



ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Лекция 7. Строение и электрический заряд
коллоидных частиц. Электрокинетические
явления.**

1. Механизм возникновения двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз.
2. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал.
3. Явление перезарядки коллоидных частиц.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

Наличие электрического заряда на коллоидных частицах впервые было установлено **Ф.Ф. Рейссом** (1807г)

Опыт Рейсса заключался в следующем:

В слой влажной глины помещали две стеклянные трубки заполненные водой. Предварительно в нижнюю часть трубок помещали слой песка для предотвращения взмучивания. В трубки опускали электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Через некоторое время под действием электрического поля в анодной трубке наблюдалось помутнение вследствие появления суспензии из частиц глины. Уровень воды при этом понижался. В катодной трубке уровень воды повышался.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

Результаты опыта свидетельствовали о том, что коллоидные частицы глины несут отрицательный заряд, так как перемещаются к положительно заряженному электроду – аноду.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

Наличие вокруг частиц ДФ двойного электрического слоя (ДЭС) определяет многообразие процессов, характерных для дисперсных систем: ионнообменную адсорбцию, электрокинетические явления, стабилизацию и коагуляцию, процессы массопереноса через межфазную поверхность, каталитические, мембранные и многие другие.

Именно наличие ДЭС является важнейшим фактором, обеспечивающим устойчивость дисперсных систем.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Существовало несколько *теорий строения ДЭС*, отметим наиболее значительные:
- теория Гельмгольца-Перрена (1879 г.);
- теория Гуи-Чэпмена (1910-1913 г.);
- теория Штерна (1924 г.).

Отличие между этими теориями сводится, в основном, к различному толкованию структуры слоя противоионов.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

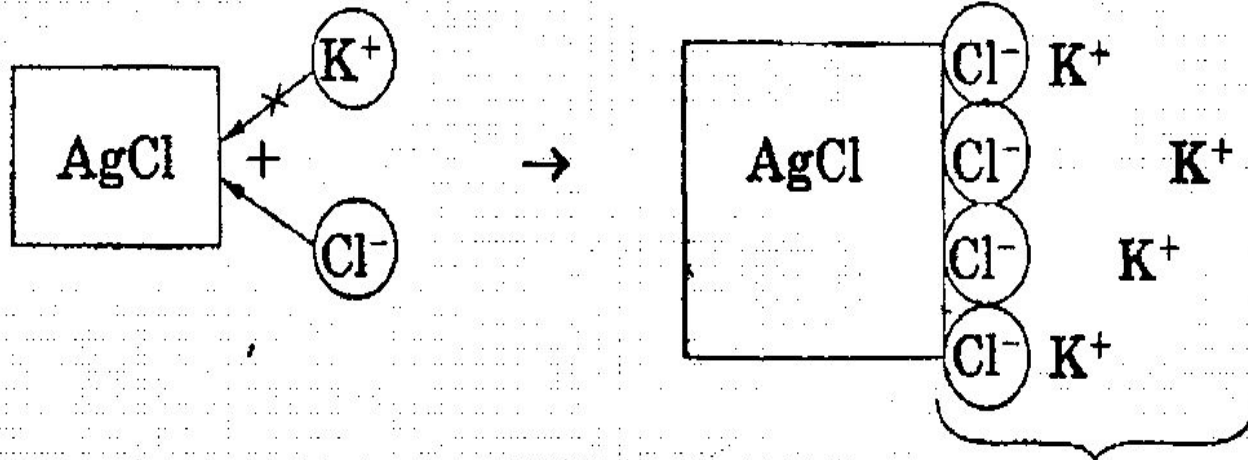
Возникновение ДЭС на межфазной границе происходит самопроизвольно, (сопровождается уменьшением энергии Гиббса).

В зависимости от того, переходят ли ионы из раствора на поверхность или с поверхности в раствор, различают два механизма образования ДЭС. Первый называют адсорбционным, второй – поверхностной диссоциацией.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

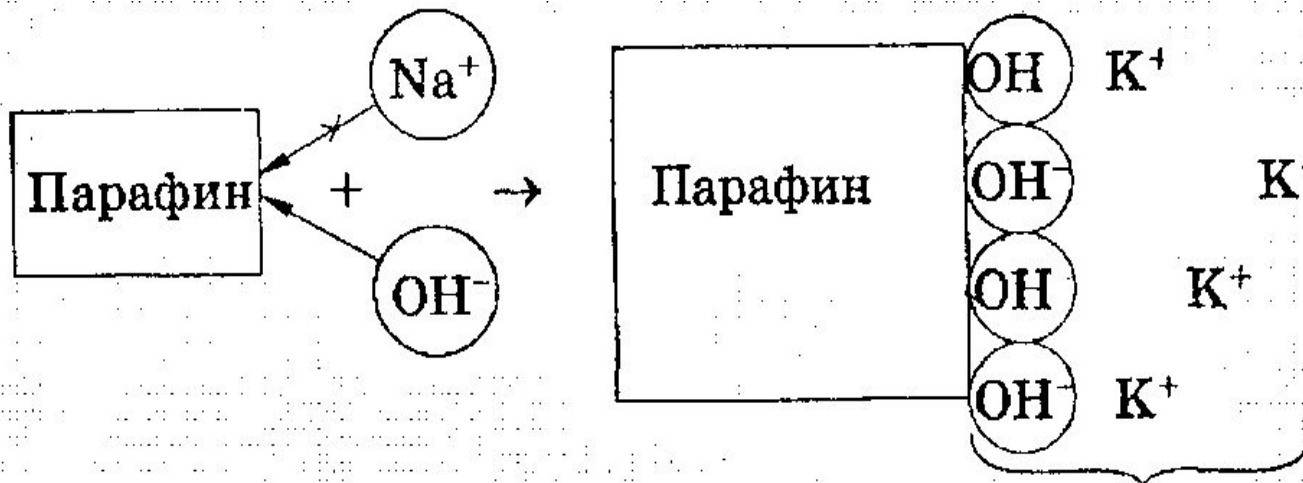
- **Адсорбционный механизм.**

Избирательная адсорбция ионов, способных достраивать кристаллическую решетку частицы ДФ (по правилу Панета-Фаянса).



Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Избирательная адсорбция без достройки кристаллической решетки. Это возможно, в случае, если в растворе есть ионы, обладающие большой адсорбционной способностью – H^+ или OH^-



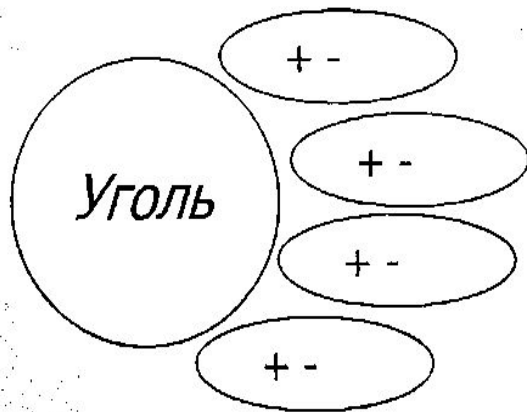
Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Подобным образом, в биологических дисперсных системах, где ДСр является вода, ДЭС на частицах может возникнуть за счет адсорбции H^+ или OH^- , образующихся при диссоциации воды. Так, например, частицы золя холестерина адсорбируют OH^- , заряжаясь при этом отрицательно.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- ДЭС может возникнуть также при адсорбции на поверхности вещества ионогенных ПАВ, например, натриевых солей ВЖК. При этом преимущественно адсорбируются органические ионы. Противоионы (неорганические ионы) образуют слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют.
- Либо – в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул ДСр или веществ, находящихся в растворе.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз



$$\varepsilon_{\text{уголь}} < \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$$

- Особое ориентирование полярных молекул в поверхностном слое описывается правилом Кена: из 2-х соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- **Поверхностная диссоциация** – заключается в диссоциации вещества на поверхности твердой фазы.

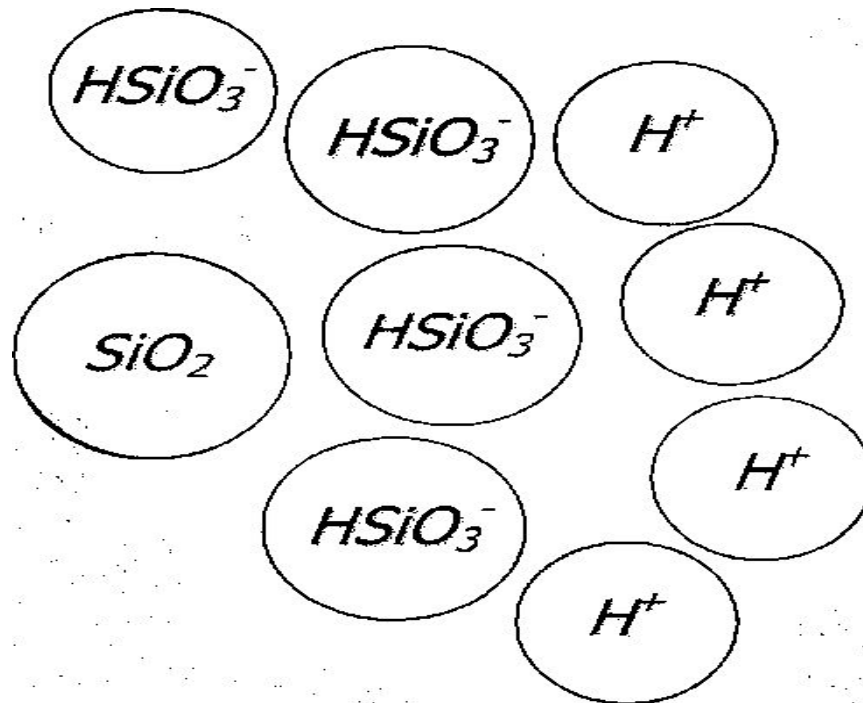
В случае некоторых оксидов, кислот, белков и т. д. с твердой поверхности в ДСр переходят ионы одного заряда, ионы с противоположным зарядом остаются на твердой частице и являются потенциалопределяющими. Пример: гидрозоль диоксида кремния SiO_2 .

Поверхностные молекулы реагируют с водой, образуя кремниевую кислоту, которая диссоциирует, отдавая в ДСр ионы H^+ .

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

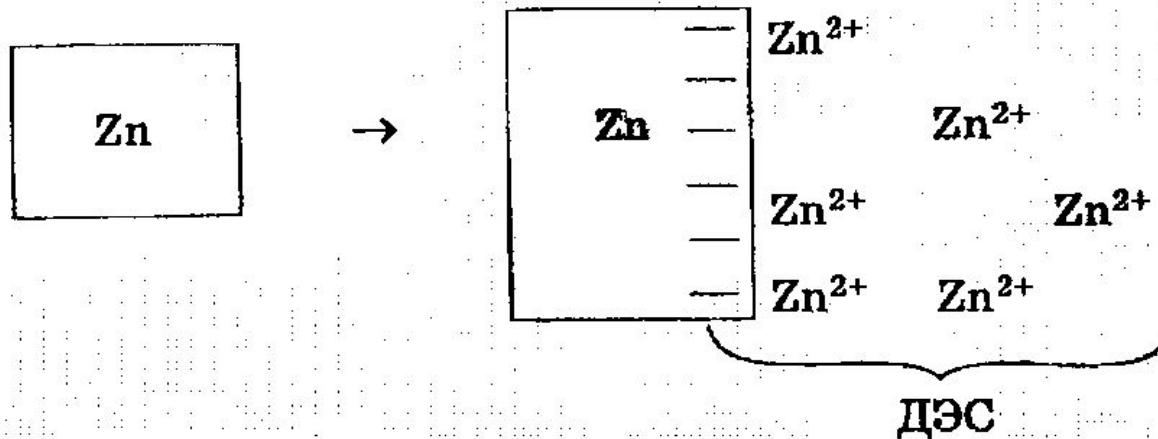


Твердая частица при этом заряжается отрицательно, а среда – положительно.



Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Подобным образом на границе металл-раствор в раствор переходят катионы металлов, твердая поверхность при этом заряжается отрицательно, а дисперсионная среда положительно.



Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

Основные положения современной теории строения ДЭС:

- ДЭС образован потенциалопределяющими ионами, находящимися на поверхности твердой частицы и эквивалентным количеством противоионов, находящихся в ДСр вблизи поверхности твердой частицы.
- Потенциалопределяющие ионы прочно связаны с твердой частицей хемосорбционными силами и равномерно распределены по ее поверхности.
- ДСр рассматривается как непрерывная (бесструктурная) среда, характеризуемая диэлектрической проницаемостью ϵ и вязкостью η .

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- ДЭС рассматривается как плоскопараллельный. Это допущение приемлемо, так как толщина ДЭС намного меньше, чем радиус кривизны поверхности твердой частицы (поэтому нам кажется плоской Земля, радиус которой около 6000 км).
- Интенсивность электрического поля в данной точке пространства характеризуется значением электрического потенциала φ . Потенциал поверхности обозначается φ^0 и называется термодинамическим потенциалом, величина которого характеризует полный скачок потенциала между заряженной поверхностью и раствором.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Противоионы имеют конечные размеры и, следовательно, не могут подходить к твердой поверхности ближе, чем на расстояние одного ионного радиуса. Слой противоионов, компенсирующий заряд твердой поверхности, имеет сложное строение и состоит из двух частей: плотного слоя (адсорбционного слоя или слоя Гельмгольца) и диффузного слоя (слоя Гуи).

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Адсорбционный слой противоионов примыкает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину порядка диаметра гидратированного противоиона d . *Противоионы* связаны с заряженной твердой частицей двумя видами сил - адсорбционными и электростатическими. Эта связь является настолько прочной, что противоионы адсорбционного слоя перемещаются вместе с твердой частицей, не отрываюся от нее, образуя с ней *единое кинетическое целое - коллоидную частицу*.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- Диффузный слой имеет толщину δ , его образуют те противоионы, которые находятся от заряженной поверхности на расстоянии, большем d , но в пределах расстояния δ . Эти противоионы притягиваются к частице только электростатическими силами, а следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя. При движении твердой частицы они от нее отрываются. На противоионы диффузного слоя большое влияние оказывает тепловое движение, которое стремится распределить их равномерно по всему объему системы. Его действие тем сильнее, чем дальше от заряженной поверхности находятся противоионы. Это приводит к установлению *динамического равновесия* в диффузном слое.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- В ДЭС происходит полная компенсация суммарного заряда твердой поверхности суммарным зарядом противоположных ионов. На границе ДЭС с дисперсионной средой потенциал равен нулю.

Механизм возникновения ДЭС на границе раздела двух фаз

- На границе между плотным адсорбционным и диффузным слоями возникает потенциал, называемый *электрокинетическим*, или *ζ -потенциал* (дзета-потенциал). Это важная характеристика дисперсных систем.
- *ζ -потенциал тем больше, чем больше φ^0 . ζ -потенциал тем больше, чем больше δ , т. е. чем больше противоионов находится в диффузном слое (при одном и том же φ^0).* Его можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- Добавление электролитов в *ДСр*, в которой находятся мицеллы, изменяют *ДЭС*, а следовательно изменяют электрокинетический потенциал.
- Различают электролиты индифферентные (безразличные) и неиндифферентные («родные») по отношению к *кристаллической решетке частицы дисперсной фазы*.

Ионы неиндифферентных электролитов могут достраивать кристаллическую решетку ДФ или химически взаимодействовать с ионами ДЭС.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

Влияние индифферентного электролита

Возможны два случая:

1. Введение электролита, один ион которого одинаков с противоионом ДЭС. При этом диффузный слой будет сжиматься за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов. Электрокинетический потенциал при этом снижается. Может быть достигнуто такое состояние, когда все необходимое число противоионов будет находиться в адсорбционном слое, диффузного слоя не будет. $\zeta=0$. Золь находится в изоэлектрическом состоянии.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

2. Введение электролита, не имеющего ионов входящих в ДЭС.

- Если заряд иона одинаков по знаку с зарядом противоиона, он будет конкурировать за нахождение в ДЭС, будет происходить ионный обмен.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- Если адсорбционные способности противоиона и иона-конкурента близки, то будет происходить *сжатие ДЭС* и уменьшение ζ -потенциала вплоть до нуля. Влияние иона-конкурента на строение *ДЭС* зависит от его способности сжимать *ДЭС*: она возрастает от Li^+ к Cs^+ , от F^- к Br^- и объясняется возрастанием *адсорбционной способности иона* с увеличением кристаллического радиуса иона. Адсорбционная способность иона увеличивается также с увеличением его заряда.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- *Если же адсорбционная способность иона-конкурента значительно больше, чем данного противоиона (например, больше заряд), то может произойти перезарядка коллоидной частицы, т. е. ζ -потенциал изменит свой знак, сохраняя постоянным термодинамический потенциал.*

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- В качестве примера рассмотрим гидрозоль $AgCl$, стабилизированный хлоридом калия. Если к этому золю добавлять $NaNO_3$, будет происходить ионный обмен между ионами K^+ и Na^+ , в результате которого в адсорбционном слое будут находиться как ионы K^+ так и ионы Na^+ . Так как их адсорбционные способности близки, увеличение концентрации ионов Na^+ будет эквивалентно увеличению концентрации K^+ и будет приводить к сжатию диффузного слоя и уменьшению ζ -потенциала по абсолютной величине вплоть до нуля.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- Если к исходному золю добавить $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, то ионы Fe^{3+} будут конкурировать с ионами K^+ за нахождение в адсорбционном слое, а так как адсорбционная способность ионов Fe^{3+} гораздо больше, в результате ионного обмена в адсорбционном слое ионов Fe^{3+} может оказаться так много, что они не только полностью скомпенсируют заряд потенциалопределяющих ионов, но и окажутся в избытке, придавая адсорбционному слою и ζ -потенциалу положительный заряд. Однако знак φ^0 останется прежним, так как ионы Fe^{3+} не способны достраивать кристаллическую решетку твердой частицы и, следовательно, выступать в роли потенциалопределяющих ионов.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

Влияние неиндифферентного электролита

1 случай: в систему вводится электролит, который образовал ДЭС. В золе одновременно возрастает концентрация как потенциалопределяющих ионов, так и противоионов. Естественно, это приводит к появлению двух противоположных тенденций: с одной стороны, увеличение концентрации потенциалопределяющих ионов увеличивает φ_0 , а следовательно, и ζ -потенциал; с другой стороны, увеличение концентрации противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и уменьшению ζ -потенциала.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

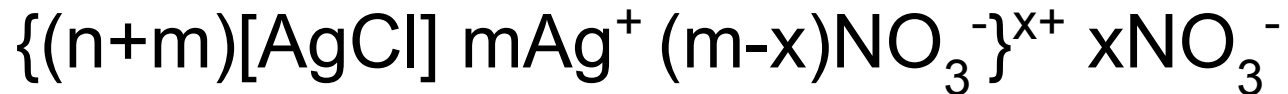
- при малых концентрациях неиндифферентного электролита преобладает первый фактор и ζ -потенциал по абсолютной величине возрастает, при больших концентрациях ζ -потенциал уменьшается.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- *2-й случай:* в систему вводится неиндифферентный электролит, имеющий потенциалопределяющие ионы противоположного знака. Например, в золь хлорида серебра, стабилизированный хлоридом калия добавили нитрат серебра, содержащий ионы Ag^+ , способные достроить кристаллическую решетку $AgCl$. По мере поступления ионов Ag^+ в золь они попадают в адсорбционный слой и образуют с потенциалопределяющими ионами СГ малорастворимое соединение $AgCl$, что приводит к уменьшению как φ^0 так и ζ .

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

Этот процесс идет до тех пор, пока все потенциалопределяющие ионы СГ не свяжутся ионами Ag^+ - в этот момент $\varphi^0 = \zeta = 0$. Дальнейшее добавление $AgNO_3$ приведет к тому, что ионы Ag^+ будут специфически адсорбироваться на нейтральной поверхности твердой частицы, заряжая ее положительно. Произойдет перезарядка поверхности – φ^0 станет положительным, формула мицеллы будет иметь вид:



Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

Влияние других факторов на строение ДЭС и величину дзета-потенциала

- При разбавлении ДС противоионы адсорбционного слоя из-за уменьшения концентрации противоионов в среде переходят в диффузный слой – ДЭС утолщается, следовательно, увеличивается дзета-потенциал. При увеличении концентрации ДФ положение будет противоположным.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- Аналогично влияет и изменение температуры. С увеличением температуры вследствие большей интенсивности теплового движения противоионов увеличивается толщина диффузного слоя – увеличивается дзета-потенциал. При понижении температуры наблюдается обратная зависимость.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- Влияние природы ДСр проявляется следующим образом. Так как образование ДЭС происходит на границе фаз, обладающих различной полярностью, то полярность среды оказывает существенное влияние на его строение. Экспериментально было установлено, что чем больше полярность ДСр, тем больше электрокинетический потенциал и наоборот – чем меньше полярность среды, тем он меньше.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- ДЭС определяют не только электрические свойства дисперсных систем. Поскольку ионы, входящие в ДЭС, гидратированы, образование этих слоев вызывает также возникновение структурированных слоев диполей воды, определенным образом ориентированных вокруг ионов ДЭС и образующих адсорбционно-сольватные оболочки. Эти слои обладают упругостью и прочностью, а образование гидратной оболочки вокруг частиц ДФ приводит к их лиофилизации, что является важным фактором устойчивости коллоидных систем.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

- ДЭС образуются на поверхности любых биологических мембран, например, на стенках кровеносных сосудов, на поверхности форменных элементов крови и в других её дисперсных системах. Величина и знак заряда дзета-потенциала этих ДЭС играют основную роль во многих биологических процессах. В первую очередь, они определяют устойчивость ДС организма и возможность его нормального функционирования в целом.