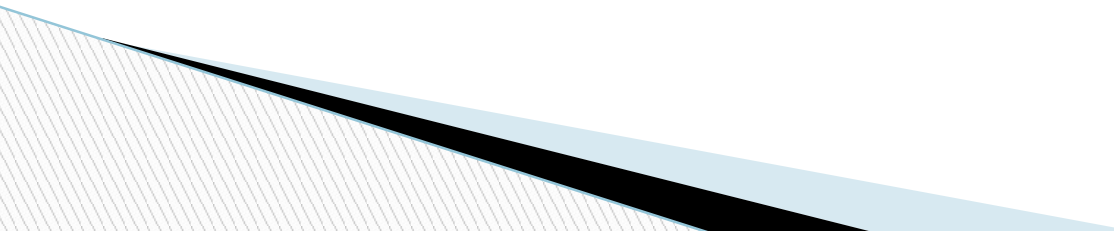


Электрокинетические свойства дисперсных систем

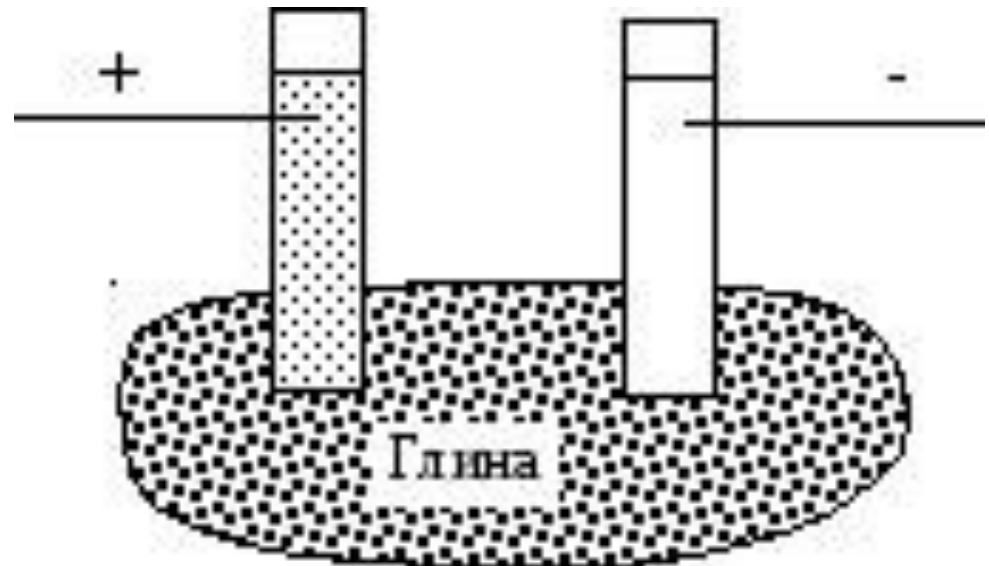


Электрокинетические явления открыл профессор Московского университета Фердинанд Фридрих фон Рейсс в 1808 г.

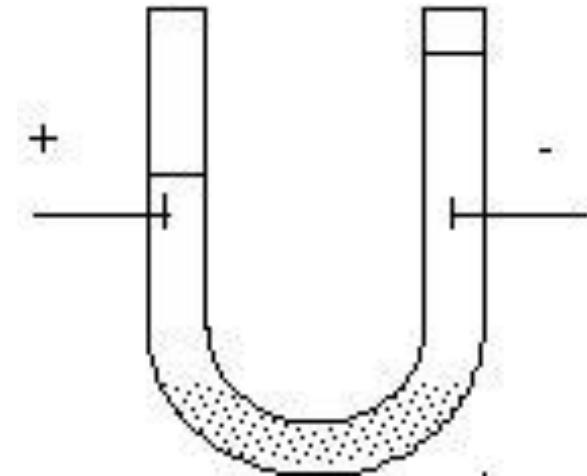
- Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов при течении жидкости через пористые материалы (потенциал протекания) или при оседании частиц (потенциал оседания).
 - Электрокинетические явления делятся на: прямые и обратные.
- 

Прямые электрокинетические явления.

- Электрофорез - явление перемещения дисперсной фазы относительно неподвижной жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля. Данное явление открыл профессор Рейсс Ф.Ф. в 1809 году.



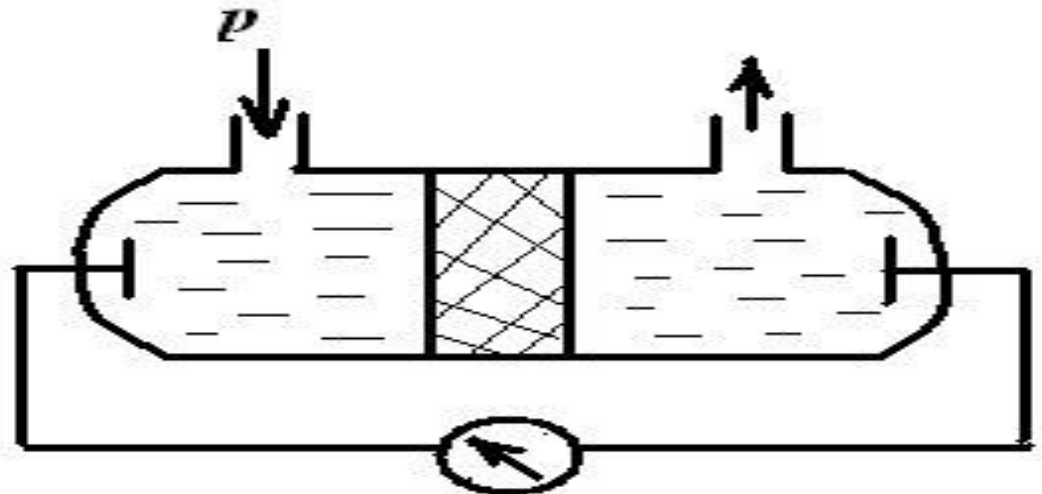
- Электроосмос - явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.
- Первые количественные исследования электроосмоса были выполнены много позже Видеманном (1852). Он показал, что объёмная скорость v электроосмоса пропорциональна силе тока I при прочих фиксированных параметрах, а отношение v/I не зависит от площади сечения и толщины диафрагмы.



Обратные электрокинетические явления.

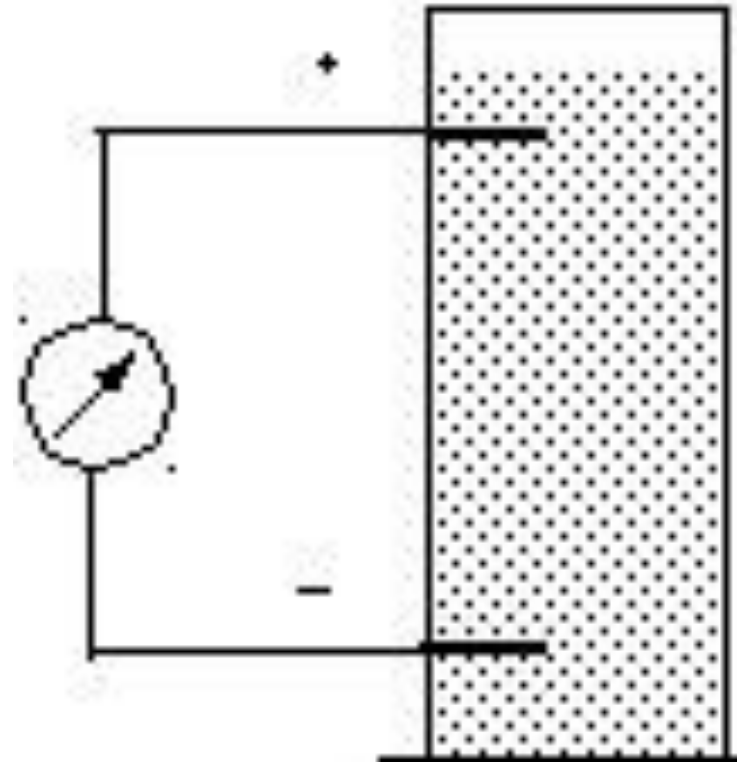
Потенциал течения

- Квинке в 1859 году установил явление, противоположное электроосмосу. При продавливании жидкости через пористую перегородку он обнаружил возникновение разности потенциалов между электродами, расположенными по обеим сторонам перегородки. Это явление получило название эффекта Квинке, или потенциала течения, или потенциала протекания.



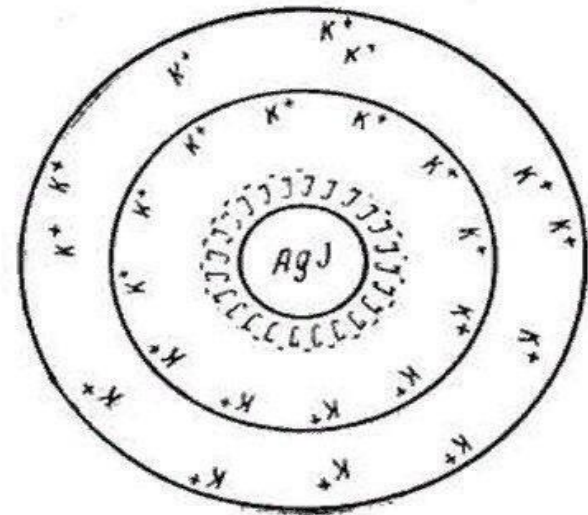
Потенциал оседания

- В 1878 г. Дорном было обнаружено явление, противоположное электрофорезу. При оседании частиц песка в воде возникает электродвижущая сила между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости. Это явление получило название эффекта Дорна или потенциала седиментации.
- Причиной всех электрокинетических явлений является наличие противоположных зарядов поверхности коллоидных частиц и жидкости. Это приводит к образованию двойного электрического слоя.

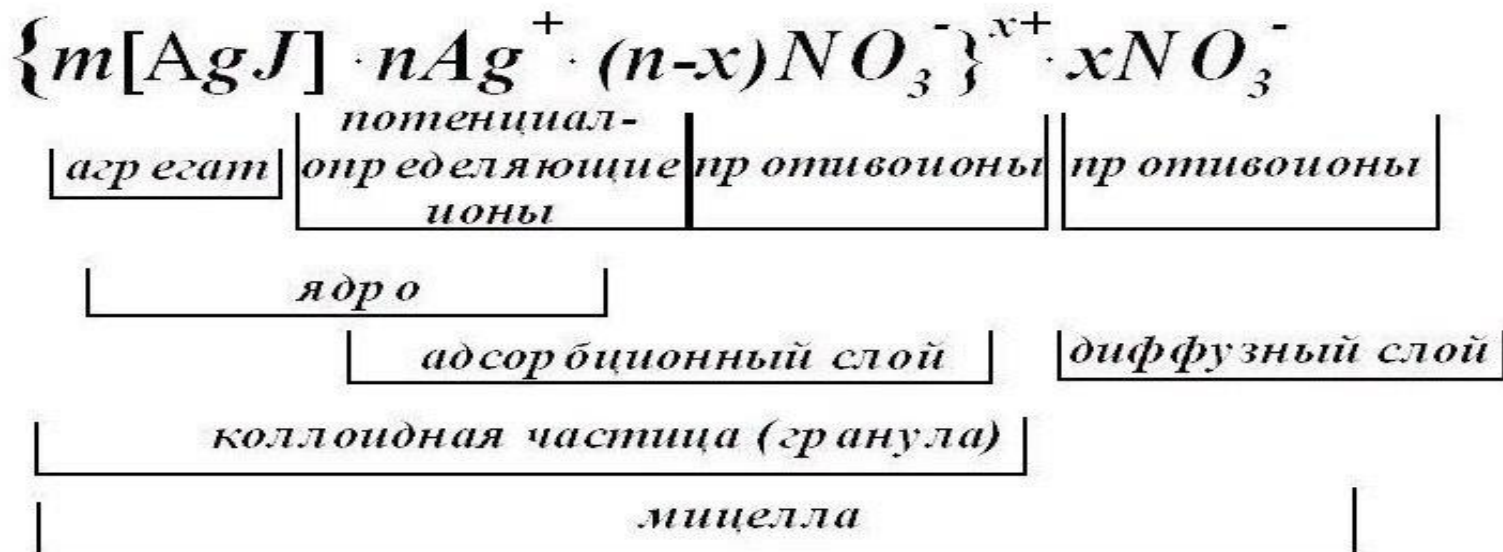


Строение коллоидных мицелл

- Мицелла - структурная единица лиофобного коллоида.
- Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из большого числа молекул или атомов малорастворимого соединения. Агрегат электронейтрален, он обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – ПОИ (потенциалопределяющие ионы)

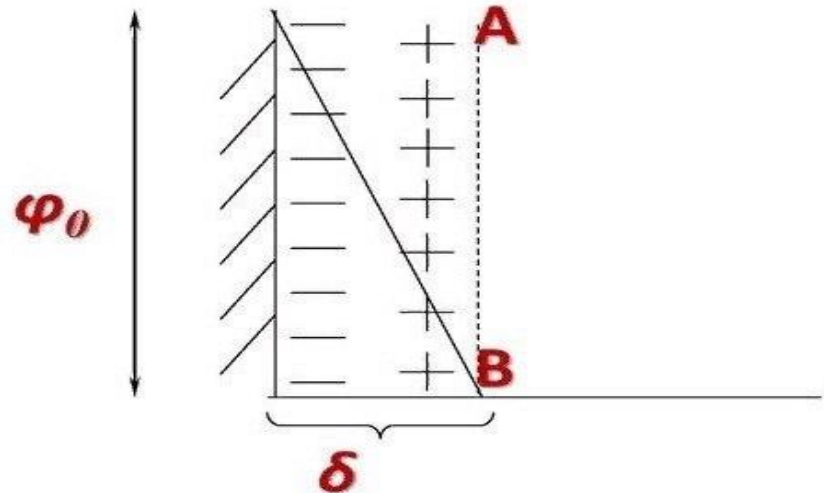


Агрегат вместе с ПОИ составляет ядро мицеллы. Заряженное ядро мицеллы, притягивает ПИ из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой. Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют гранулу или коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ. Коллоидную частицу окружают ПИ диффузного слоя – остальная часть ПИ, подвергшихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется мицелла. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.



Теория Гельмгольца-Перрена (1878 г.)

- По теории Гельмгольца-Перрена ДЭС состоит из 2-х плоских слоев зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого. Эту модель можно рассматривать как конденсатор, одна обкладка которого связана с твердой поверхностью, а другая – противоположно заряженная обкладка находится в жидкости.



Модель Гельмгольца-Перрена

ДЭС является как бы плоским конденсатором.

$$\varphi_0 = \frac{q}{C}$$

где φ_0 – разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой;

q – поверхностный заряд;

C – емкость конденсатора: $C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta}$;

ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость:

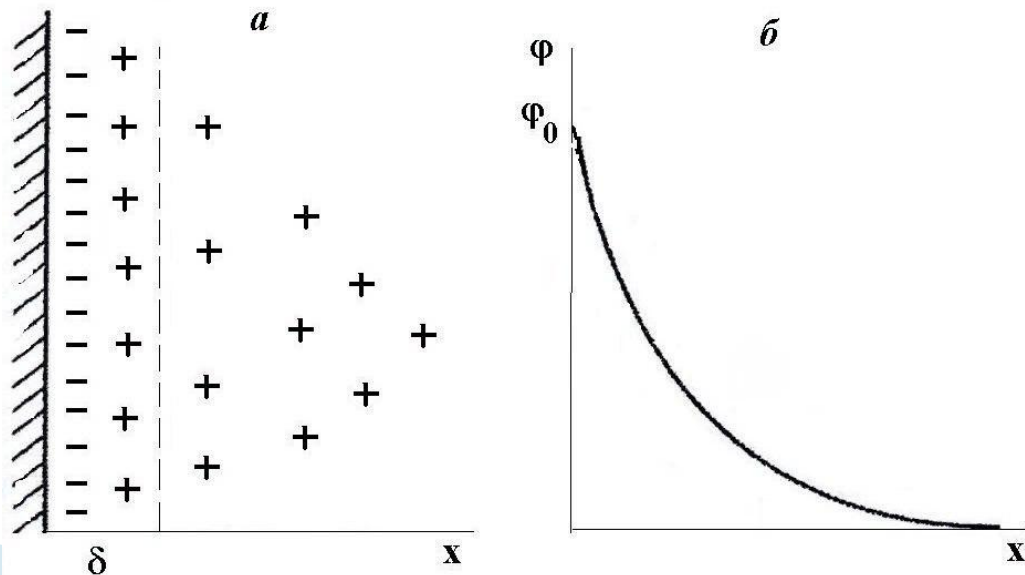
$$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} ;$$

δ – расстояние между пластинами. Или

$$\varphi_0 = \frac{q\delta}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

Теория Гуи-Чепмена (1915 г.)

- Согласно этой теории противоионы находятся под влиянием электростатических сил притяжения к потенциалопределяющим ионам и сил диффузии (теплового движения ионов), приводящих к размыванию внешнего слоя ионов, т.е. диффузионному расположению ионов в дисперсионной среде. Эта теория вводит понятие диффузный слой. Изменение потенциала в пределах ДЭС происходит по экспоненциальному закону. Однако, она ионы рассматривает как точечные заряды, не имеющие собственных размеров и которые неограниченно близко подходят к поверхности.



Количественная теория Гуи-Чэпмера

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:

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

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

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.

$$\varphi = \frac{4RT}{zF} \overset{\circ}{a}^{-\kappa \delta} \quad (3)$$

Теория Штерна

В 1924 году Штерн предложил схему строения ДЭС в которой объединил теории Гельмгольца-Перрена и Гуи-Чепмера.

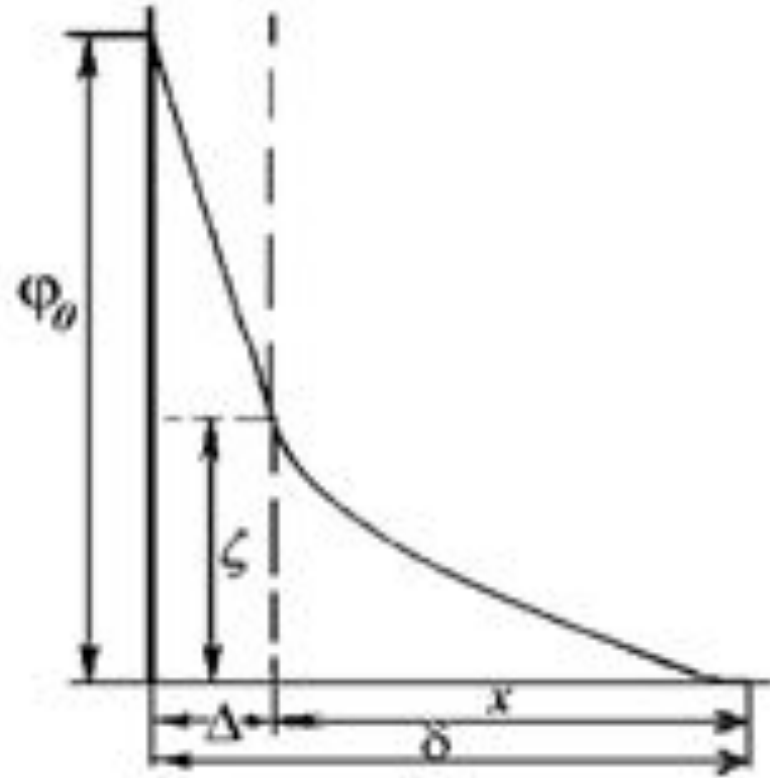
По теории Штерна ПИ ориентируются около заряженной поверхности под действием трёх сил:

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

Теория Штерна (1924 г.)

- По этой теории часть противоионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности и образует слой, подобный слою Гельмгольца (адсорбционный слой). Оставшаяся часть противоионов находится в растворе и в результате теплового движения образует диффузный слой (слой Гуи). В адсорбционной части ДЭС наблюдается линейное снижение потенциала по мере удаления от границы раздела фаз. В диффузной части ДЭС потенциал снижается плавно по экспоненциальному закону. Штерн ввёл представление о конечных размерах ионов, учёл специфичность адсорбции.
- В настоящее время теория Штерна развивается и используется для объяснения таких явлений, как коагуляция растворов, флотация, ионный обмен, перезарядка коллоидных частиц.

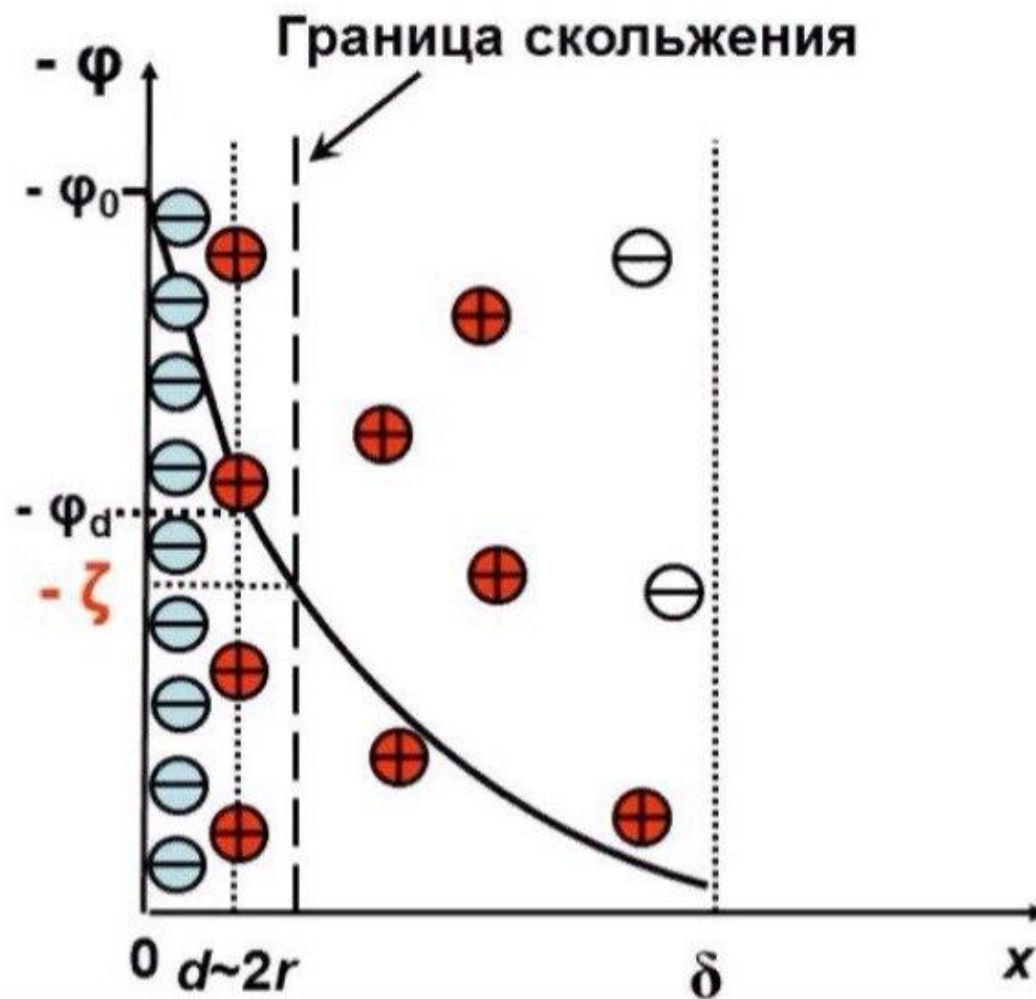
Теория Штерна



Потенциалы ДЭС

- Электрокинетический (ζ -потенциал (дзета) - потенциал возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.
- Величина ζ -потенциала определяется толщиной диффузного слоя: чем она меньше, тем меньше ζ -потенциал.
- Толщина диффузного слоя зависит от концентрации и заряда противоионов. Чем выше заряд и концентрация противоионов т.е. больше их в плотном слое и меньше в диффузном то ζ -потенциал меньше.
- Поверхностный (φ -потенциал)- наблюдается на межфазной границе
- Величина φ -потенциала зависит от природы твердой фазы, заряда и концентрации ПОИ, абсорбированных на ней

Потенциалы 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:

- 1) напряженности внешнего электрического поля H ;
- 2) от строения ДЭС коллоидной частицы – величины ζ ;
- 3) 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:

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

$U = \frac{h}{t}$ где: h – смещение границы золь – боковая жидкость за время электрофореза; t – время электрофореза.

$H = \frac{E}{l}$ где: E – приложенная разность потенциалов; l – расстояние между электродами.

Уравнение Гельмгольца - Смолуховского для электрофореза:

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

Электроосмос

Для расчета дзета-потенциала при электроосмосе заменяют линейную скорость (U) движения частицы на объемную (v):

$$U = \frac{v}{S} \quad \text{где: } S \text{ – площадь капилляров мембраны}$$

Согласно закону Ома, напряженность электрического поля равна:

$$H = \frac{E}{l} = \frac{I \cdot R}{l}$$

Электрическое сопротивление связано удельной электропроводностью:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}$$

Тогда получим:

$$H = \frac{I \cdot R}{l} = \frac{I \cdot l}{l \cdot \kappa \cdot S} = \frac{I}{\kappa \cdot S}$$

Электроосмос

- Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для расчета дзета- потенциала при электроосмосе:

$$\zeta = \frac{2 \sigma \epsilon_0 \epsilon_r}{\rho_{\text{св}}} \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{\lambda} \right)$$

- **Практическое применение электроосмоса:**

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.

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.
- 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).

Спасибо за внимание!

