

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 9. Электрокинетические явления. Электрофорез. Макро- и микроэлектрофорез. Электроосмос. Потенциал течения (эффект Квинке). Потенциал седиментации.

Электрокинетические явления

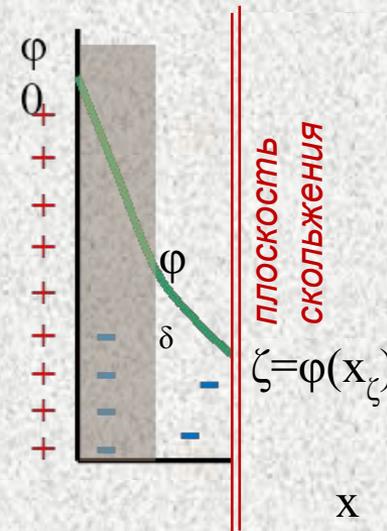
Классификация электрокинетических явлений

Явления 1 рода: возникновение движения одной из фаз относительно другой под действием электрического поля.

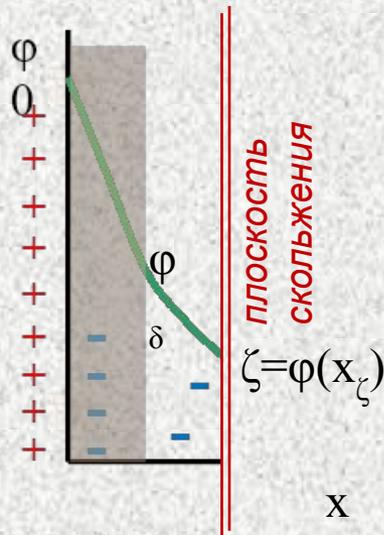
Явления 2 рода: возникновение потенциала под действием движения одной из фаз относительно другой.

	ж/т	т, ж, г/ж
1 рода	Электроосмос	Электрофорез
2 рода	Потенциал течения	Потенциал седиментации

Причина электрокинетических явлений – существование ДЭС. При движении заряженных частиц - разрыв ДЭС. Плоскость, по которой происходит разрыв – **плоскость скольжения**. Как правило, плотность скольжения – в диффузной части ДЭС. Потенциал на поверхности скольжения – **ζ – потенциал (дзета - потенциал)**. Появляется заряд как у частиц дисперсной фазы, так и у дисперсионной среды



Электрокинетический потенциал



$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa(x-\delta)} \quad \text{- уравнение Гуи - Чепмена}$$

Если мало δ : $\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$. На плоскости скольжения ($x = x_\zeta$):

$$\zeta = \varphi_\delta e^{-\kappa x_\zeta}$$

$$\text{Здесь: } \lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum z_i^2 c_{0i}}} \text{ - толщина}$$

диффузного слоя

Электрокинетический потенциал

Влияние электролитов на величину ζ -потенциала

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$$

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum z_i^2 c_{oi}}}$$

Индифферентные электролиты: не изменяют потенциал φ_0 , но изменяют потенциал ζ . Варианты:

- 1) Электролиты содержат те же ионы, что и противоионы исходного ДЭС: добавление вызывает снижение толщины ДЭС – снижение ζ -потенциала вплоть до полного прекращения электрокинетических явлений.
- 2) Электролиты содержат ионы, отличающиеся от противоионов исходного ДЭС: возможна адсорбция. Чем выше адсорбционный потенциал, тем более резко снижается φ_δ и ζ . При высокой концентрации электролита и высокой способности к адсорбции может произойти **сверхэквивалентная адсорбция** с перезарядкой φ_δ и ζ . При этом при определенной концентрации электролита, называемой **изоэлектрической точкой**, ζ -потенциал равен нулю, электрокинетические явления не наблюдаются. Ионы по способности к взаимному вытеснению располагаются в **лиотропные ряды**.

Электрокинетический потенциал

Влияние электролитов на величину ζ -потенциала

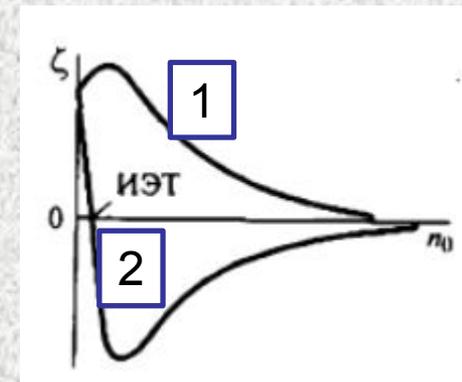
$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$$

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum z_i^2 c_{oi}}}$$

Неиндифферентные электролиты: изменяют потенциал φ_0 и ζ .

Обычно содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела, например, при изоморфном замещении. Варианты:

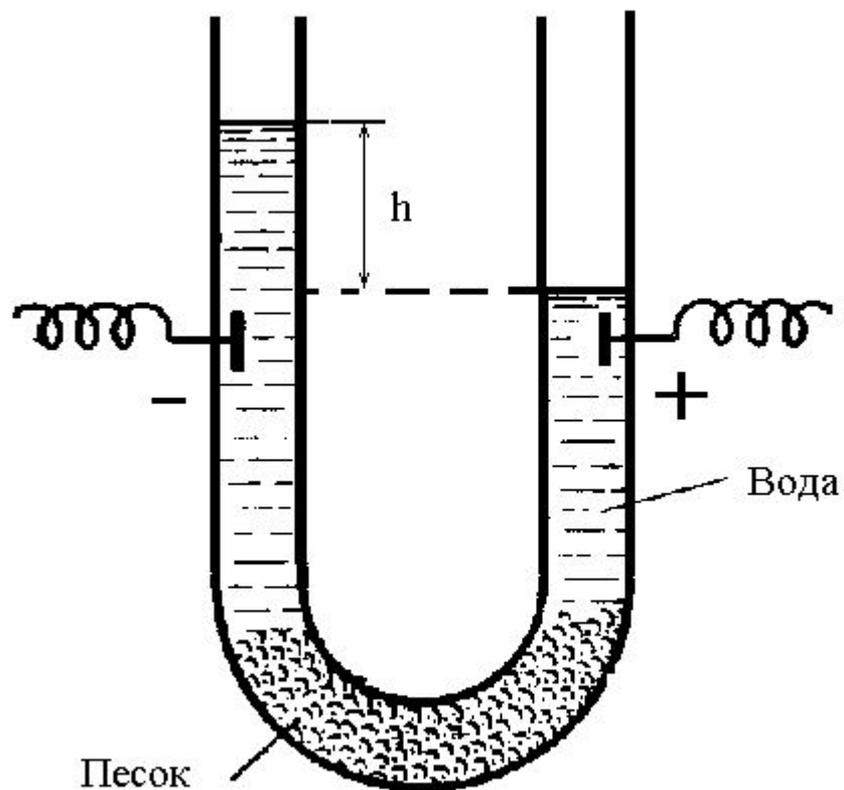
- 1) Ион, способный входить в решетку, имеет тот же знак, что и потенциалопределяющий. При увеличении концентрации – повышение φ_0 , но сжатие ДЭС. Результат: при малых концентрациях – рост ζ , при больших – снижение (кривая 1).
- 2) Ион, способный входить в решетку, имеет противоположный знак по отношению к потенциалопределяющему. Происходит снижение φ_0 с последующей перезарядкой. В дальнейшем – сжатие ДЭС приводит к снижению абсолютной величины ζ -потенциала (кривая 2)



Электроосмос

Электроосмос – движение жидкости (дисперсионной среды) под действием внешнего электрического поля.

Опыт Рейсса:



Электроосмос

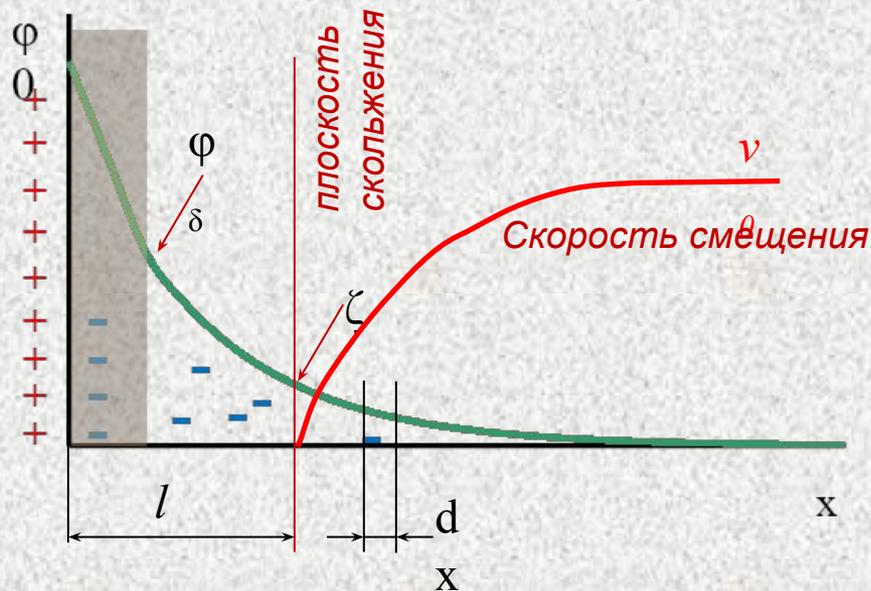
Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала

Модельные предположения:

- 1) Рассматривается течение в капиллярах;
- 2) Поверхность считается плоской (т.е. толщина ДЭС много меньше радиуса пор – радиуса кривизны). Жидкость смещается параллельно поверхности;
- 3) Движение жидкости – ламинарное;
- 4) Жидкость – ньютоновская;
- 5) Слой жидкости, непосредственно прилипающий к твердой поверхности, – неподвижен (постулат прилипания);
- 6) При наложении внешнего электрического поля распределение заряда не нарушается (сохраняется структура ДЭС);
- 7) Твердая фаза – диэлектрик; ток проводит только жидкость.

Электроосмос

Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала



Силы, действующие на ионы в слое dx :

1) электростатическая:

$$F_{\text{эл}} = Eq_s S_{\text{пов}}$$

Расчет ведем на единичную площадь поверхности ($S_{\text{пов}} = 1$)

$$dF_{\text{эл}} = E\rho_x dx$$

Уравнение Пуассона: $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho_x}{\epsilon\epsilon_0}$

$$dF_{\text{эл}} = -E\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx$$

2) трения: $F_{\text{тр}} = \eta \frac{dv}{dx} S_{\text{пов}}$

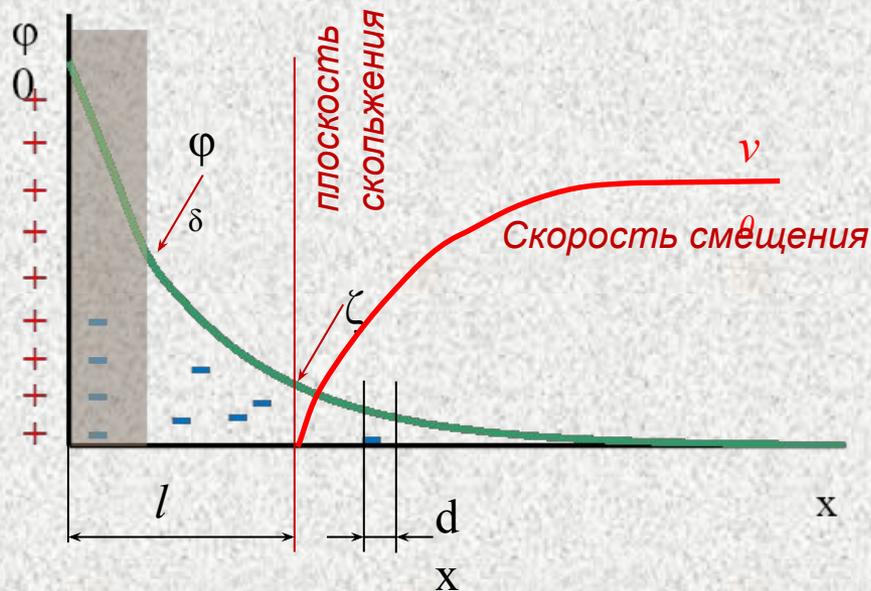
Расчет ведем на единичную площадь поверхности ($S_{\text{пов}} = 1$), поэтому:

$F_{\text{тр}} = \eta \frac{dv}{dx}$ (закон Ньютона). $dF_{\text{тр}} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx$

ВЯЗКОСТЬ

Электроосмос

Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала



Электростатическая сила:

$$dF_{\text{эл}} = -E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx$$

Сила трения:

$$dF_{\text{тр}} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx$$

При равномерном движении:

$$dF_{\text{эл}} = dF_{\text{тр}}$$
$$-E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx$$

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{E\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} \frac{d^2\varphi}{dx^2}$$

Граничные условия для интегрирования:

1) При $x = l$: $v = 0$, $\varphi = \zeta$

2) При $x = \infty$: $v = v_0$, $\varphi = 0$, $\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=\infty} = 0$, $\left. \frac{dv}{dx} \right|_{x=\infty} = 0$

Электроосмос

Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала

$$\int_0^{\infty} \frac{d^2 v}{dx^2} dx = -\frac{E \epsilon \epsilon_0}{\eta} \int_0^{\infty} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx$$
$$\frac{dv}{dx} = -\frac{E \epsilon \epsilon_0}{\eta} \frac{d\varphi}{dx}$$
$$\int_0^{v_0} dv = -\frac{E \epsilon \epsilon_0}{\eta} \int_{\zeta}^0 d\varphi$$

$$v_0 = \frac{E \epsilon \epsilon_0}{\eta} \zeta$$

- уравнение Гельмгольца - Смолуховского

$$\zeta = \frac{\eta v_0}{E \epsilon \epsilon_0}$$

Объемный расход: $V = v_0 S_{\text{сеч}}$

Напряженность электрического поля: $E = \frac{U}{L} = \frac{IR}{L}$

Напряжение

Сила тока

Сопротивление

Расстояние между электродами

Электроосмос

Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала

Сопротивление: $R = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{S_{\text{сеч}}}$

Удельная
электропроводность

$$E = \frac{I}{\kappa S_{\text{сеч}}}$$

$$v_0 = \frac{E \epsilon \epsilon_0}{\eta} \zeta$$

- уравнение Гельмгольца - Смолуховского

$$V = v_0 S_{\text{сеч}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta I S_{\text{сеч}}}{\eta \kappa S_{\text{сеч}}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 I}{\eta \kappa} \zeta$$

Электрофоретическая подвижность: $v_{\text{эф}} = \frac{v_0}{E} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\eta} \zeta$

Электроосмос

Связь скорости электроосмоса и ζ -потенциала

Поправки:

- 1) На перекрывание ДЭС. Если капилляр узкий, то ДЭС от противоположных стенок перекрываются, κ отличается от значения в объеме

$$\kappa_{\text{испр}} = \kappa_{\text{p-ра}} + \kappa_s \frac{\mathcal{L}}{S_{\text{сеч}}}$$

Периметр капилляра

Поверхностная
проводимость

- 2) На электрофоретическое торможение
Имеется обратный поток, вызывающий торможение. Учитывается, если толщина диффузного слоя значительно превышает размер частицы.

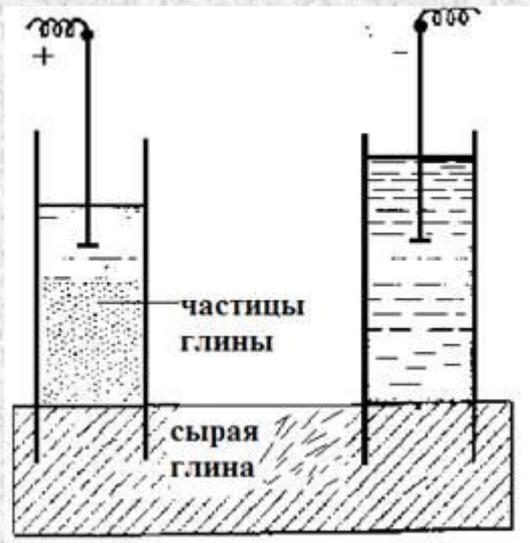
$$v_{\text{эф}} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta} \zeta$$

- 3) На релаксацию. При воздействии внешнего поля нарушается симметричность ДЭС, образуется диполь, направленный против внешнего поля.

Электрофорез

Электрофорез – движение частиц под действием внешнего электрического поля. Характерен для свободнодисперсной системы.

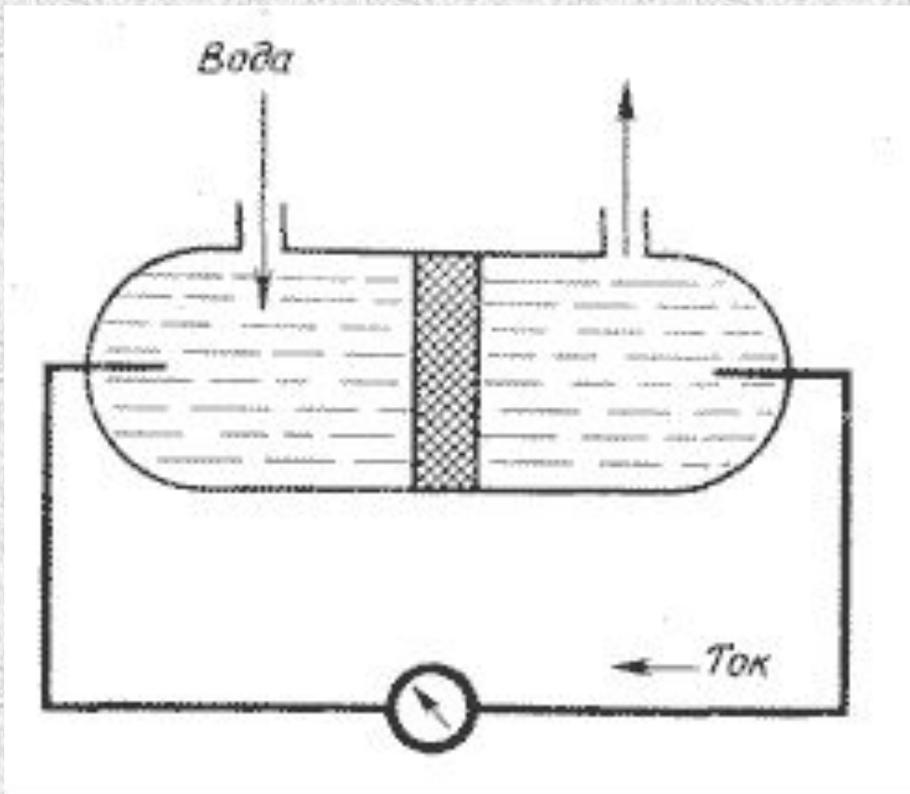
Опыт Рейсса:



Математическое описание электрофореза эквивалентно описанию электроосмоса

Потенциал течения

Потенциал течения (эффект Квинке) – появление разности потенциалов при течении жидкости через пористую мембрану под действием перепада давлений.



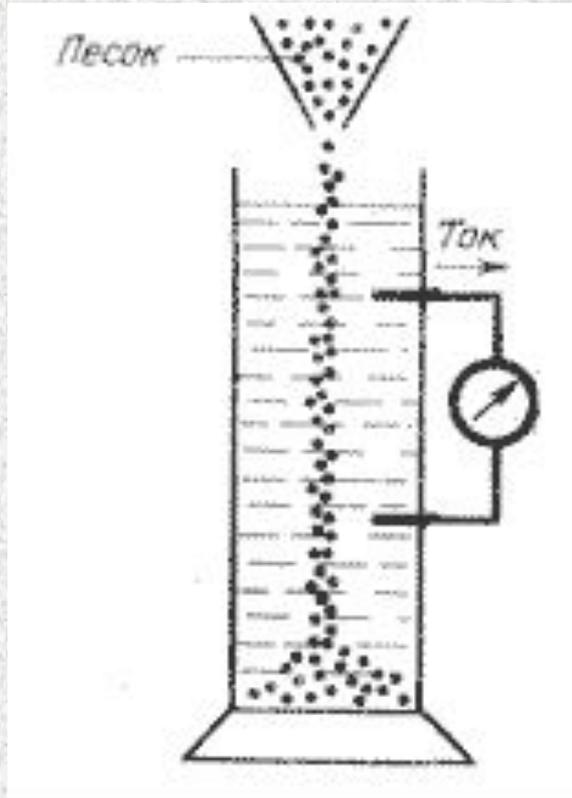
$$\zeta = \frac{\eta \kappa U}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p}$$

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p \zeta}{\eta \kappa}$$

Для неполярных жидкостей в реальных возможно возникновение разности потенциалов в сотни и тысячи кВ!

Потенциал седиментации

Потенциал седиментации (эффект Дорна) – появление разности потенциалов при оседании частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.



$$\zeta = \frac{3\eta k E}{\varepsilon \varepsilon_0 r^3 (\rho - \rho_0) g n}$$

Проявления электрокинетических явлений

Проявления потенциала течения

При транспортировке жидкого топлива (при перекачке по трубам). Основной метод борьбы – повышение удельной электропроводности κ .

Проявления потенциала седиментации

Причина грозовых явлений в атмосфере

При отмывке водой резервуаров с жидким топливом – образование эмульсии, затем расслоение

Применения электрокинетических явлений

Применения электроосмоса

- 1) Нанесение покрытий (совместно с электрофорезом)
- 2) Осушка торфа, грунтов при возведении дамб
- 3) Устранение прилипания грунта к ковшам экскаваторов

Применения электрофореза

- 1) Нанесение покрытий (совместно с электроосмосом)
- 2) Разделение и анализ белков
- 3) Доставка лекарственных веществ
- 4) Технология электронных чернил (e-ink):
 - a) Первого поколения (микросферы, состоящие из противоположно заряженных черной и белой половин)
 - b) Второго поколения (частицы TiO_2 в окрашенном масле)

