновений при броуновском движении. Коагуляцию вызывают: длительный диализ, механические воздействия, сильное охлаждение или нагревание, пропускание электрического тока, действие ультразвука, старение, добавление электролитов и неэлектролитов.

Все электролиты при определенной концентрации способны вызвать коагуляцию коллоидных систем. При этом коагуляция обусловлена потерей обоих факторов агрегативной устойчивости. Различают скрытую и явную коагуляцию. *Скрытая (медленная) коагуляция* соответствует начальной медленной стадии, когда не каждое столкновение коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, поэтому ее трудно обнаружить визуально. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют седиментационную устойчивость. При явной коагуляции каждое столкновение частиц приводит к образованию агрегатов, что сопровождается изменением цвета системы, образованием мути и выпадением осадка.

В устойчивом состоянии коллоидные частицы обладают  $\xi$ -потенциалом порядка 100 мВ. При добавлении электролита  $\xi$ -потенциал уменьшается и уже при снижении его до критического значения (25–30 мВ) начинается коагуляция, т. е. для коагуляции обязательно достижение изоэлектрического состояния, когда  $\xi = 0$ .

1) Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита. Эта величина, выраженная в ммоль/л, называется *порогом медленной коагуляции*  $C_K$ . Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*  $P$ . Концентрация электролита, с которой скорость коагуляции перестает зависеть от концентрации, называется *порогом быстрой коагуляции*.

2) Коагулирующее действие оказывает ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Например, для положительно заряженного золя AgI



коагуляторами будут анионы.

3) *Правило Шульце – Гарди*: величина порога коагуляции данного коллоидного раствора зависит от заряда иона–коагулятора, причем чем выше заряд этого иона, тем ниже величина порога коагуляции.

Значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов примерно обратно пропорциональны 6–й степени их зарядности.

Например, на положительно заряженный золь  $Fe(OH)_3$  коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь  $As_2S_3$  – катионы, т.е. противоионы электролита-коагулятора. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона будет на порядок больше, а трёхзарядного – на два порядка.

4) Коагулирующая способность катионов и анионов одинаковой зарядности возрастает по мере увеличения радиуса иона, т.к. в этом случае уменьшается гидратная оболочка и гидратированный ион сильнее

притягивается к заряженной поверхности. Например для катионов щелочных металлов получен следующий ряд:

$$P_{\text{Cs}^+} > P_{\text{Rb}^+} > P_{\text{K}^+} > P_{\text{Na}^+} > P_{\text{Li}^+}.$$

Для анионов:

$$P_{\text{CSN}^-} > P_{\text{I}^-} > P_{\text{Br}^-} > P_{\text{Cl}^-}.$$

Итак, различие в коагулирующей способности ионов одного и того же заряда связано с неодинаковой степенью гидратации. Чем сильнее гидратирован ион, тем в большей степени гидратная оболочка экранирует его заряд и тем слабее его притяжение к противоположно заряженной поверхности. В результате его коагулирующая способность уменьшается.

5) Коагулирующая способность многих органических веществ намного выше неорганических, что связано с их высокой адсорбционной способностью. Высокая адсорбционная способность громоздких органических ионов обусловлена тем, что они слабо сольватируются и легко поляризуются.