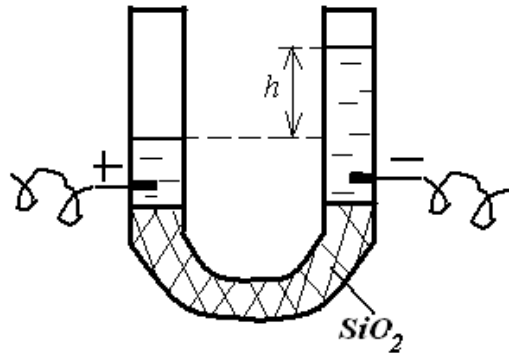


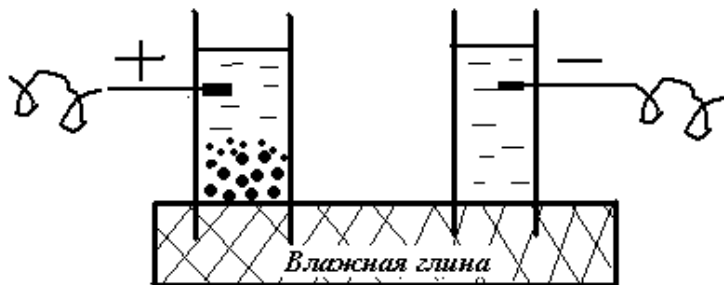
Электрические свойства дисперсных систем

Электрокинетические явления

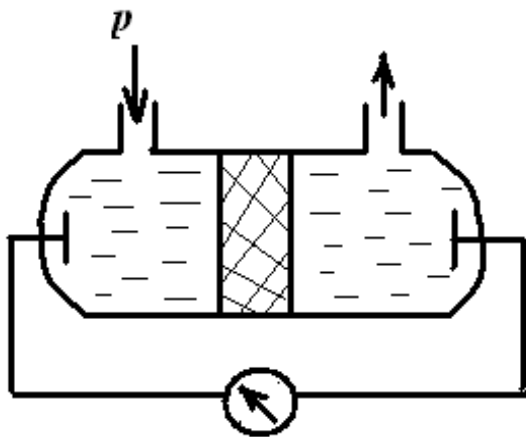
Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейсом в 1808 г.



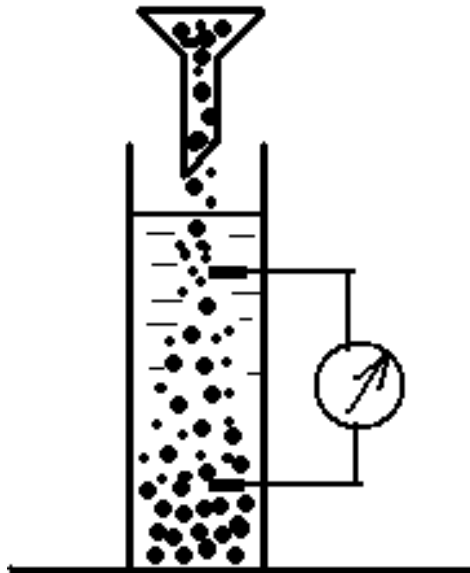
Электроосмос - явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.



Электрофорез - явление перемещения дисперсной фазы относительно неподвижной жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля



Потенциал течения (Квинке, 1859г) – возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсионной фазы.



Потенциал оседания (Дорн, 1879) – возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.

Открытые явления были названы **электрокинетическими**, так как в них обнаруживалась связь между скоростью протекания (кинетикой) и электрическим полем.

Причиной электрокинетических явлений является наличие на границе раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС).

Причины возникновения ДЭС

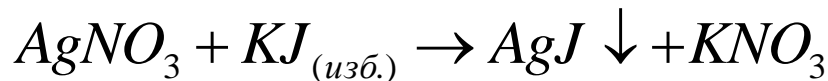
I. Неравенство электрохимических потенциалов ионов в кристаллической решетке тв. тела и ионов в растворе:

$$\tilde{\mu}_{тв} \neq \tilde{\mu}_{р-р}$$

Электрохимический потенциал – химический потенциал плюс электрохимическая составляющая

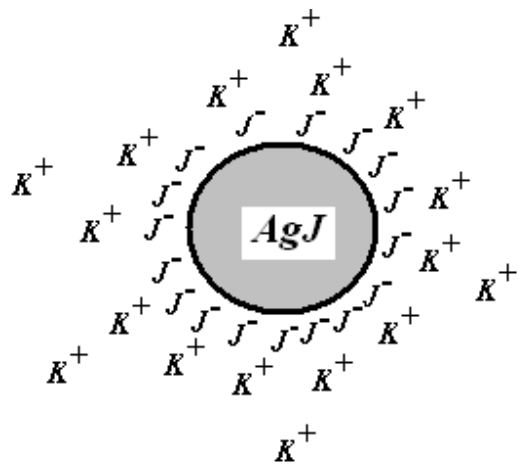
$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$$

A. Адсорбционный механизм образования ДЭС



Если $\tilde{\mu}_{J_{р-р}^-} > \tilde{\mu}_{J_{тв}^-}$, то иодид – ионы (потенциалопределяющие ионы – ПОИ) будут терять свою сольватную оболочку и адсорбироваться на поверхности твердой фазы, заряжая частицу отрицательно.

К отрицательно заряженной частице из раствора за счет электростатического притяжения будут притягиваться ионы противоположного знака (противоионы – ПИ) - ионы калия.

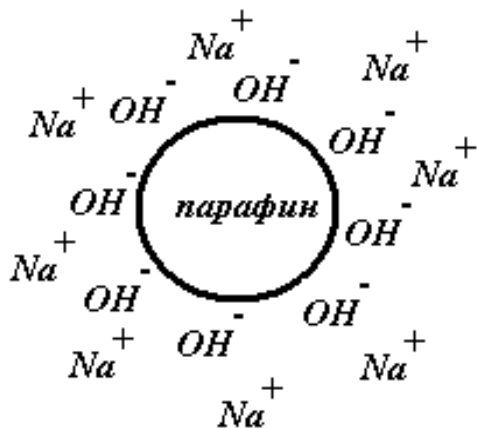


В. Механизм поверхностной диссоциации

Если $\mu_{J_{me}^-} > \mu_{J_{p-p}^-}$, то иодид – ионы с поверхности будут переходить в раствор за счет поверхностной диссоциации и образовывать у поверхности внешнюю обкладку ДЭС.

Поверхность твердой фазы в этом случае зарядится положительно - внутренняя обкладка ДЭС.

II. Образование ДЭС за счет специфической адсорбции ионов, не входящих в кристаллическую решетка твердой фазы.



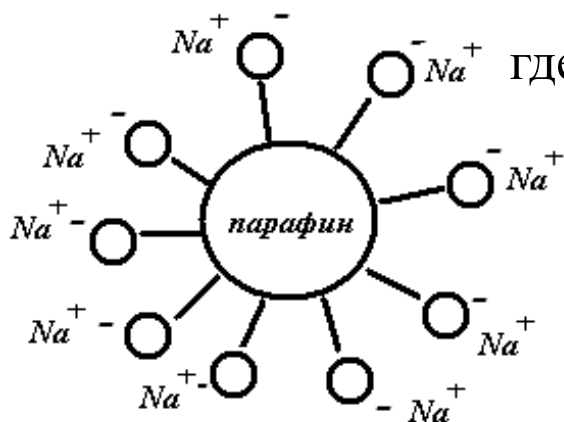
Например, золь парафина в растворе гидроксида натрия.

ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .

III. Образование ДЭС за счет ориентированной адсорбции ПАВ

Соли жирных кислот в растворе диссоциируют, например натриевая соль

стеариновой кислоты:



где $C_{17}H_{35}COO^{-}$ - поверхностно-активный анион

IV. Образование ДЭС за счет внешней разности потенциалов

Движущей силой возникновения ДЭС является стремление системы уменьшить свою избыточную поверхностную энергию.

Теории строения ДЭС

Экспериментальные факты, послужившие основой для создания теорий строения ДЭС

1. Существует электрический (термодинамический) потенциал поверхности относительно жидкой дисперсионной среды φ_0 .

$$\varphi_0 = \varphi_0^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{ПОИ}}$$

2. Существует электрокинетический потенциал (дзета – потенциал ζ).
3. Обнаружено, что $\varphi_0 > \zeta$ по абсолютной величине: $\varphi_0 > 0, \zeta > 0$; $\varphi_0 < 0, \zeta < 0$.
4. Оказалось, что φ_0 и ζ могут иметь разные знаки: $\varphi_0 > 0, \zeta < 0$.
5. Электролиты могут по-разному влиять на величину и знак заряда φ_0 и ζ .

Основные положения, лежащие в основе всех теорий ДЭС

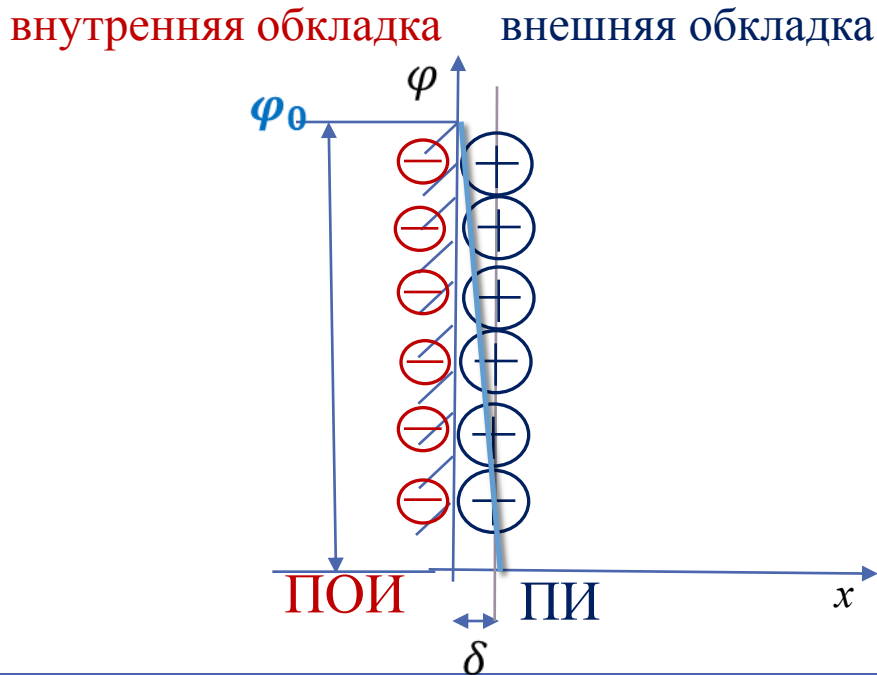
1. ДЭС плоский ($\delta \ll r$).
2. ДЭС состоит из относительно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы ПОИ и эквивалентного числа ПИ в жидкой дисперсионной среде.
3. ПОИ равномерно распределены по поверхности дисперсной фазы.
4. Между ПИ и коионами, существует динамическое равновесие. (коионы – ионы, имеющие тот же знак заряда что и ПИ).
5. Дисперсионная среда непрерывна и ее влияние на ДЭС определяется величиной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Отличие теорий в том, что их авторы давали различные толкования структуры слоя ПИ, то есть строению внешней обкладки ДЭС.

Теория строения ДЭС Гельмгольца – Перрена (1879г)

ДЭС – плоский конденсатор: внутренняя обкладка состоит из ПОИ, прочно связанных с поверхностью твердой фазы, а внешняя обкладка расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии межмолекулярного порядка от нее.

Поверхностный заряд (потенциал) – уменьшается линейно с расстоянием от поверхности в соответствии с теорией плоского конденсатора.



Подобное строение ДЭС вполне возможно при отсутствии теплового движения ионов.

Недостатки теории

1. Теория не объясняет электрокинетических явлений (разрыв ДЭС по плоскости скольжения происходит на сравнительно большом расстоянии от межфазной поверхности, а не на расстоянии ионного радиуса, как по теории).

2. По теории значение электрокинетического потенциала ζ всегда должно быть равно значению φ_0 , а это не так.

Теория строения ДЭС Гуи – Чепмена (1910-1913 гг.)

Основные положения

1. ПИ вблизи заряженной стенки находятся под действием двух сил: электростатических и сил теплового движения, то есть на некотором расстоянии от поверхности.

2. ПИ рассматриваются как материальные точки, имеющие заряд, но не имеющие объема.

3. Распределение ПИ в поле электростатических сил поверхности твердой фазы подчиняется закону Больцмана:

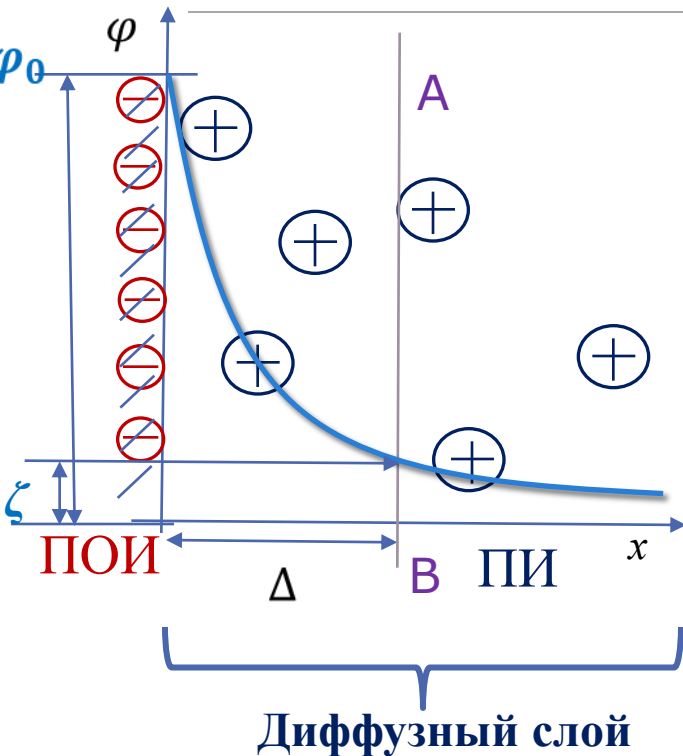
$$C_+ = C_0 e^{-\frac{Fz\varphi}{RT}} \quad C_- = C_0 e^{\frac{Fz\varphi}{RT}}$$

где: $C_0 = C_+ + C_-$ – концентрация ПИ и коионов в объеме раствора при $\varphi = 0$; $Fz\varphi$ – работа по переносу 1 моль ионов из объема раствора, где $\varphi = 0$ в данную точку ДЭС (ПОИ заряжены отрицательно).

4. По мере удаления ПИ от поверхности, кулоновские силы ослабевают, а силы теплового движения возрастают. Это приводит к тому, что концентрация ПИ уменьшается и становится равной концентрации ионов в глубине раствора, возникает диффузный слой ПИ.

5. Дисперсионная среда непрерывна и характеризуется величиной диэлектрической проницаемости ϵ .

Качественное представление о строении ДЭС по теории Гуи – Чепмена



ДЭС имеет диффузное строение: ПИ находятся в жидкой фазе на некотором расстоянии от поверхности.

1. Плоскость скольжения **AB** находится в жидкости на некотором расстоянии Δ от межфазной границы. Толщина слоя Δ не известна, но примерно составляет около 1 нм.

2. Потенциал уменьшается по экспоненте.

3. Пересечение **AB** с кривой падения потенциала дает величину ζ .

где: φ_0 – электрический потенциал, **AB** – плоскость скольжения (плоскость вдоль которой происходит разрыв ДЭС под действием электрического поля).

Количественная теория Гуи – Чэпмена

Цель теории: найти закон изменения φ в ДЭС с расстоянием: $\varphi=f(x)$, где x – расстояние от границы раздела фаз (используют уравнение Пуассона – Больцмана).

1. При малых значениях φ_0 ($\varphi_0 < 25$ мВ), потенциал с расстоянием убывает по экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad (1)$$

$$\kappa = \frac{1}{\delta} = zF \sqrt{\frac{2C_0}{\varepsilon_0 RT}} \quad (2)$$

где: δ – эффективная толщина ДЭС.

Следовательно, потенциал φ_0 на расстоянии порядка δ уменьшается в $e = 2,72$ раз.

2. При больших значениях φ_0 ($\varphi_0 > 100$ мВ) электрический потенциал поверхности φ_0 не влияет на значение $\varphi(x)$ в диффузной части ДЭС.

В этом случае ПИ сильно экранируют слой ПОИ.

$$\varphi = \frac{4RT}{zF} e^{-\kappa x} \quad (3)$$

Анализ уравнений (1 и 3)

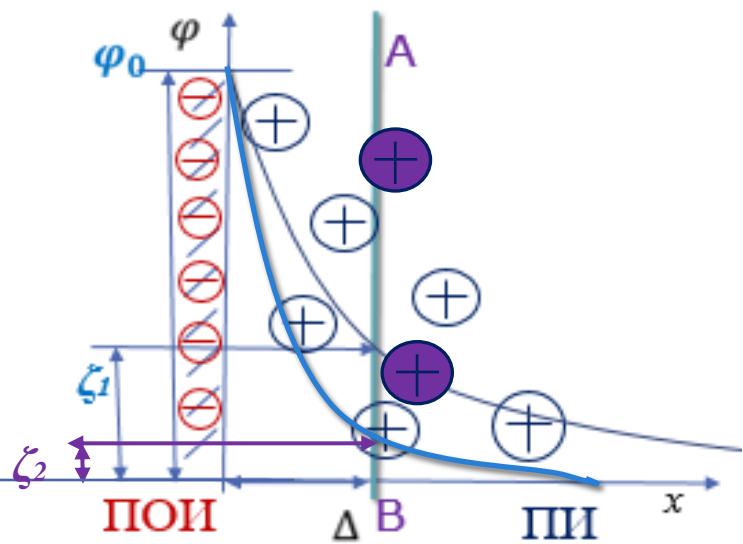
1. Электрический потенциал поверхности с расстоянием уменьшается по экспоненциальному закону:

$$\varphi = f(e^{-x})$$

2. Величина потенциала зависит от концентрации электролита:

$$\varphi = f(e^{-\sqrt{C_0}})$$

С увеличением концентрации ПИ, кривая изменения потенциала с расстоянием падает более круто:



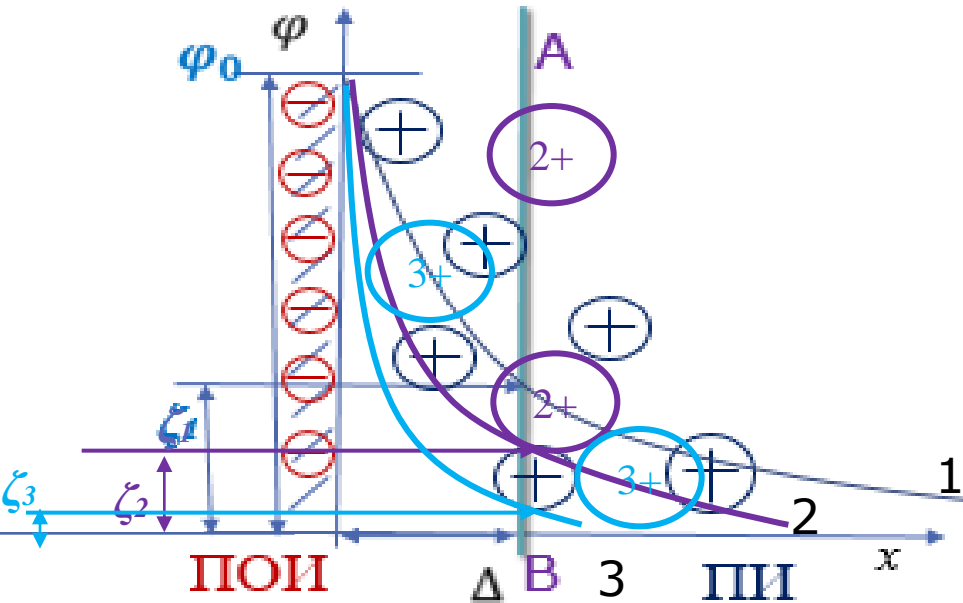
$$C_{01} < C_{02}$$

$$\zeta_1 > \zeta_2$$

С увеличением концентрации электролита величина ζ уменьшается, ДЭС сжимается.

3. Величина потенциала зависит от заряда ПИ: $\varphi = f(e^{-z})$

С увеличением заряда ПИ, кривая изменения потенциала с расстоянием падает более круто:



$$z_1 < z_2 < z_3$$

$$\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3$$

С увеличением заряда ПИ величина ζ уменьшается, ДЭС сжимается.

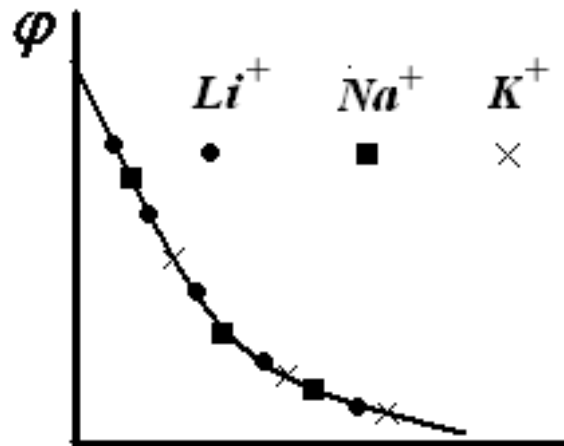
4. В случае малых потенциалов ДЭС ведет себя как плоский конденсатор, в котором поверхностная плотность заряда прямо пропорциональна электрическому потенциалу поверхности φ_0 :

$$\varphi = f(\varphi_0)$$

Недостатки теории Гуи - Чэпмена

1. Ионы имеют определенные размеры и не могут подойти к поверхности ближе, чем на расстоянии ионного радиуса.

2. Не учитывается природа ПИ, т.е. размер иона и его валентность (Li^+ , Na^+ , K^+ по теории должны давать одно и тоже значение потенциала в ДЭС, а на самом деле нет).



3. Теория не объясняет разные знаки ψ_0^x и ζ .

Теория Штерна

В 1924 г. Штерн предложил схему строения ДЭС, в которой объединил теории Гельмгольца – Перрена и Гуи – Чепмена.

По теории Штерна ПИ ориентируются около заряженной поверхности под действием трех сил:

- 1) электростатических (кулоновских) сил притяжения,
- 2) специфических (адсорбционных) сил притяжения;
- 3) сил теплового движения, стремящихся равномерно распределить ионы по объему ДЭС.

Основные положения теории Штерна

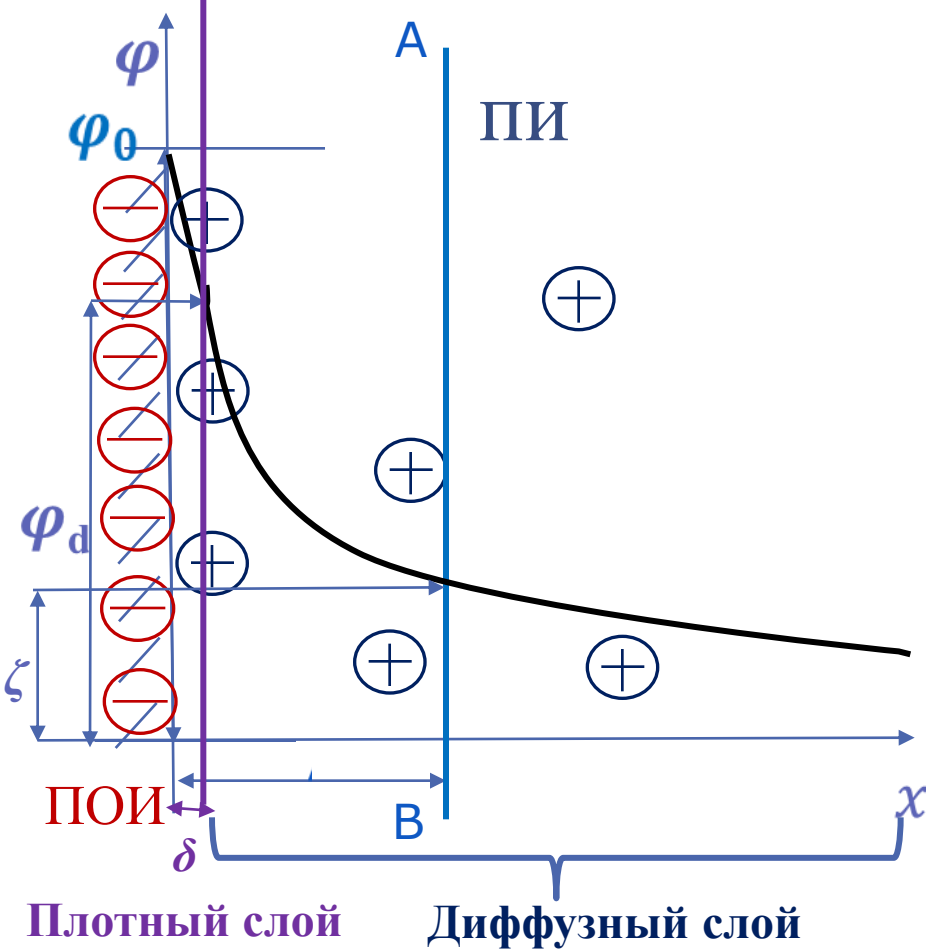
1. Ионы имеют определенные размеры и не могут подходить к заряженной поверхности ближе, чем на расстоянии ионного радиуса.

2. Учитывается специфическое взаимодействие ионов с поверхностью твердой фазы, обусловленное действием адсорбционных сил.

Некоторые многозарядные ионы PO_4^{3-} , Al^{3+} , Th^{4+} или ионы органических соединений, обладая высокой адсорбционной способностью, могут притягиваться к поверхности даже если она не заряжена.

Вводится понятие *адсорбционного потенциала* – работы перемещения 1 моль ПИ из объема раствора в плотный слой при условии, что поверхность не заряжена.

3. Учитывается природа ПИ в ДЭС.



По Штерну *первый слой* ПИ удерживаются у поверхности под действием как *электростатических*, так и *адсорбционных сил*, образуя плоский конденсатор толщиной δ , предусмотренный теорией Гельмгольца – Перрена.

Этот слой, в котором наблюдается резкое падение φ_0 по прямой называют *адсорбционным (плотным, гельмгольцевским) слоем*.

Остальные ПИ, необходимые для компенсации заряда ПОИ, в результате теплового движения *образуют диффузную часть ДЭС*. Эту часть ДЭС, где потенциал убывает по экспоненте, называют *диффузным слоем или слоем Гуи*.

Электрокинетический потенциал

Электрический потенциал поверхности φ_0 и потенциал диффузного слоя φ_d экспериментально измерить нельзя. Можно измерить только ζ .

Электрокинетический потенциал ζ (дзета-потенциал) - это потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.

Положение границы скольжения (линия AB) в ДЭС не известно. Полагают, что граница скольжения проходит на расстоянии толщины плотной части ДЭС, и в этом случае $\zeta = \varphi_d$; либо смещена в жидкую фазу, тогда $\zeta < \varphi_d$.

Принимают, что $\zeta = \varphi_d$, поскольку теоретические закономерности, предсказанные для φ_d , хорошо подтверждаются на опыте в отношении ζ .

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из ЭКЯ. Порядок величин ζ в зависимости от состава фаз и концентрации электролита обычно составляет $0,01 \div 0,1$ В.

Строение коллоидных мицелл

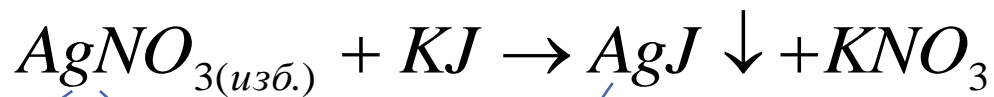
Мицелла – частица дисперсной фазы вместе с ДЭС

Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов малорастворимого соединения.

Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – **ПОИ**.

При выборе ПОИ пользуются **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

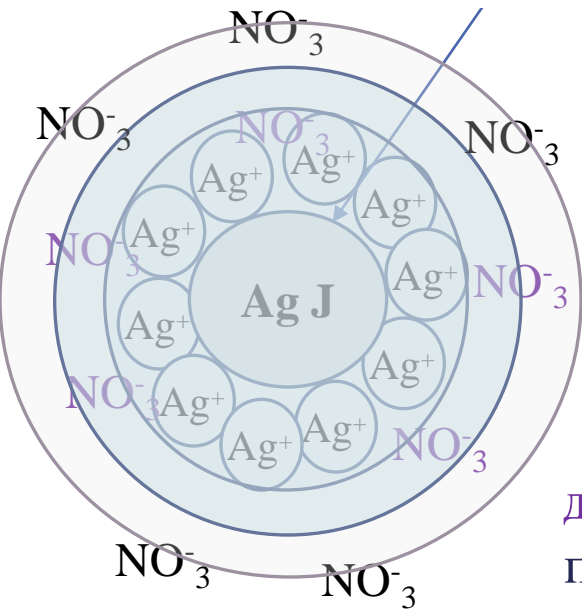
- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»



ПОИ

ПИ

агрегат

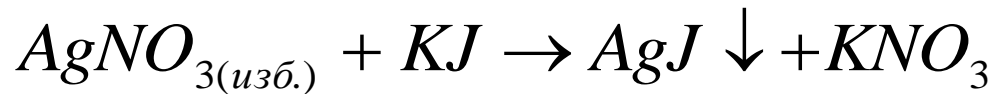


Агрегат вместе с ПОИ составляет **ядро мицеллы**. Заряженное ядро мицеллы, притягивает **ПИ** из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой.

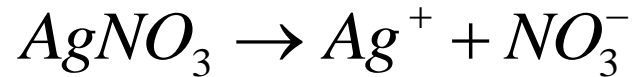
Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

Коллоидную частицу окружают **ПИ диффузного слоя** — остальная часть ПИ, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром.

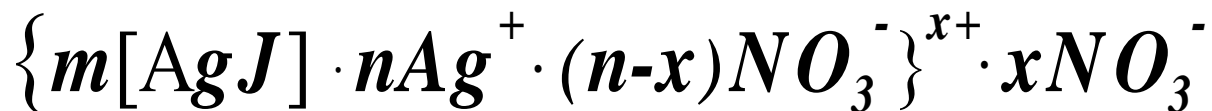
В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.



$AgNO_3$ – электролит-стабилизатор, ионы которого образуют ДЭС:



По правилу Фаянса - Пескова, ионы Ag^+ – ПОИ, ионы NO_3^- – ПИ.
Формула мицеллы:



ядро

адсорбционный слой

диффузный слой

коллоидная частица (гранула)

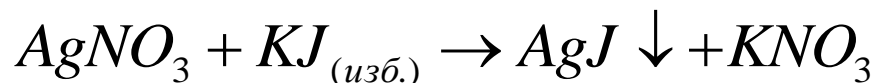
мицелла

Влияние электролитов на ДЭС

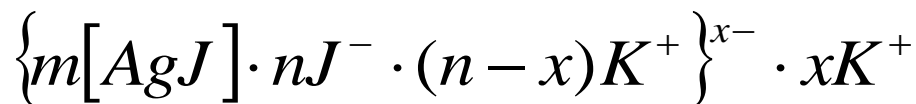
Влияние индифферентных электролитов

Индифферентный электролит – электролит, ионы которого не могут достраивать кристаллическую решетку агрегата.

Пример:



Формула мицеллы:



1. Введем в систему индифферентный электролит ($\varphi_0 = const$)
 один из ионов которого одинаков с ПИ ДЭС (например, KNO_3).

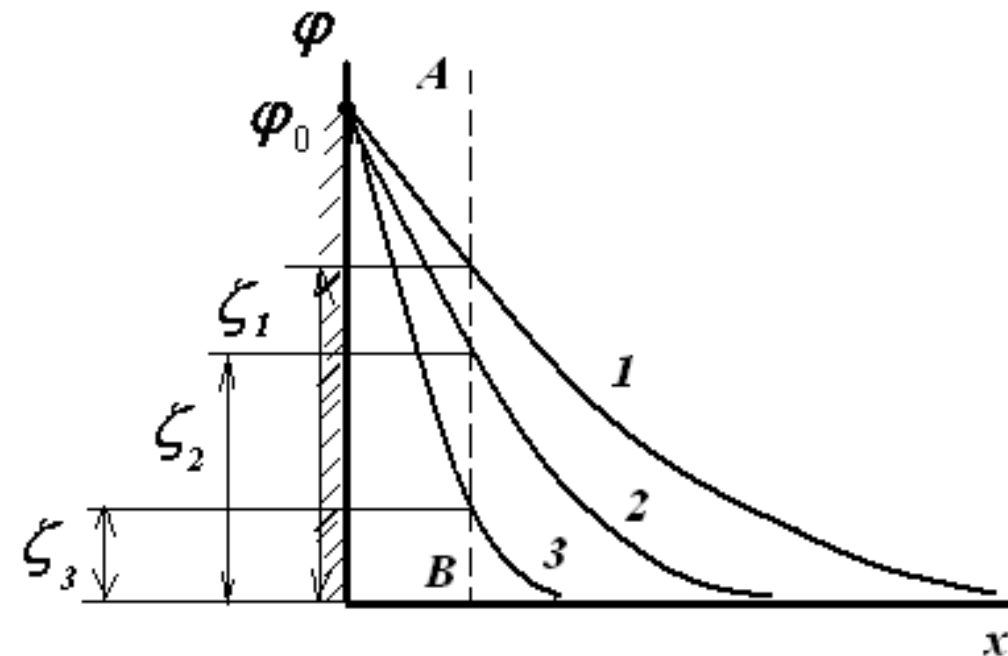
Следовательно, концентрация
 ионов K^+ будет увеличиваться

$$C_1 < C_2 < C_3$$

ДЭС сжимается

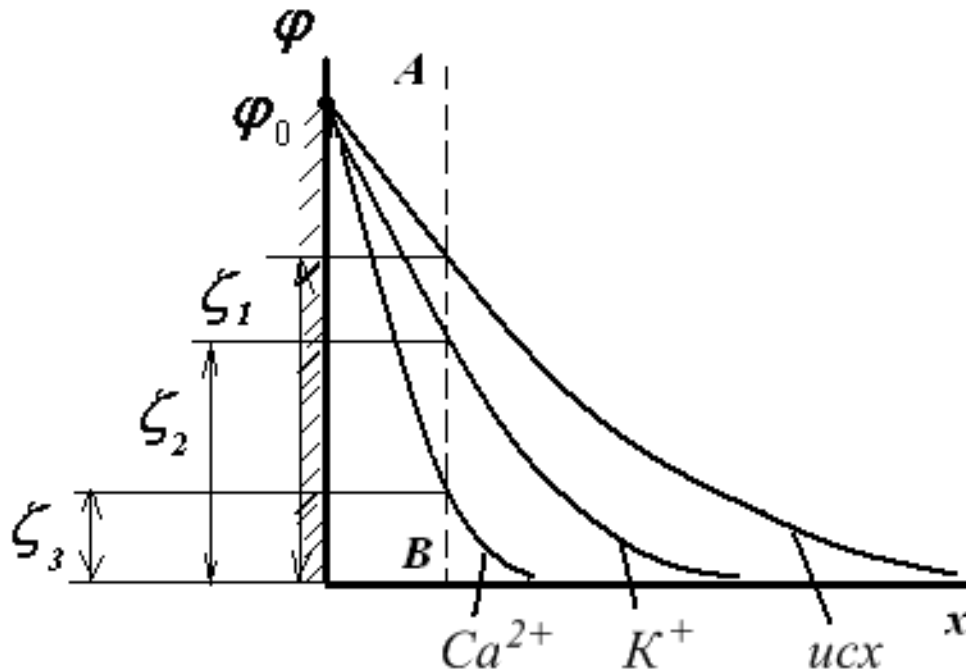
$$\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3$$

$$\varphi_{d_1} > \varphi_{d_2} > \varphi_{d_3}$$



2. Введем в систему $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

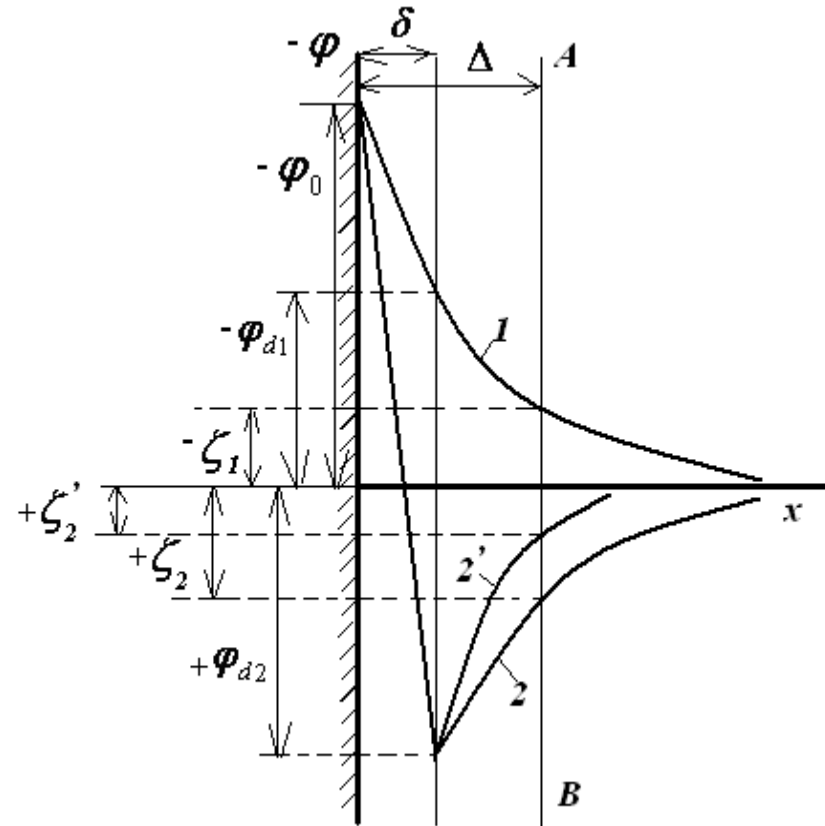
Процесс сжатия ДЭС будет сопровождаться обменом ионов в ДЭС: обмен ионов K^+ на ионы Ca^{2+} .



$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{K}^+}$$

Так как $z_{\text{Ca}^{2+}} > z_{\text{K}^+}$, то ДЭС будет сжиматься сильнее, чем в случае ионов K^+ , φd и ζ уменьшаются сильнее.

3. Введем в систему $Al(NO_3)_3$.



Ионы Al^{3+} , благодаря высокой адсорбционной способности, могут подходить к поверхности в количестве большем, чем это нужно для компенсации поверхностного заряда.

В результате φ_d и ζ меняют свой знак (на схеме $-\varphi_{d1}$ и $-\zeta_1$ меняют знак на $+\varphi_{d2}$ и $+\zeta_2$), кривая падения потенциала **1** превращается в кривую падения потенциала **2**.

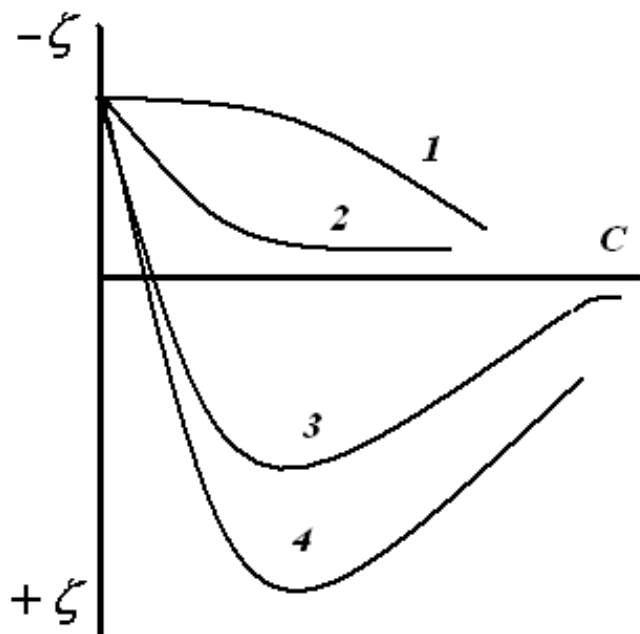
При этом $-\varphi_0 = const$, т.к. ионы Al^{3+} не могут достраивать поверхность агрегата.

Таким образом, создается положение, когда φ_0 и ζ будут иметь разные знаки. Это явление называется **перезарядка по Штерну**.

Дальнейшее повышение концентрации Al^{3+} в системе приведет к сжатию диффузного слоя и падению ζ (кривая **2'**), при этом значение $+\varphi_{d2}$ остается неизменным.

Многовалентные ионы (Al^{3+} , Th^{4+}) часто применяют для перезарядки дисперсных частиц, имеющих отрицательный *дзета*- потенциал.

Также перезарядку способны вызвать одновалентные ионы, обладающие большим адсорбционным потенциалом – анионы алколоидов (стрихнина, хинина) и анионы красителей (кристаллический фиолетовый, метиленовый голубой и др.).



Влияние на ζ потенциал отрицательно заряженной поверхности следующих индифферентных электролитов: 1 – KCl , 2 – $Ca(NO_3)_2$, 3 – $Al(NO_3)_3$, 4 – $Th(NO_3)_4$.

Электролиты с одно- и двухвалентными катионами (кривые 1 и 2) только понижают ζ потенциал, в то время как электролиты с трех- и четырехвалентным катионом вызывают ее перезарядку (кривые 3 и 4).

Влияние неиндифферентных электролитов

Неиндифферентный электролит – электролит, ионы которого способны достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, изменяя φ_0 .

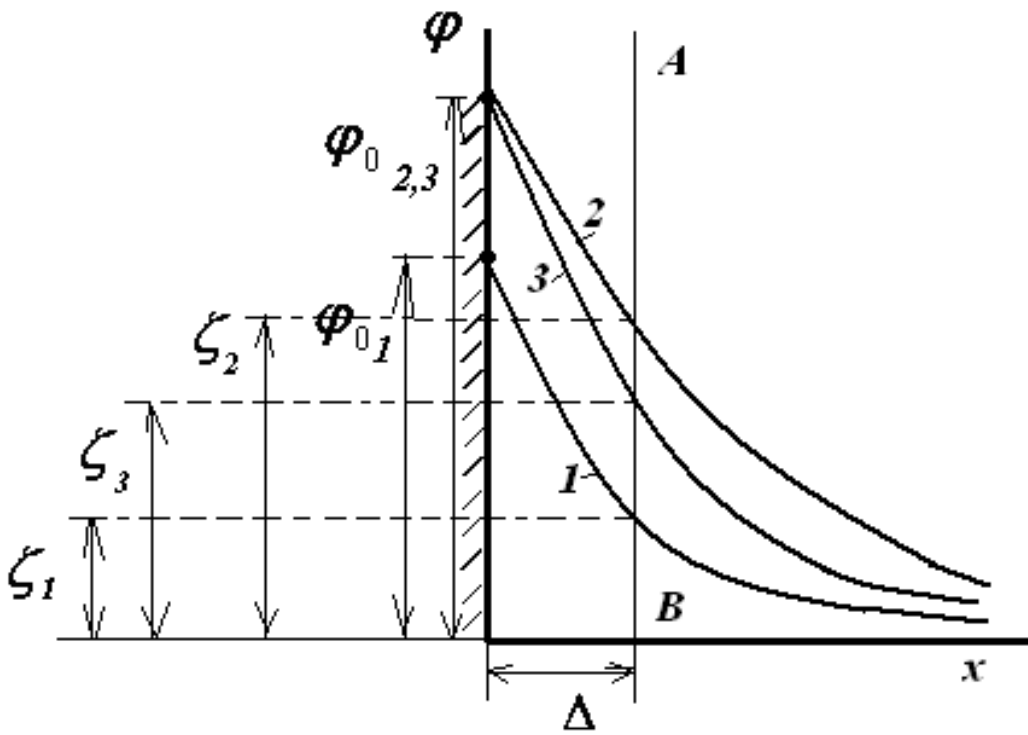


1. Добавим электролит, содержащий ион, способный достраивать кристаллическую решетку твердой фазы (одноименный с ПОИ) в данном случае добавим KJ .

В этом случае:

а) Иодид – ион J^- будет достраивать кристаллическую решетку агрегата, тем самым увеличивая φ_0 (кривая 2).

б) Ион калия K^+ будет увеличивать концентрацию ПИ, тем самым сжимая ДЭС (кривая 3).



Когда концентрация KJ невелика, то будет происходить достройка ДЭС, при этом будет увеличиваться значение φ_0 ($\varphi_{02} > \varphi_{01}$ и $\zeta_2 > \zeta_1$) – кривые 1 и 2.

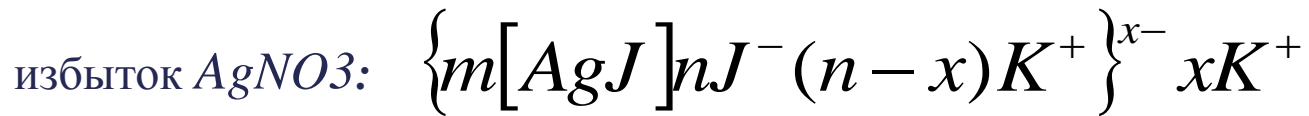
После завершения достройки ДЭС (концентрация KJ велика), вводимый электролит будет вести себя как индифферентный, т.е. сжимать ДЭС (т.к. количество ПИ – ионов K^+ будет увеличиваться).

При этом: $\varphi_{02} = \varphi_{03}$ и $\zeta_3 < \zeta_2$.

Таким образом, при введении в систему все возрастающих количеств неиндифферентного электролита, дзета-потенциал сначала возрастает, а затем уменьшается проходя через максимум ($\zeta_1 < \zeta_2 > \zeta_3$).

2. Введение неиндифферентного электролита, содержащего ион, знак заряда которого противоположен по знаку ПОИ коллоидной частицы.

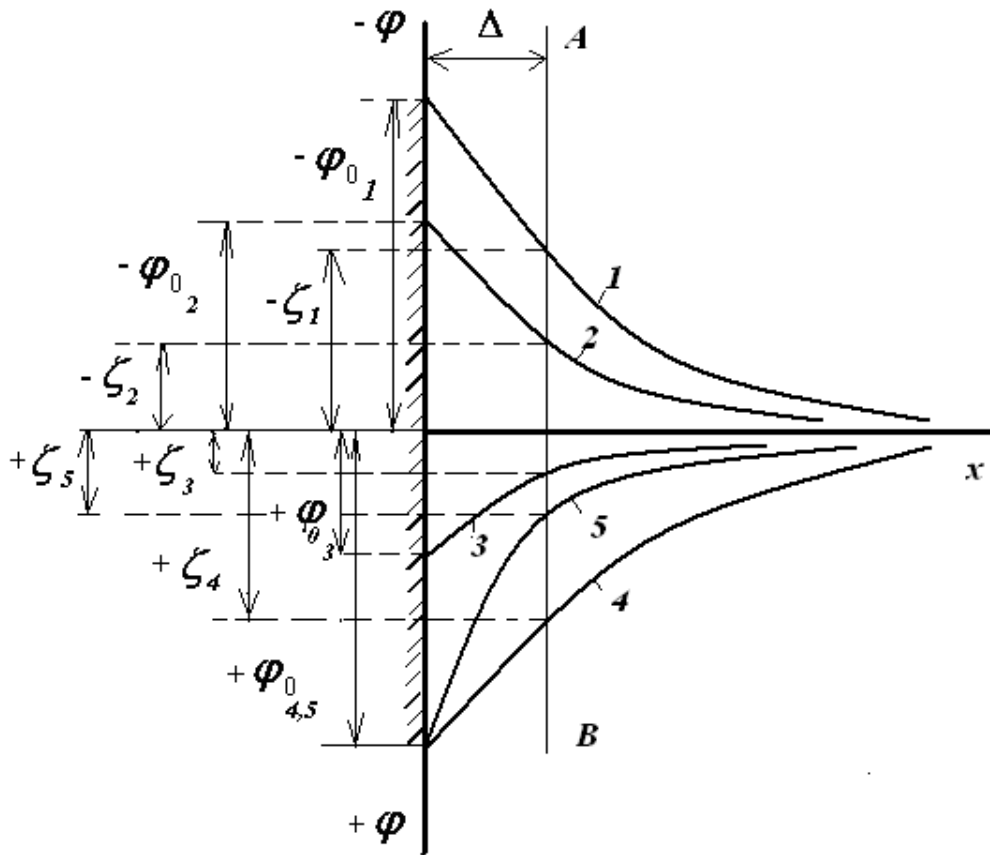
В золь иодида серебра, с ПОИ $-J^-$ и с ПИ $-K^+$ (кривая 1) добавим



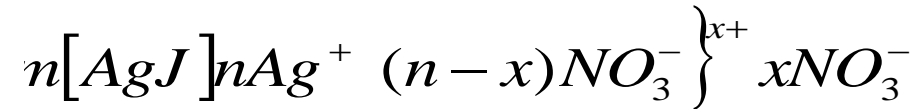
Ионы серебра Ag^+ способны достраивать кристаллическую решетку твердой фазы.

При этом будет происходить нейтрализация поверхностного заряда и образование дополнительного количества дисперсной фазы AgJ (за счет взаимодействия J^- с Ag^+).

В этом случае термодинамический потенциал поверхности будет уменьшаться $-\varphi_{02} < -\varphi_{01}$ и $-\zeta_2 < -\zeta_1$ (кривая 2).



При дальнейшем увеличении концентрации $AgNO_3$ будет происходить полная перестройка мицеллы: ПОИ – Ag^+ , ПИ – NO_3^- , коллоидная частица будет заряжена положительно (кривая 3):



В этом случае электрический и дзета-потенциалы поменяют свои знаки с отрицательного $-\varphi_{02}$ и $-\zeta_2$ на положительные $+\varphi_{03}$ и $+\zeta_3$ (кривая 3).

Дальнейшее увеличение концентрации Ag^+ приводит к увеличению положительных значений электрического и дзета-потенциалов: $+\varphi_{04} > +\varphi_{03}$ и $+\zeta_4 > +\zeta_3$ (кривая 4).

После завершения достройки поверхности Ag^+ , нитрат – ион ведет себя как индифферентный электролит, сжимая ДЭС (кривая 5).

При этом: $+\varphi_{04} = +\varphi_{05}$ и $+\zeta_5 < +\zeta_4$. Происходит сжатие ДЭС.

Измерение электрокинетического потенциала из явлений электрофореза и электроосмоса

Электрокинетический потенциал – потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из ЭКЯ.

Скорость перемещения коллоидной частицы в электрическом поле зависит:

- напряженности внешнего электрического поля H ;
- от строения ДЭС коллоидной частицы – величины ζ ;
- от свойств дисперсионной среды (вязкости η , диэлектрической проницаемости ε).

Отношение линейной скорости перемещения частиц дисперсной фазы (дисперсионной среды) U , отнесенная к напряженности электрического поля H , называется *электрофоретической (электроосмотической) подвижностью* U_0 :

$$U_0 = \frac{U}{H}$$

Электрокинетический потенциал связан с электрофоретической подвижностью, *уравнением Гельмгольца – Смолуховского*:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

Подставим вместо линейной скорости $U = \frac{h}{t}$

где: h – смещение границы золь - боковая жидкость за время электрофореза;
 t – время электрофореза.

Подставим вместо напряженности $H = \frac{E}{l}$

где: E – приложенная разность потенциалов; l – расстояние между электродами.

Уравнение Гельмгольца - Смолуховского для электрофореза:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{h \cdot \eta \cdot l}{t \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}$$

Практическое значение электрокинетических явлений

- ❖ **Электрофорез** применяют для: очистки, разделения медицинских препаратов, пищевых продуктов; нанесения тонких слоев неметаллических покрытий; получения изоляционных пленок, изготовления прорезиненных тканей и т.д.
- ❖ **Электроосмос** применяют для: обезвоживания грунта при возведении гидротехнических сооружений (платин, дамб); при сушке торфа и дерева; сушке стен и фундаментов сырых зданий; добыче нефти и т.д.
- ❖ **Потенциал оседания** является причиной грозовых разрядов в атмосфере.
- ❖ **Потенциал течения** – основа многих биологических процессов: течение крови через капилляры кровеносной системы дает биопотенциал. Потенциал течения возникают при транспортировке жидкого топлива (при протекании нефти вместе с водой образуется огромный заряд, приводящий к взрывам).