

Лекция № 7 Электрокинетические явления в дисперсных системах

Электрокинетические явления были обнаружены в 1808 г. профессором Московского университета Рейссом. При наложении разности электродных потенциалов на электроды, опущенные в заполненные водой и помещенные в сырую глину стеклянные трубки (как показано на рис. 1), жидкость в трубке с положительным полюсом мутнела, а в трубке с отрицательным полюсом оставалась прозрачной. Отрицательно заряженные частицы глины перемещались к положительному электроду. **Явление переноса частицей дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза.**

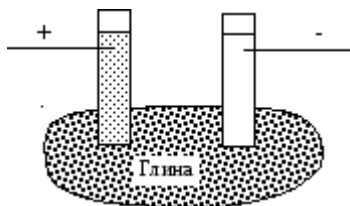


Рисунок 1 - Схема опыта Рейсса по электрофорезу

Поместив тонкий кварцевый песок в U - образную трубку, а затем заполнив водой и приложив разность потенциалов к помещенным в трубку электродам (как это показано на рис. 2) Рейсс наблюдал, что уровень в колене с отрицательным электродом больше, чем с положительным. Это **явление переноса жидкости через полупроницаемую перегородку под действием электрического тока было названо электроосмосом.**

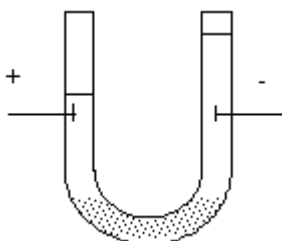


Рисунок 2 - Схема опытов Рейсса по электроосмосу

В 1878 г. Дорном было обнаружено явление, противоположное электрофорезу. При оседании частиц песка в воде, как показано на рис. 3, возникает электродвижущая сила между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости. Это **явление получило название эффекта Дорна или потенциала седиментации.**

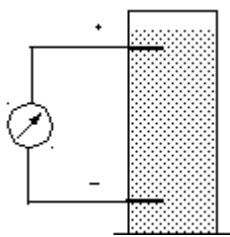


Рисунок 3 - Схема опытов Дорна по обнаружению потенциала седиментации.

Квинке в 1859 году установил явление, противоположное электроосмосу. При продавливании жидкости через пористую перегородку, как показано на рис. 4, он обнаружил возникновение разности потенциалов между электродами, расположенными по обеим сторонам перегородки. Это **явление получило название эффекта Квинке, или потенциала течения, или потенциала протекания.**

Все четыре рассмотренные явления, связанные с передвижением частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды при приложении разности потенциалов или при ее возникновении получили общее название электрокинетических явлений.

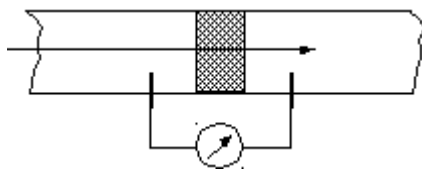


Рисунок 4 - Схема опытов Квинке по обнаружению потенциала течения.

Строение двойного электрического слоя (дэс)

Причиной всех электрокинетических явлений является наличие противоположных зарядов поверхности коллоидных частиц и жидкости. Это приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС)

1 Теория Гельмгольца - Перрена строения ДЭС

Согласно этой теории двойной слой представляет собой плоский конденсатор. Схема строения двойного электрического слоя по этой теории приведена на рис. 5. Одна обкладка конденсатора связана непосредственно с поверхностью твердой частицы, а другая обкладка, несущая противоположный заряд, находится в жидкости на расстоянии двух радиусов ионов. Потенциал в таком двойном слое падает также, как и в плоском конденсаторе по прямой и также, как в плоском конденсаторе поверхностный заряд σ будет определяться формулой:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi d} \varphi_0, (1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды; d - расстояние между обкладками конденсатора; φ_0 - электрический потенциал между обкладками, называемый термодинамическим потенциалом.

По этой теории плоскость скольжения была на расстоянии двух радиусов (r) ионов от поверхности частицы, **потенциал скольжения, называемый электрокинетическим, или ζ - потенциалом (дзета потенциалом)** равен термодинамическому потенциалу, что не соответствовало экспериментальным измерениям, в соответствии с которыми

$$\zeta < \varphi_0, d > 2r. (2)$$

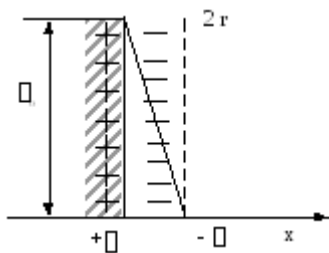


Рисунок 5 - Схема строения двойного электрического слоя по теории Гельмгольца - Перрена

2. Теория Гуи - Чепмена строения двойного электрического слоя

По теории Гуи - Чепмена, устранившем несоответствие соотношениям (.2), противоионы не могут сосредоточены только у межфазной поверхности и образовывать монотонный слой, а распределены диффузно за счет теплового разбрасывания. Изменение концентрации потенциал определяющих ионов поверхности частицы, например катионов (c_+), и противоионов, например анионов (c_-) в растворе описывается уравнением:

$$c_+ = c_- = c_\infty e^{-\frac{Fz}{RT}\varphi_x}, \quad (3)$$

где F - число Фарадея; z - валентность иона; φ_x - потенциал на расстоянии от поверхности частицы, равно x ; c_∞ - концентрация электролита на расстоянии $x = \infty$, при котором $\varphi_x = \varphi_\infty = 0$; R - универсальная газовая постоянная; T - температура в К.

В уравнении (3) произведение $Fz\varphi_x$ определяет работу по переносу 1 моля иона в точку с потенциалом φ_x .

Схема изменения концентрации противоионов и потенциалопределяющих ионов в объеме электролита на расстоянии x приведена на рис. 6.



Рисунок 6 - Схема изменения концентрации ионов электролита с расстоянием x от поверхности частицы дисперсной фазы.

Строение двойного электрического слоя по теории Гуи - Чепмена является компромиссом между электростатическим притяжением и тепловым отбрасыванием. Схема строения двойного электрического слоя по этой теории приведена на рис. 7.

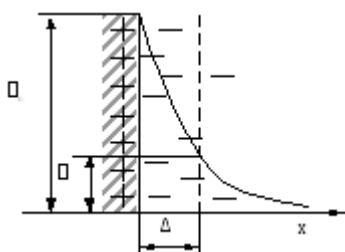


Рисунок 7 - Схема строения двойного электрического слоя по теории Гуи - Чепмена.

По этой теории строение двойного электрического слоя удовлетворяет экспериментально установленным условиям (2). Плоскость скольжения находится в диффузном двойном слое на расстоянии $\Delta > 2r$. Только при отсутствии теплового отбрасывания противоионы могут находиться у поверхности частицы и строение двойного электрического слоя соответствует теории Гельмгольца - Перрена. Теория Гуи - Чепмена хорошо объясняет влияние индифферентного электролита на строение двойного электрического слоя и ионов разной валентности. При увеличении концентрации индифферентного электролита и ва-

лентности противоионов происходит сжатие двойного электрического слоя, как это показано на рис. 8.

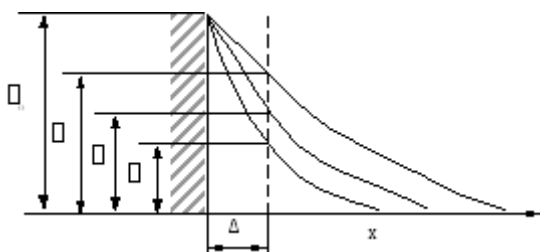


Рисунок 8 - Схема влияния индифферентного электролита на строение двойного электрического слоя.

Недостатком теории Гуи - Чепмена является то, что она считает ионы точечными зарядами и отсюда по этой теории получают завышенное значение ζ - потенциала. Эта теория не может объяснить перезарядку поверхности части под влиянием поливалентных электролитов. **Она выполняется только для разбавленных растворов.**

3. Теория Штерна строения двойного электрического слоя

Теория Штерна, кроме электростатических, учитывает адсорбционные силы. Схема строения двойного электрического слоя по этой теории приведена на рис. 9. Непосредственно у поверхности находится плотная часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца). В этом слое ионы удерживаются электростатическими и адсорбционными силами. За этим слоем следует диффузный слой Гуи. Если противоions имеют одинаковую валентность, то толщина двойного электрического слоя и концентрация противоионов определяется специфической адсорбцией. Чем больше радиус иона, тем меньше гидратация, тем больше сжат двойной электрический слой. По теории Штерна соблюдается условие (2), но положение плоскости скольжения не точно: она находится в слое Гуи.

Перезарядка поверхности коллоидных частиц.

Многовалентные ионы, несущие заряд, противоположный заряду поверхности частицы твердой дисперсной фазы могут втягиваться в слой Гельмгольца как из-за сильного электростатического взаимодействия, так и из-за адсорбции.

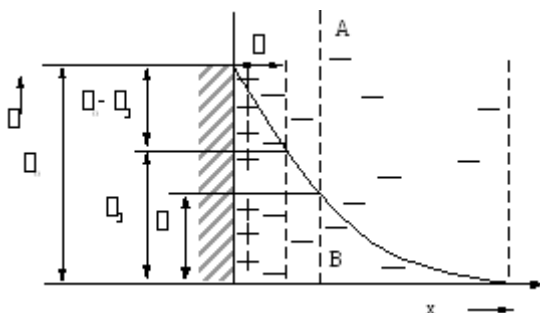


Рисунок 9 - Схема строения двойного слоя в случае перезарядки, когда знак ζ - потенциала меняется, а ϕ_0 остается прежним.

Адсорбция может привести к нейтрализации заряда в слое Гельмгольца. В этом случае, как показано на рис.9, изменится знак ζ - потенциала при прежнем знаке термодинамического ϕ_0 потенциала.

В случае, когда ионы электролита могут достраивать кристаллическую решетку, как показано на рис. 10, изменяется знак ζ - и ϕ_0 - потенциала.

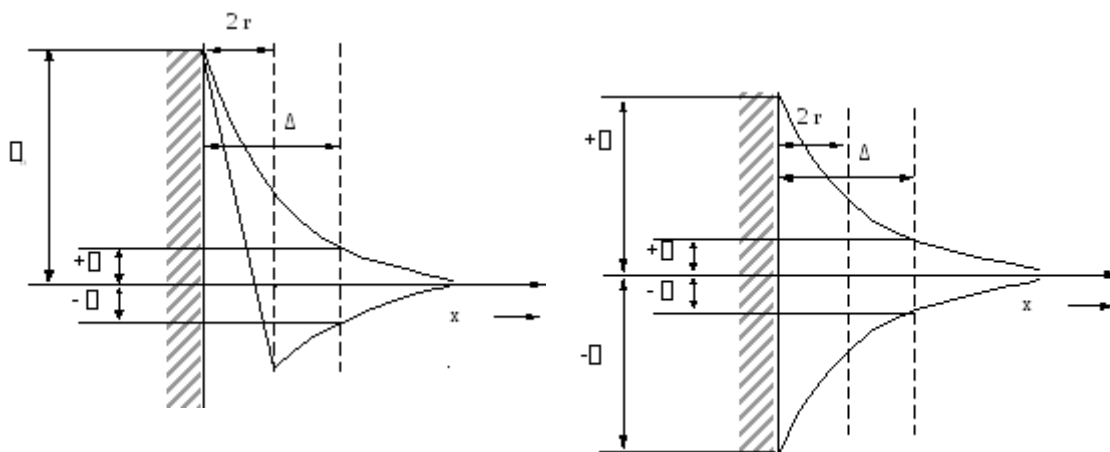
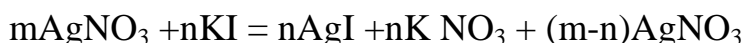


Рисунок.10 - Схема строения двойного слоя в случае перезарядки, когда меняется знак ζ и ϕ_0 потенциала. Это имеет место в случае золь иодида серебра AgI

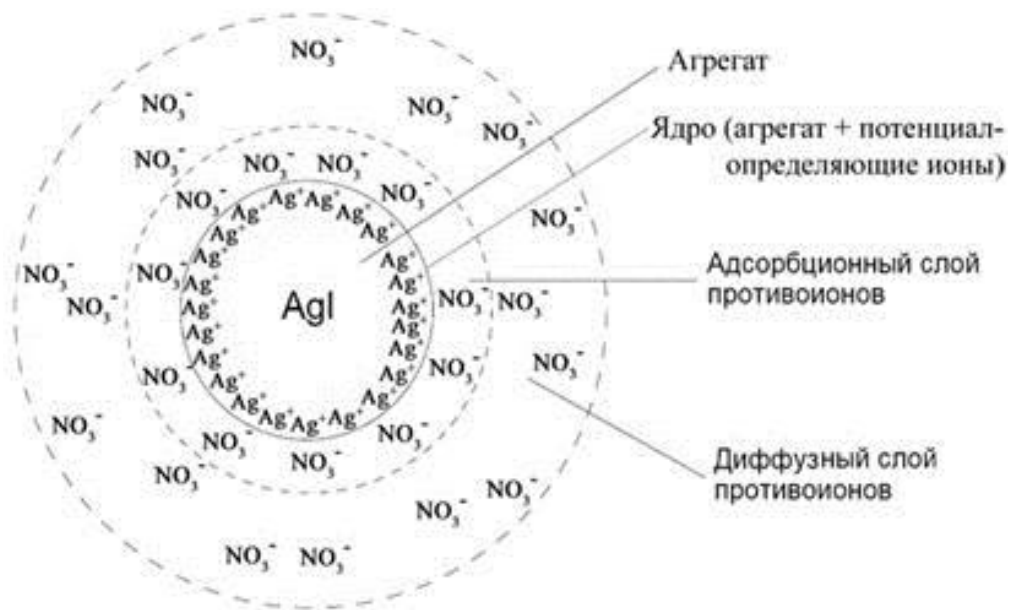
Строение коллоидных частиц

Строение коллоидных частиц рассмотрим на нескольких примерах. Если к раствору нитрата серебра $AgNO_3$ прилить недостаток иодида калия для его нейтрализации, то произойдет реакция:



В этом случае образуются коллоидные частицы, строение которых можно представить формулой:





В случае сферических частиц все ионы располагаются концентрическими слоями. Если к раствору нитрата серебра AgNO_3 добавить избыток иодида калия для его нейтрализации, то произойдет перезарядка двойного электрического слоя, о которой сообщалось ранее, и строение мицеллы иодида серебра будет отражать формула:



Повторим еще раз!

Строение коллоидных мицелл



Мицелла – частица дисперсной фазы вместе с ДЭС.
 Внутренняя часть мицеллы - **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.
 Агрегат электронейтрален, но адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **ПОИ**.

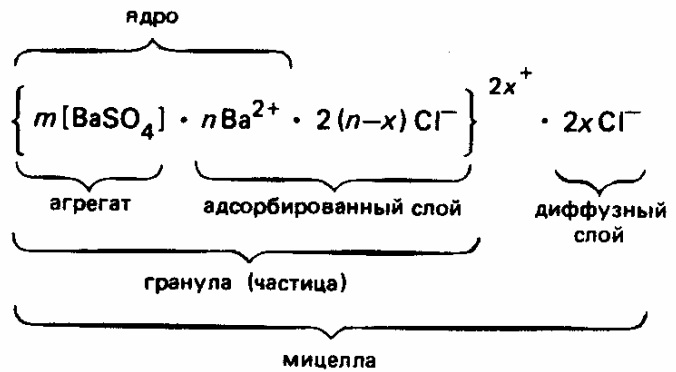
Правило Фаянса-Пескова:
 «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

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

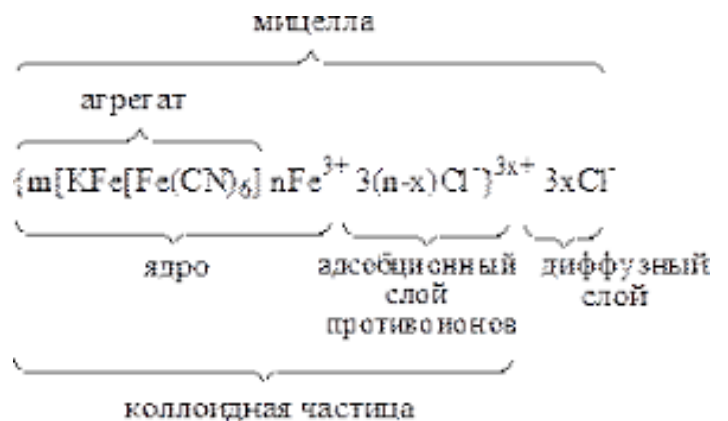
Задачи на составление химической формулы классической мицеллы

При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциал определяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

Пример 1:



Пример 2:



Пример 3:



Задачи для самостоятельного решения

А) Нахождение химической формулы частицы золя

1. Написать формулу мицеллы золя золота (ядро коллоидной частицы $[\text{Au}]_m$), полученного распылением золота в растворе NaAuO_2 .
2. Напишите формулу мицеллы золя бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора бромида калия и **избытка** нитрата серебра.
3. Напишите формулы коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при взаимодействии 10 мл 0,0001 н раствора MnSO_4 и 30 мл 0,0001 н раствора NaOH .
4. Напишите строение мицеллы золя гидроксида никеля, полученного при взаимодействии раствора сульфата никеля с **избытком** гидроксида калия
5. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного в результате гидролиза хлорида алюминия.
6. Напишите формулу мицеллы сульфата натрия, полученного при взаимодействии 10 мл 0,001н раствора сульфата марганца и 30 мл 0,0001н раствора гидроксида натрия.
7. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при взаимодействии 10 мл 0,0001н раствора хлорида бария и 10 мл 0,001н раствора серной кислоты.
8. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при взаимодействии 25 мл 0,001н раствора серной кислоты и 35 мл 0,001н раствора хлорида бария.
9. Золь гидроксида железа (III) получен добавлением небольших количеств раствора хлорида железа (III) к кипящей воде. Напишите строение мицеллы золя гидроксида железа (III). Какой из электролитов: NaCl , CaCl_2 , AlCl_3 – имеет наименьший порог коагуляции полученного золя?
10. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см^3 0,025н KCl с 85 см^3 0,055н AgNO_3 . Написать формулу мицеллы полученного золя.
11. Золь йодида серебра получен при постепенном добавлении к 20 см^3 0,01н раствора KI 15 см^3 0,2% - ного раствора нитрата серебра. Написать формулу мицеллы образующегося золя. Плотность раствора нитрата серебра принять равной единиц.
12. Золь бромида серебра получен смешением 25 см^3 0,008н KBr и 18 см^3 0,0096н AgNO_3 . Определить знак заряда частиц и составить формулу мицелл золя.

Б) Нахождение дзета - потенциала

ζ - потенциал – один из важнейших параметров двойного электрического слоя. Для гидрозолей $\zeta < 100$ мВ. Связь между электрокинетическими явлениями отражает схема (рис. 2.3):

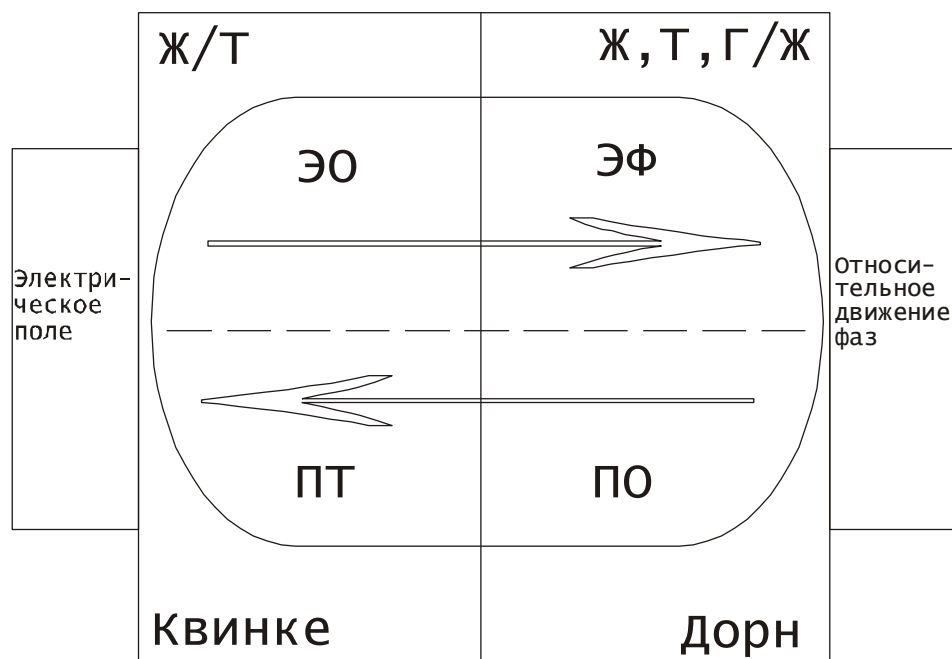


Рис. 11 - Причинно – следственные связи электрокинетических явлений.

Величину ζ - потенциала при явлениях электрофореза и электроосмоса рассчитывают, исходя из уравнения Гельмгольца – Смолуховского.

Электрофорез. При электрофорезе происходит перемещение дисперсной фазы в электрическом поле по отношению к неподвижной дисперсионной среде.

$$\zeta = f \cdot \frac{\eta \cdot V_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E} \quad (B)$$

(1)

V_0 - скорость движения коллоидных частиц, м /сек;

ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε^0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м;

E – градиент внешнего поля, В/м;

η - вязкость среды, Па,

f – коэффициент, учитывающий формулу частиц ($f = 3/2$ для шарообразных, $f = 1$ для цилиндрических).

Электроосмос. При электроосмосе наблюдается перемещение в электрическом поле дисперсионной среды относительно твёрдой неподвижной противоположно заряженной поверхности.

$$\zeta = \frac{\kappa \cdot \eta \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} \quad (B) \quad (2)$$

κ - удельная электропроводность среды, См/ м;

I – сила тока, А;

v - объёмная скорость электроосмоса дисперсионной среды, равная объёму дисперсионной среды, переносимому за время τ , м³/ с.

Потенциал течения – эффект Квинке. Потенциал течения – разность потенциалов, возникающая при продавливании жидкости под давлением P через мембрану (явление обратное электроосмосу).

$$U_{\text{теч}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot P}{\eta \cdot \kappa} \quad (B) \quad (3)$$

Потенциал осаждения – эффект Дорна. Потенциал осаждения или седиментации – движение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, вызывающее возникновение разности потенциалов (явление обратное электрофорезу).

$$U_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot \phi \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{\eta \cdot \kappa} \quad (B)$$

(4)

ϕ - объёмная доля дисперсной фазы, равная для сферических частиц радиуса r : $4/3 \pi r^3 \cdot n$,

n – число частиц в единице объёма;

ρ и ρ_0 - плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м³;

g - ускорение свободного падения, м / с²

Задачи для самостоятельного решения

- 2.1. Вычислите электрокинетический ζ - потенциал частиц золя, если известны скорость их перемещения V_0 , градиент электрического поля E , вязкость среды η , диэлектрическая проницаемость среды ε . ($\varepsilon^0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м). Форма частиц сферическая.

Вариант	Дисперсная система	$\cdot 10^6, \text{ м/с}$	$E \cdot 10^{-2}, \text{ В/м}$	ϵ	$\eta \cdot 10^3, \text{ Па}\cdot\text{с}$
А	Золото – вода	2,2	1	81	1
Б	Висмут – вода	11	10	81	1
В	Олово – этанол	1,8	5	25,5	1,23
Г	Сульфид мышьяка – вода	17,3	8	81	1
Д	Берлинская лазурь - вода	20	5	81	1
Е	Свинец - метанол	6,6	3	34	0,612
Ж	Кварц – вода (суспензия)	30	10	81	1
З	Гидрозоль платины	23	12	81	1

2.2. Вычислите величину ζ потенциала на границе, указанной в таблице. Процесс электроосмоса характеризуется следующими данными: сила тока I , время переноса $V \text{ м}^3$ раствора τ , удельная электропроводность среды κ , вязкость $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon^0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$.

2.3.

Вар.	Граница	$I \cdot 10^3, \text{ А}$	$V \cdot 10^8, \text{ м}^3$	$\tau, \text{ с}$	$\kappa \cdot 10^2, \text{ См/м}$
А	Кварцевое стекло – водный раствор КСl	0,8	1	12,4	1,6
Б	Полистирол - водный раствор КСl	7	1,56	10,4	9
В	Кварц - водный раствор КСl	2	1	11	6,2
Г	Полистирол - водный раствор КСl	5	3,5	13,5	8
Д	Стеклянная мембрана - водный раствор КСl	3	63	60	1,35

2.4. Вычислите потенциал течения на границе раздела, указанной в таблице, при протекании раствора под давлением P , если известны электрокинетический потенциал ζ , удельная электропроводность

среды κ , вязкость η , диэлектрическая проницаемость ϵ , электрическая константа $\epsilon^0 = 8,85 * 10^{-12}$ ф/м.

2.5.

Вариант	Граница	$P * 10^{-3}$, Па*с	ζ , В	κ , См/м	$\eta * 10^3$, Па*с	ϵ
А	Керамический фильтр – водный раствор КСl	31	0.07	0.14	0.894	78.5
Б	Керамический фильтр – водный раствор КСl	20.0	0.06	0,13	1	80.1
В	Мембрана ВаСО3 – этанол	9.81	0.05	0,11	1.2	25
Г	Кварцевая мембрана – водный раствор NaCl	49	0.04	0,10	1	80.1
Д	Коллодиевая мембрана – водный раствор КСl	26.6	0.006	0,13	1	81

2.6. Рассчитайте потенциал седиментации частиц дисперсной фазы с объёмной долей ϕ , в водном растворе. Известны: разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды ($\rho - \rho^0$), электрокинетический потенциал ζ , диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, диэлектрическая константа $\epsilon^0 = 8,85 * 10^{-12}$ ф/м, вязкость воды 10^{-3} Па*с, удельная электропроводность $\kappa = 10^{-1}$ См/м

Вариант	Дисперсная система	ϕ	$\zeta * 10^3$, В	$(\rho - \rho^0) * 10^{-3}$, кг/м
А	ВаСО3 – раствор NaCl	0.2	40	2.1
Б	Al ₂ O ₃ – раствор КСl	0.1	50	3