

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ:**

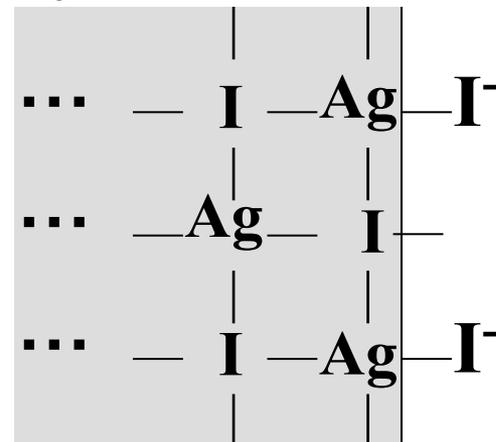
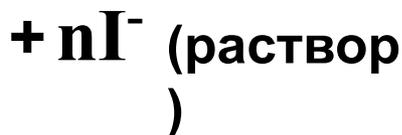
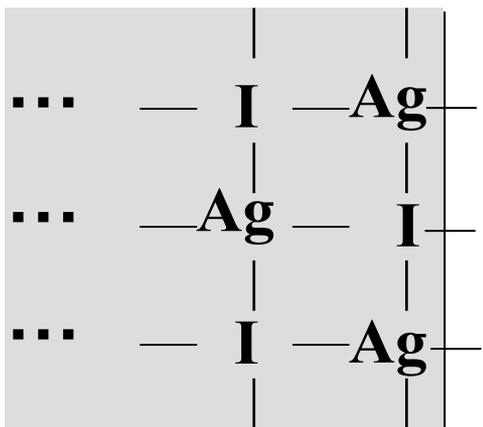
**ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ (ДЭС) И
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЭС

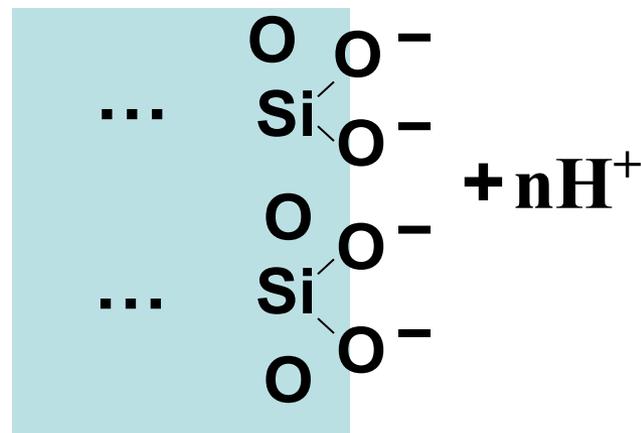
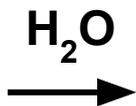
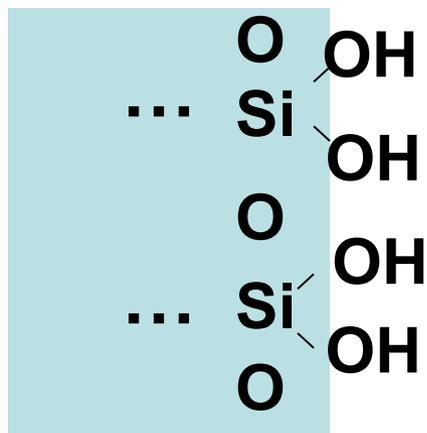
1. Адсорбция ионов из раствора на твердой поверхности:



В растворе ионы
 K^+ , NO_3^- , I^-

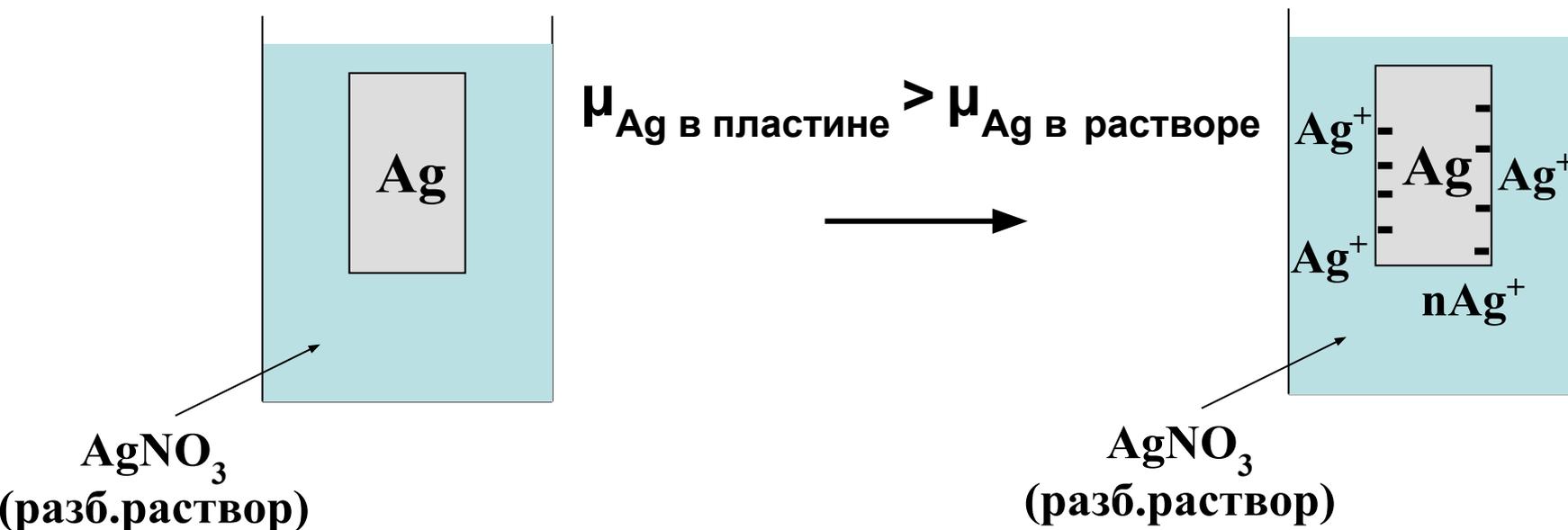


2. Диссоциация поверхностных соединений:



ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЭС

3. Переход ионов с твердой поверхности в раствор при установлении электрохимического равновесия:



4. Поляризация твердой поверхности внешним источником тока:

Пример. Заряжение поверхности металлов,
электропроводящих твердых тел

Терминология ДЭС

- Приготовление золя AgI с отрицательным зарядом коллоидной частицы:
 - $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$
изб.
- Кристаллики AgI - частицы дисперсной фазы.
- На их поверхности ионы I^- - **потенциалопределяющие ионы**.
- В растворе вблизи твердой поверхности ионы K^+ - **противоионы**.
- Ионы NO_3^- , имеющие такой же знак заряда, как и потенциалопределяющие - **коионы**, оттеснены в объем раствора.

- Приготовление золя AgI с положительным зарядом коллоидной частицы:
 - $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$
изб.
- Кристаллики AgI - частицы дисперсной фазы.
- Ионы Ag^+ - **потенциалопределяющие ионы**.
- Ионы NO_3^- - **противоионы**.
- Ионы K^+ - **коионы**.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, ОПИСЫВАЮЩИЙ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

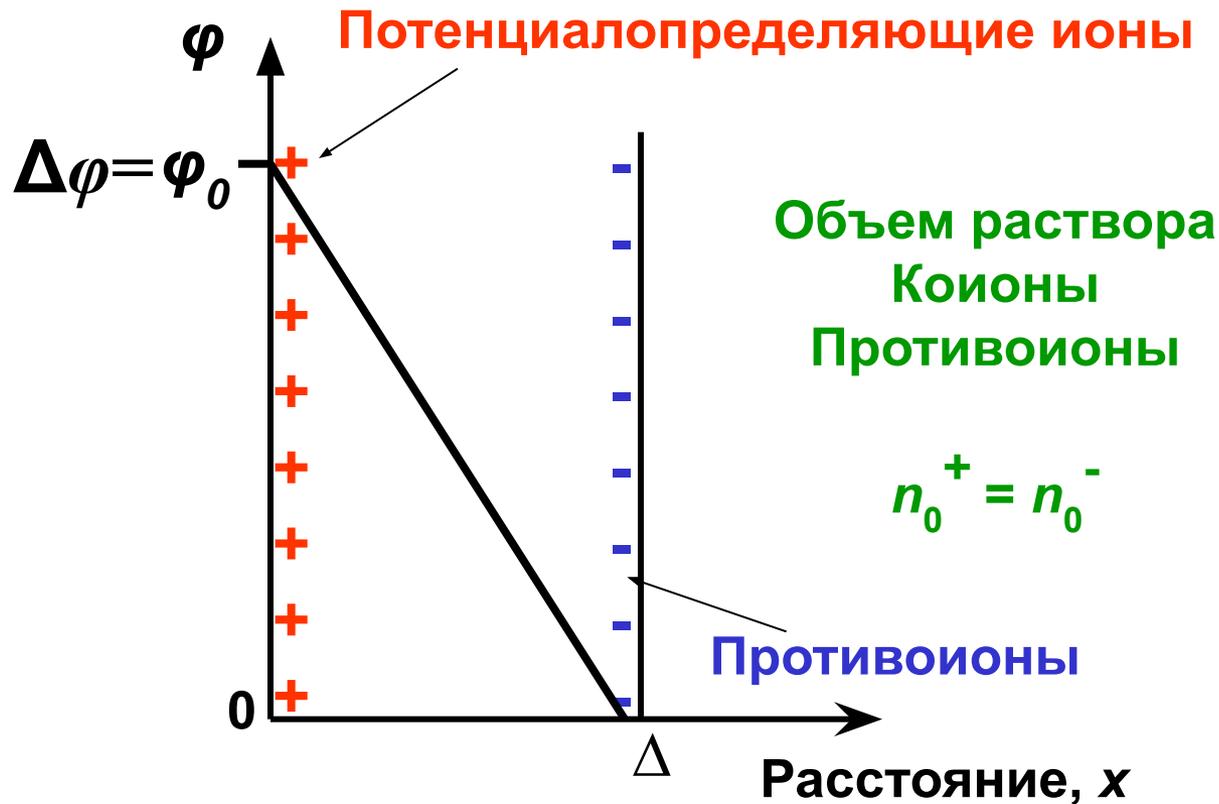
$$\bar{\mu}_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i + z_i e \phi(x, y, z) N_A$$

МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ДЭС

1. Модель Гельмгольца

$$W_i = z_i e \varphi(x)$$

$z_i e$ – заряд иона (с учетом знака)
 e – заряд электрона

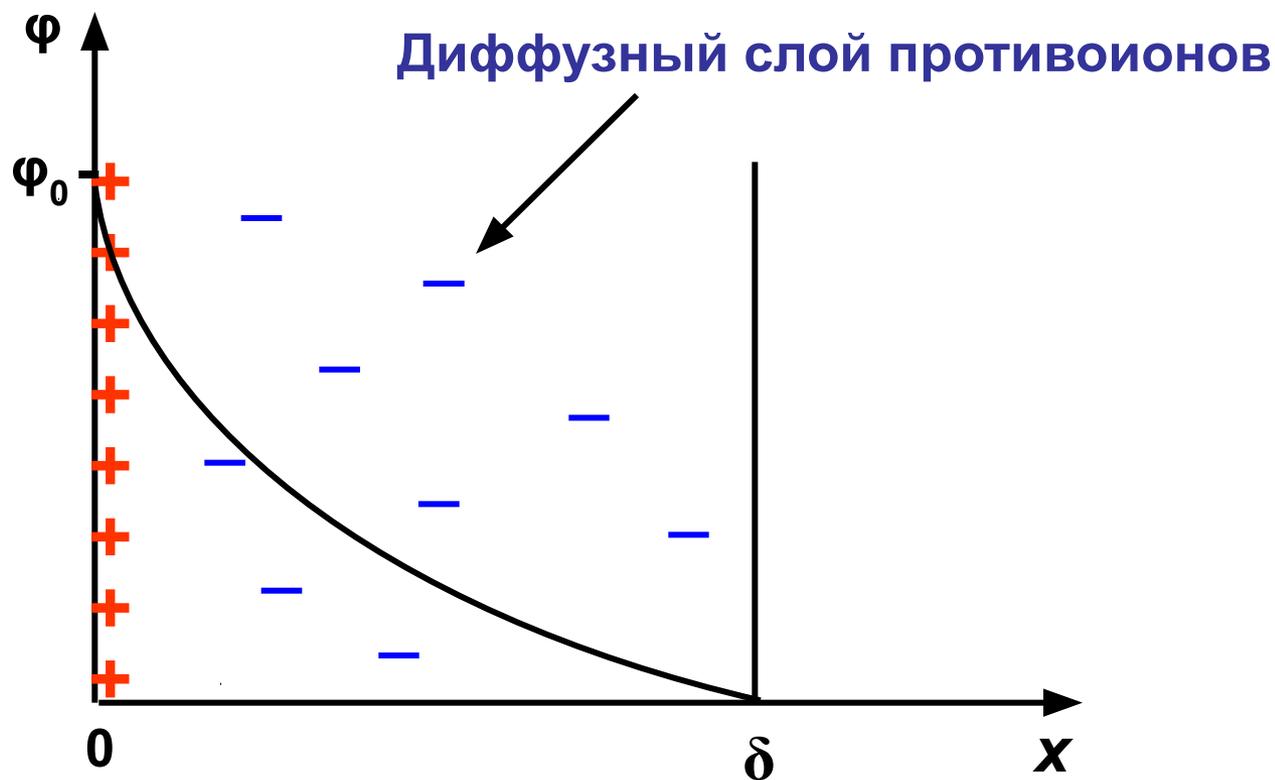


МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ДЭС

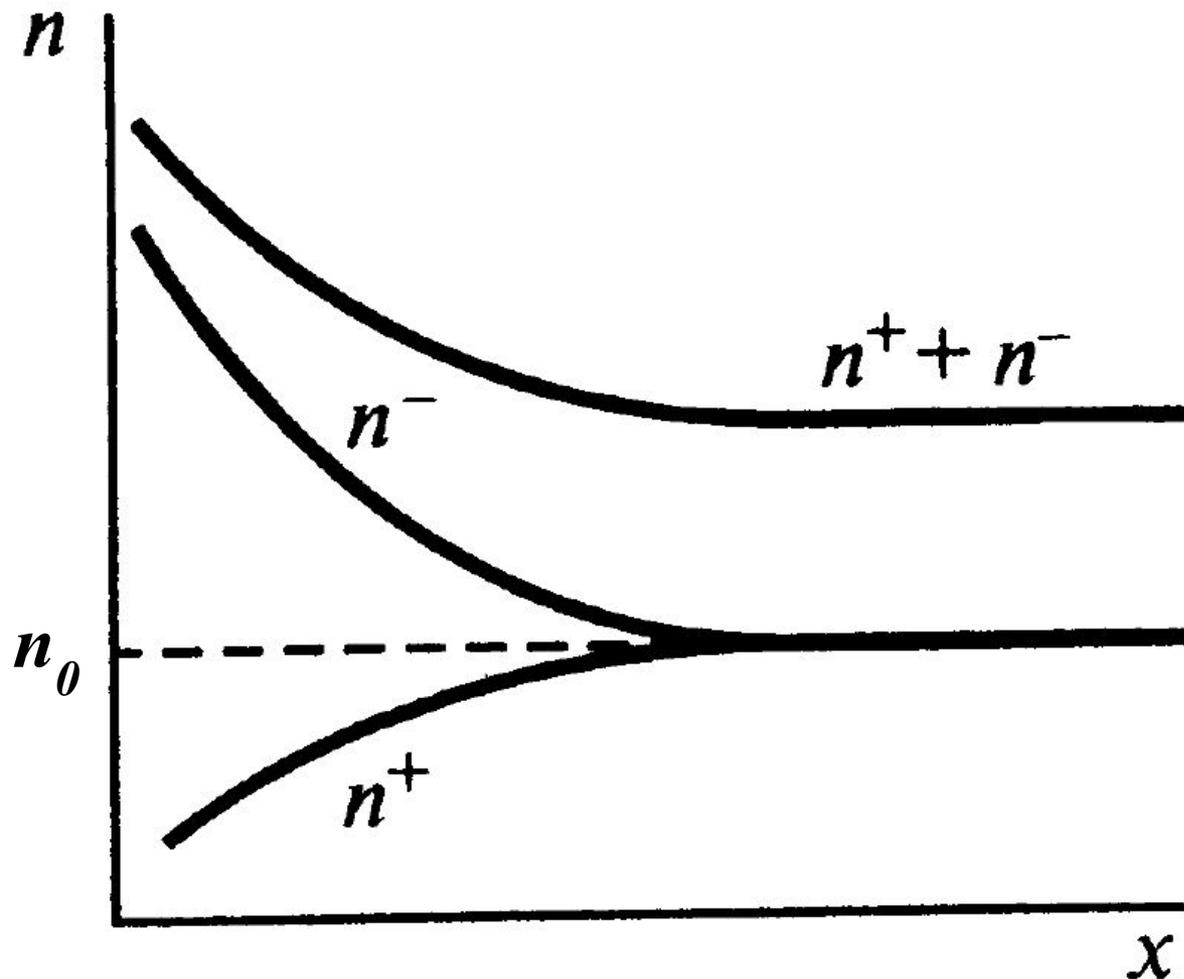
2. Модель Гуи-Чепмена

$$n_i = n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right)$$

n_i – количество ионов в диффузном слое;
 n_{0i} – количество тех же ионов в объеме раствора;
 k – константа Больцмана



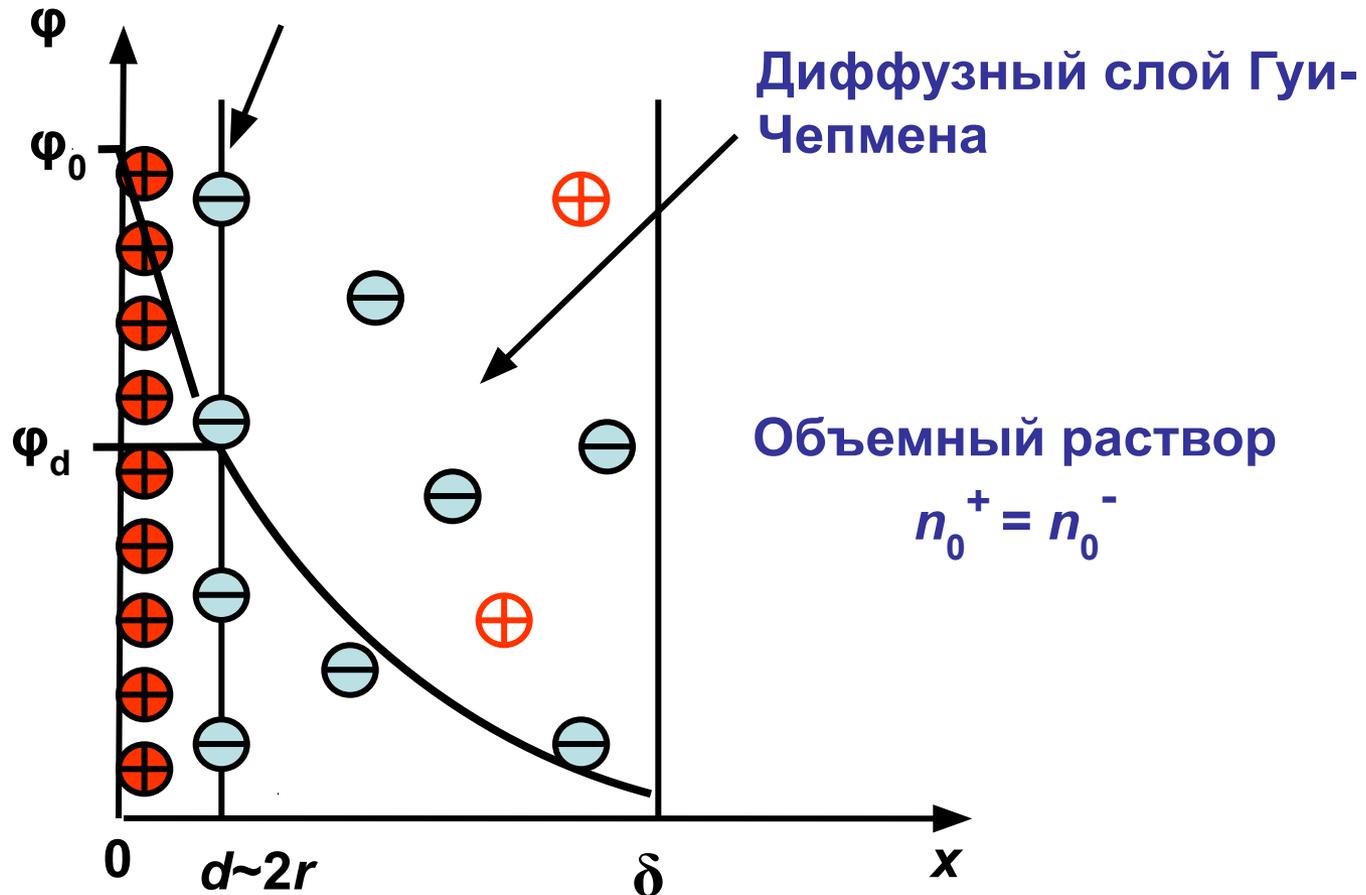
ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТИВОИОНОВ (n^-), КОИОНОВ (n^+) И ИХ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ($n^+ + n^-$) В ДИФФУЗНОЙ ЧАСТИ



МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ДЭС

3. Модель Штерна

Плотный слой или
слой Штерна-Гельмгольца



ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА ДИФФУЗНОГО СЛОЯ ОТ РАССТОЯНИЯ ОТ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Уравнение Пуассона

$$\varepsilon\varepsilon_0 \nabla^2 \varphi = \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{d^2 \varphi}{dy^2} + \frac{d^2 \varphi}{dz^2} \right) = -\rho_v = -\sum_i n_i z_i e$$

Для плоской поверхности раздела и для симметричного электролита

$$z_+ = z_- = z \quad n_0^{(+)} = n_0^{(-)} = n_0$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{zen_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ \exp\left[-\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] - \exp\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] \right\}$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2zen_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right]$$

Краевые условия:

1. $x = d, \varphi = \varphi_d, \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_d^\infty \rho_v(x) dx = \frac{\rho_\delta}{\varepsilon\varepsilon_0}$

2. $x \rightarrow \infty, \varphi \rightarrow 0, \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0$

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА ДИФФУЗНОГО СЛОЯ ОТ РАССТОЯНИЯ ОТ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

$$\text{th} \left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT} \right] = \text{th} \left[\frac{ze\varphi_d}{4kT} \right] \exp \left(-\frac{(x-d)}{\delta} \right)$$

↓ при $\frac{ze\varphi(x)}{4kT} \ll 1$; $\varphi_d = \varphi_0$

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) \exp \left(-\frac{x}{\delta} \right)$$

где $\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2z^2 e^2 n_0}}$

Слабозаряженные поверхности

$$ze\varphi_0 < 4kT$$

$$\varphi_T = \frac{4kT}{ze} \approx 100 \text{ мВ}$$

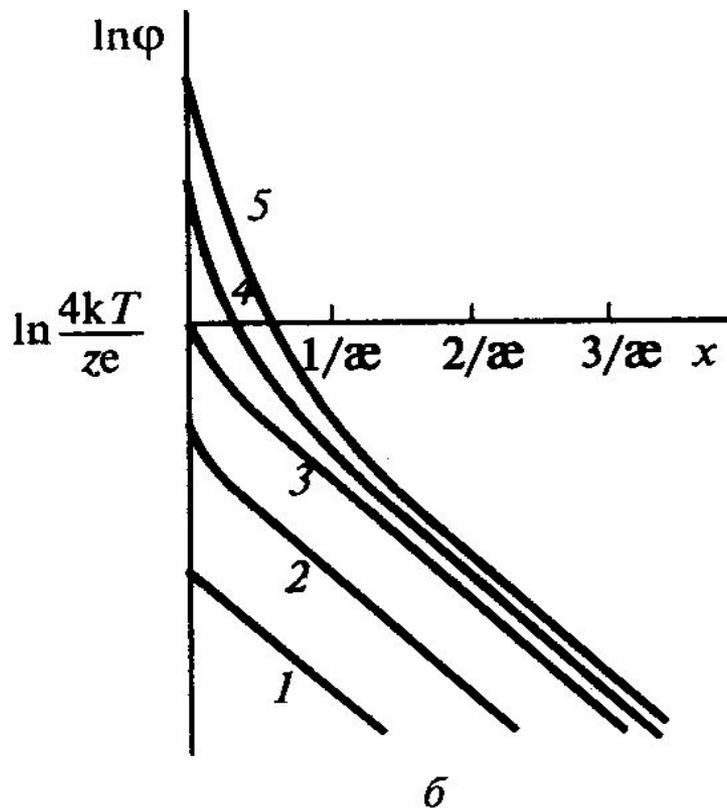
$$\varphi(x) \approx \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

Сильнозаряженные поверхности

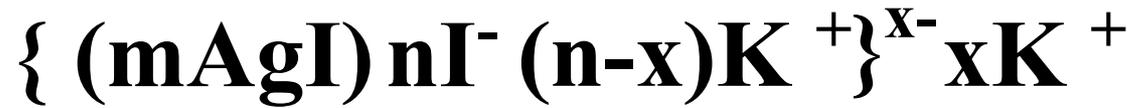
$$ze\varphi_0 > 4kT$$

$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze} \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

(экранирование)



ФОРМУЛА МИЦЕЛЛЫ ГИДРОФОБНОГО ЗОЛЯ AgI



Агрегат

Ядро

Коллоидная частица

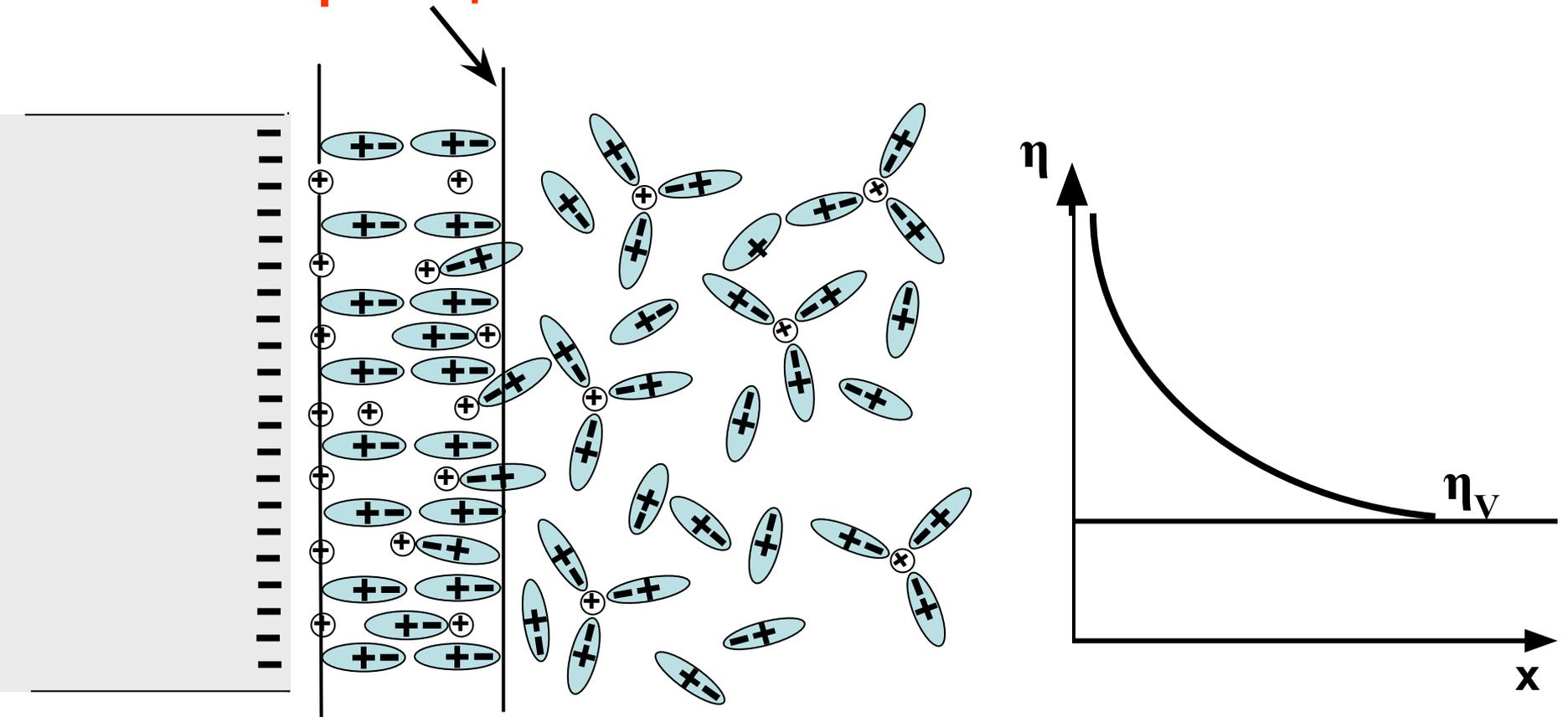
Мицелла

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЭС:

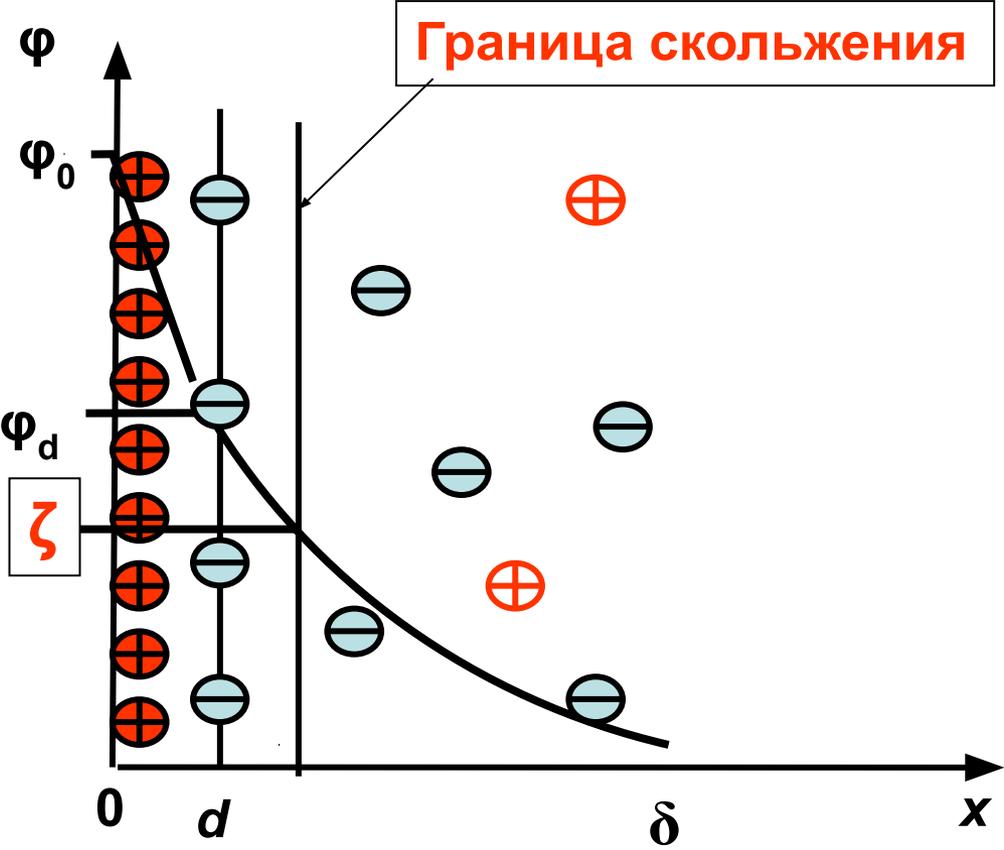
- Толщина плотного слоя d
- Эффективная толщина диффузного слоя δ
- Потенциал поверхности φ_0
- Потенциал плотного слоя φ_d
- Электрокинетический потенциал ζ

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ ВБЛИЗИ ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Граница скольжения



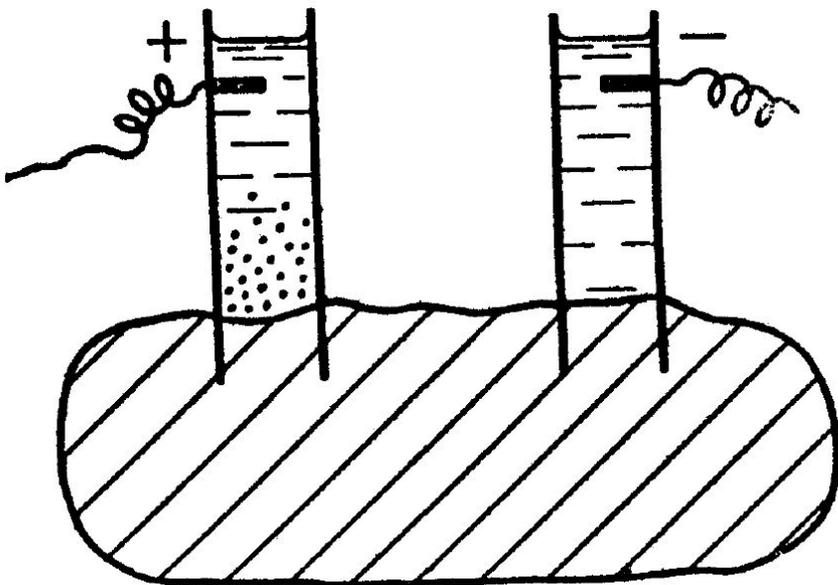
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ (ζ – ПОТЕНЦИАЛ)



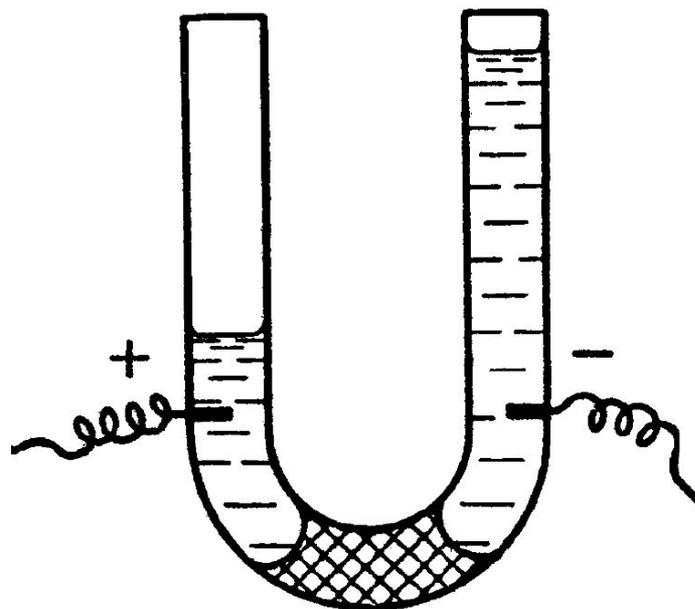
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ПРЯМЫЕ

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ



ЭЛЕКТРООСМОС

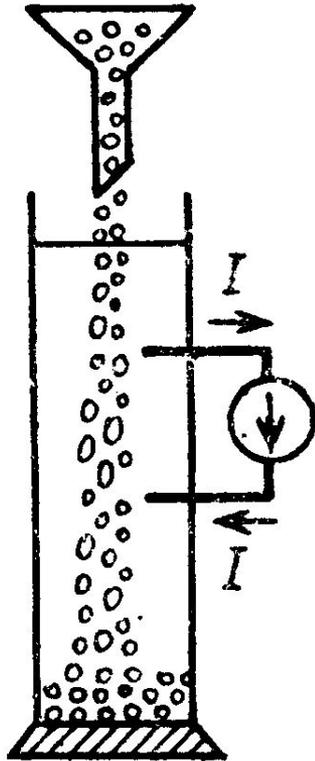


(С.С.Воюцкий. Курс коллоидной химии, М.: Химия, с.170, 1975)

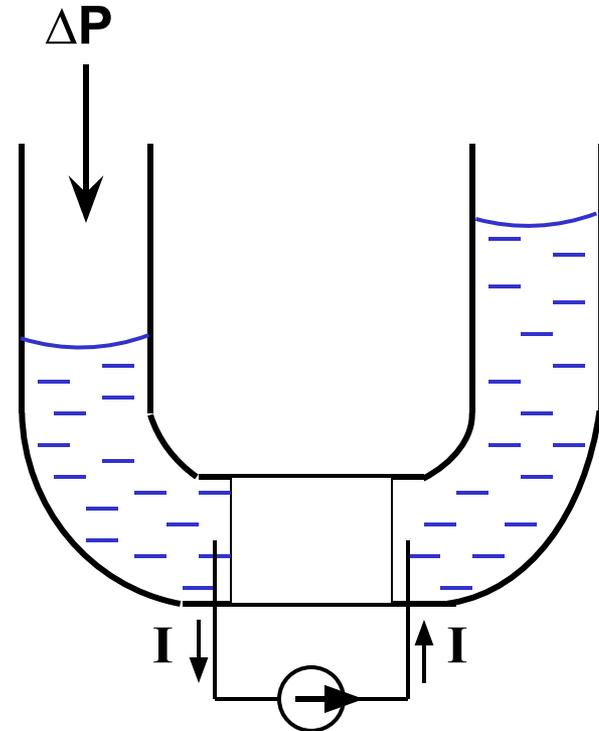
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ОБРАТНЫЕ

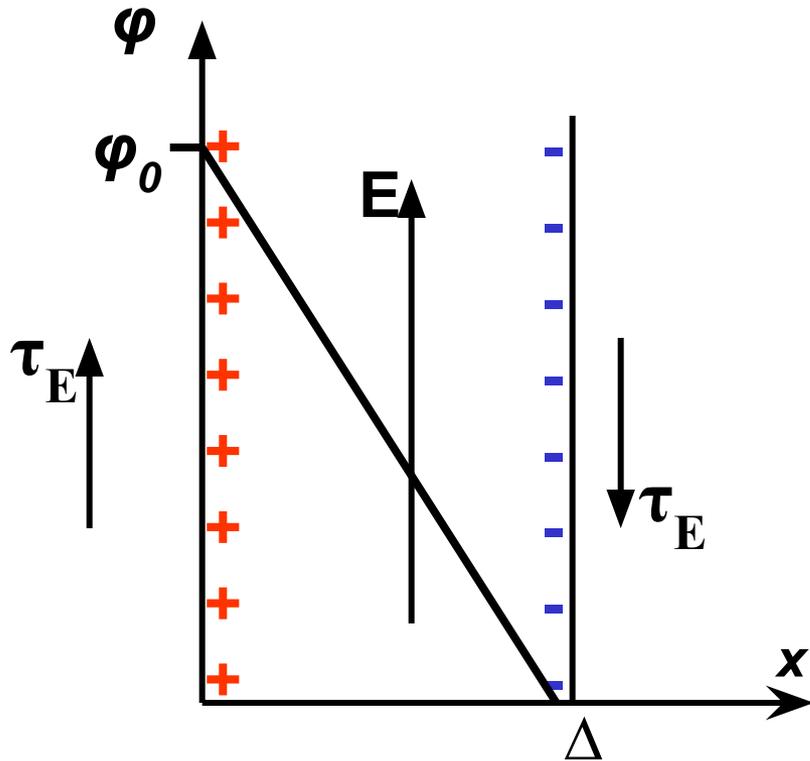
ТОК И ПОТЕНЦИАЛ СЕДИМЕНТАЦИИ



ТОК И ПОТЕНЦИАЛ ТЕЧЕНИЯ



ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА - СМОЛУХОВСКОГО



$$\tau_E = \rho_s E \quad \rho_s = \frac{\Delta \varphi \epsilon \epsilon_0}{\Delta}$$

$$\tau_E = \frac{\Delta \varphi \epsilon \epsilon_0}{\Delta} E$$

$$\tau_E = \tau_\eta$$

$$\tau_\eta = \eta \frac{dV}{dx} = \eta \frac{V}{\Delta}$$

$$\frac{\Delta \varphi \epsilon \epsilon_0}{\Delta} E = \eta \frac{V}{\Delta}$$

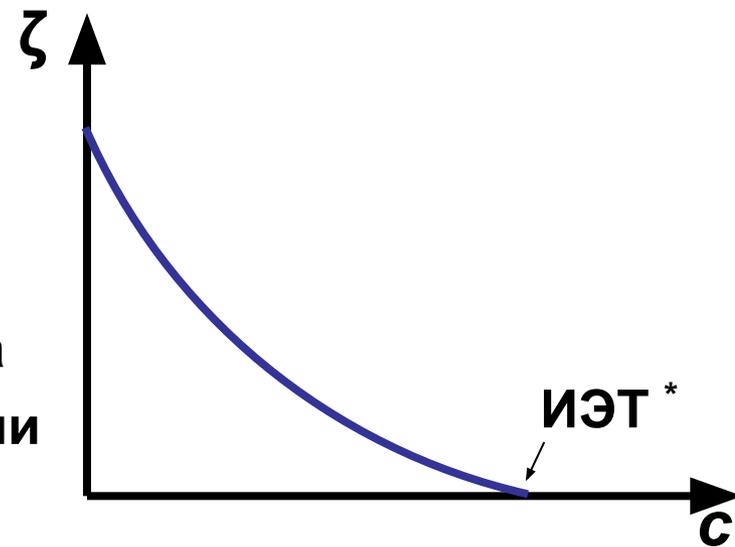
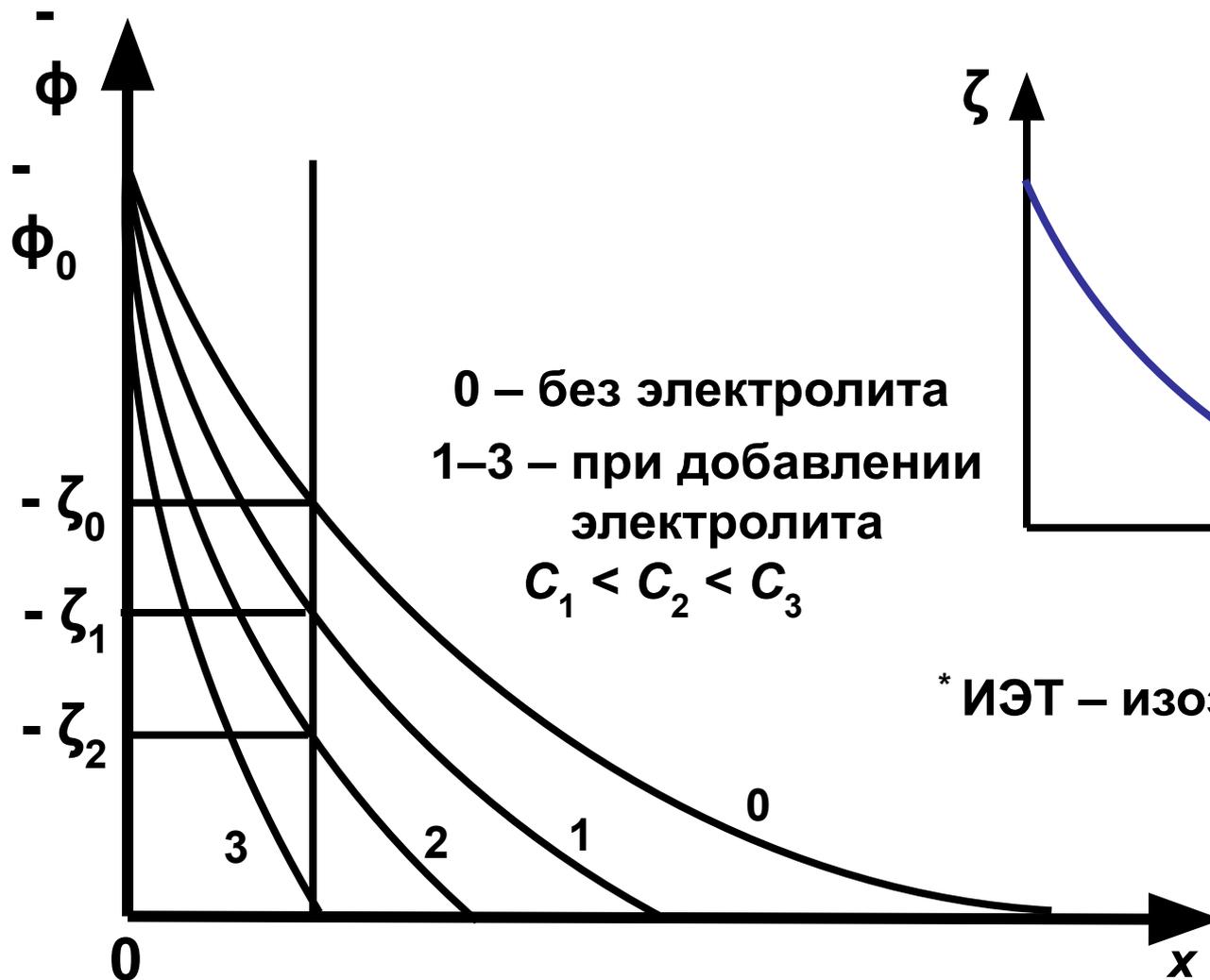
$$\Delta \varphi = \frac{V \eta}{\epsilon \epsilon_0 E}$$

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

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРОЕНИЕ ДЭС

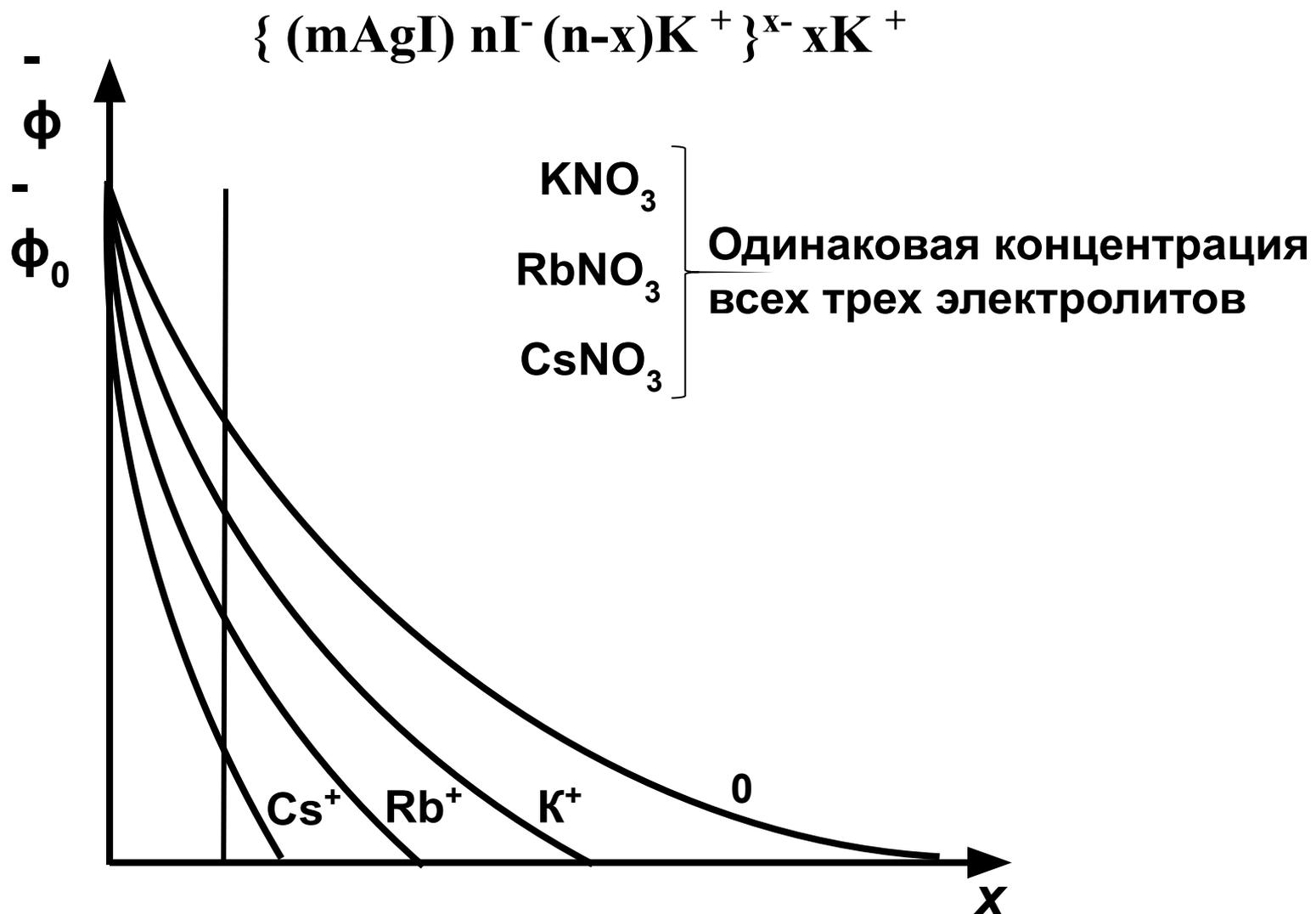
Электролиты		Φ_0	ζ
Индифферентные	<u>Не содержат</u> ионы, которые могут достроить кристаллическую решетку	Не меняют	Меняют
Неиндифферентные	<u>Содержат</u> ионы, которые могут достроить кристаллическую решетку	Меняют	Меняют

ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ДЭС



* ИЭТ – изоэлектрическая точка

ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ДЭС



ЛИОТРОПНЫЕ РЯДЫ

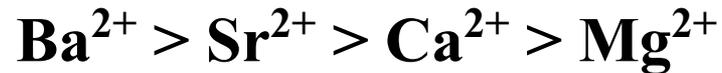
- Ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью называются лиотропными рядами.

Примеры:

Одновалентные катионы



Двухзарядные катионы



Однозарядные анионы



ИОННЫЙ ОБМЕН

Уравнение Никольского

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = k_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad k_{12} = \exp\left(\frac{\Phi_2 - \Phi_1}{kT}\right)$$

c_i – концентрация в двойном слое

a_i – активность в растворе

Φ_i – адсорбционный потенциал

Катионитные смолы: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ - обмен H^+ на катионы

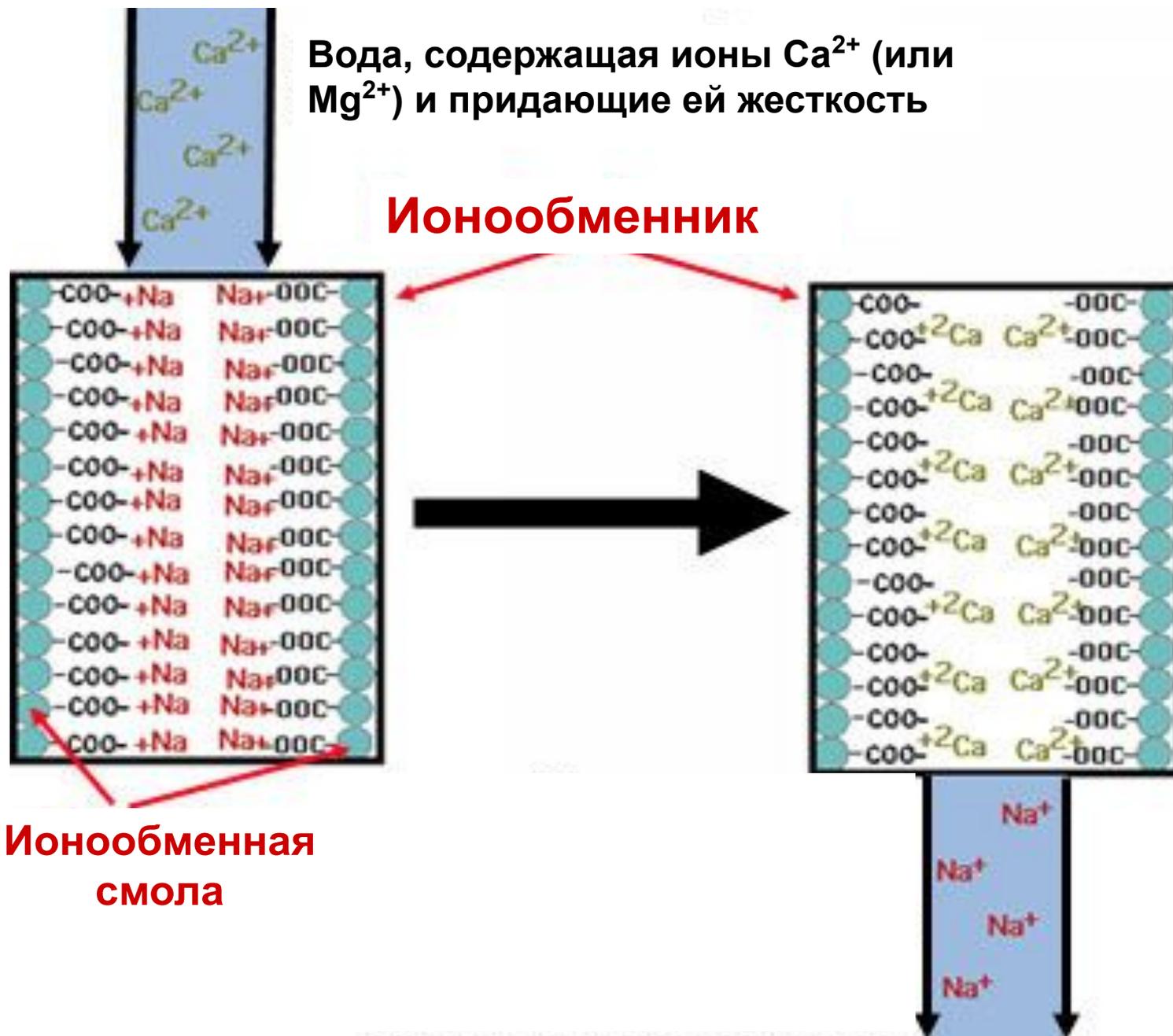
Анионитные смолы: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NN}^+$ - обмен OH^- на анионы

Умягчение воды

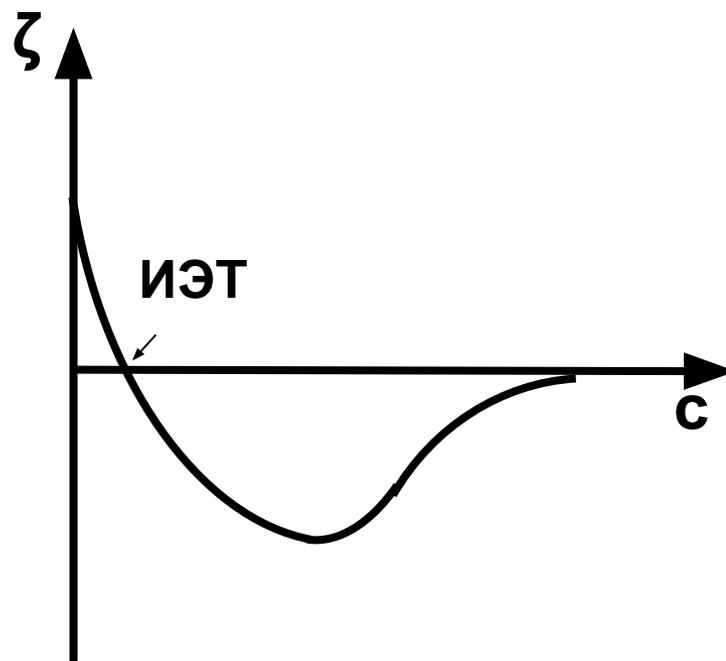
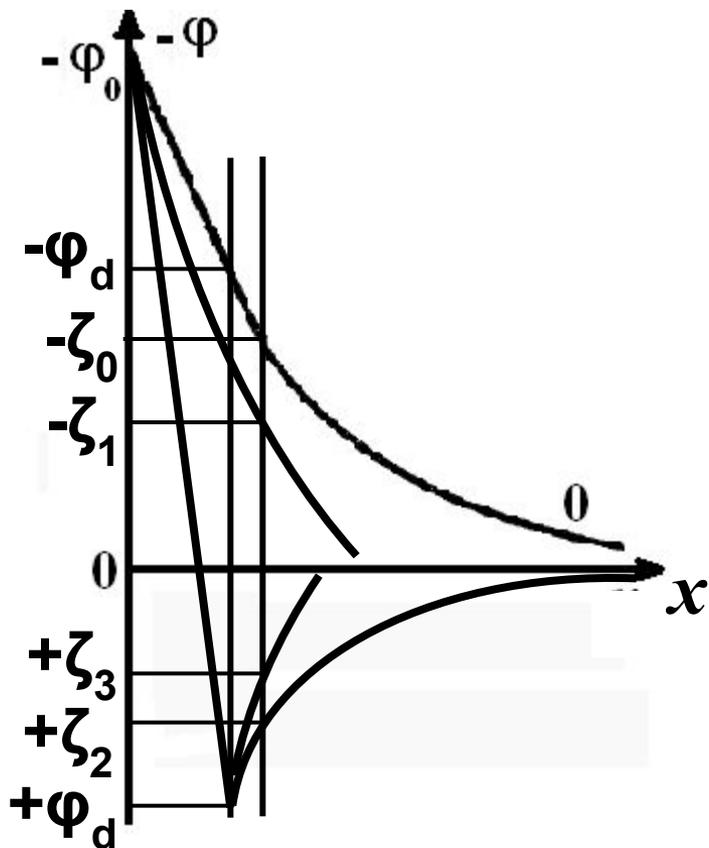
Обессоливание воды (до 10 моль/кг)

Извлечение тяжелых металлов

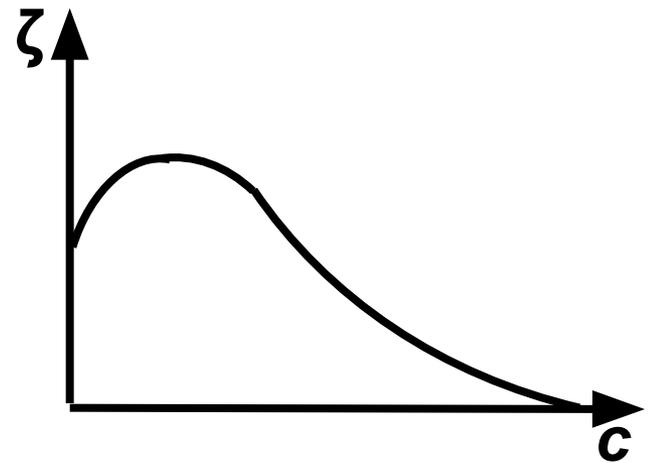
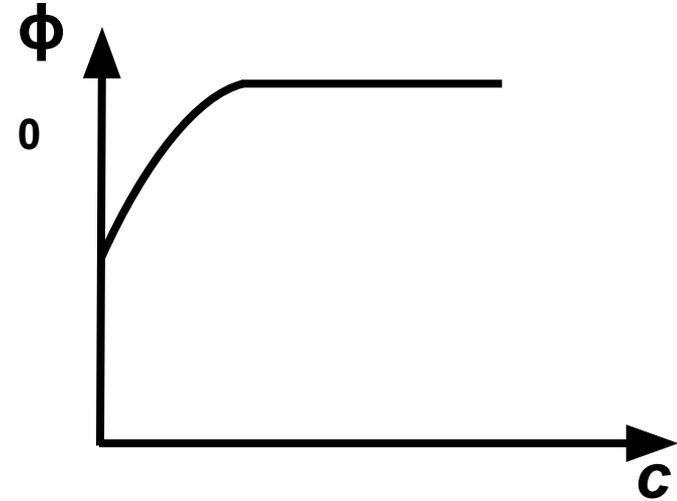
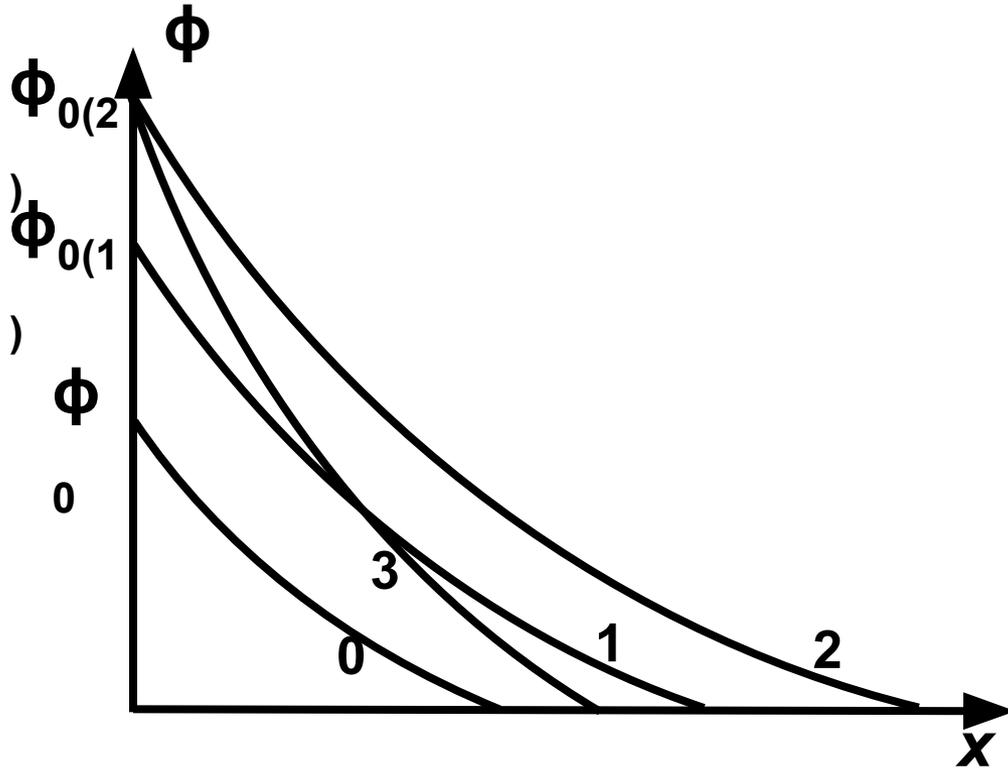
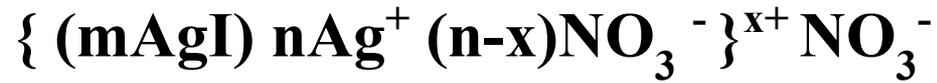
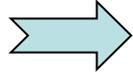
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ



ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ, СПЕЦИФИЧЕСКИ АДсорБИРУЮЩИЕСЯ В ПЛОТНОМ СЛОЕ

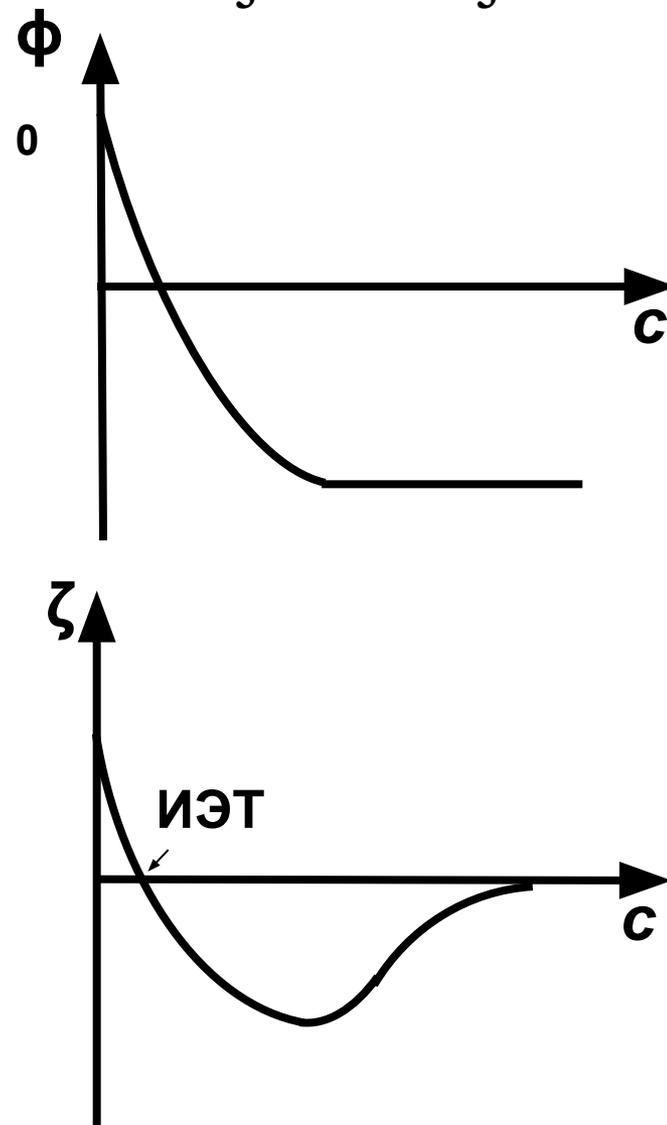
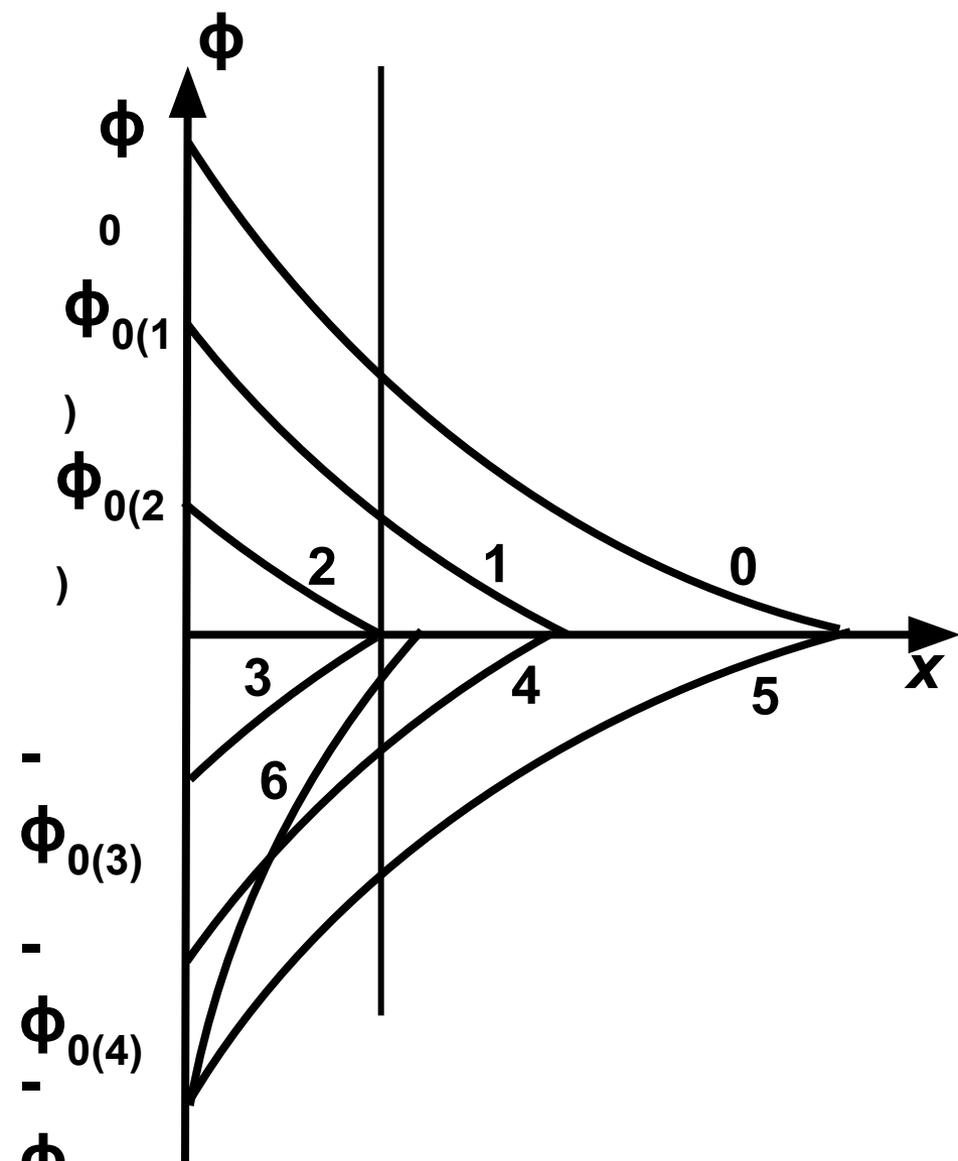
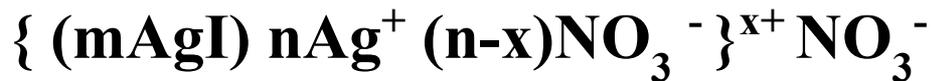
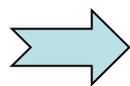


ВЛИЯНИЕ НЕИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ДЭС



ВЛИЯНИЕ НЕИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ДЭС

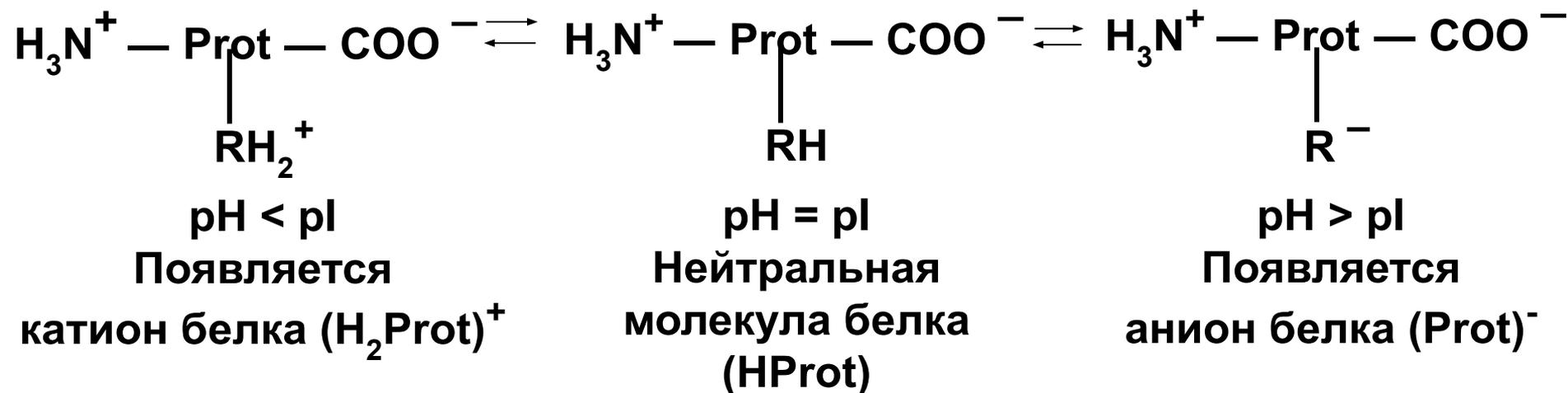
KI



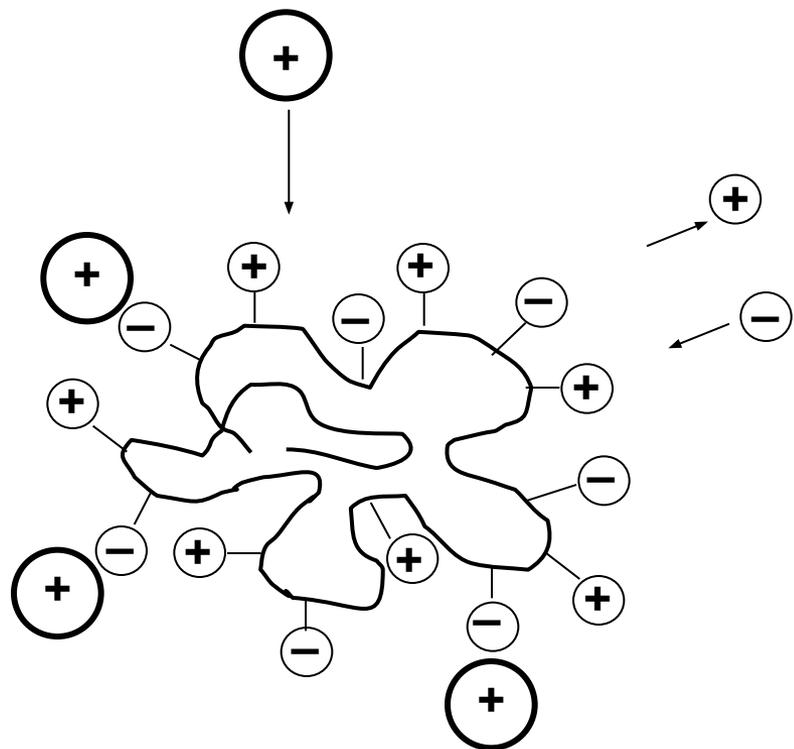
УРАВНЕНИЕ МИХАЭЛИСА

$$\text{pH}_i = \text{pI} = \lg K_{\text{кисл}}^{1/2} + \lg K_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} - \lg K_{\text{осн}}^{1/2}$$

Состояние макромолекулы белка в зависимости от pH раствора



ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИ АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ИОНОВ НА ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ И ИЗОИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ БЕЛКА



РАСТВОР

Сдвиг ИЭТ - в щелочную область

Сдвиг ИИТ - в кислую область

ЗНАЧЕНИЯ ИЗОИОННЫХ ТОЧЕК НЕКОТОРЫХ БЕЛКОВ

Белок	pI
Пепсин желудочного сока	2,0
Казеин молока	4,6
Гемоглобин	6,68
Химотрипсин	8,6
Рибонуклеаза	9,5
Цитохром С	10,7

Клетки позвоночных имеют отрицательный заряд.

В гематологии:

Аналитический и препаративный клеточный электрофорез:

-количественная оценка величины поверхностного заряда (судят по электрофоретической подвижности - скорости смещения при единичной напряженности электрического поля);

- разделения суспензии клеток на различные фракции, что очень важно для их последующей качественной характеристики.

Электрический поверхностный заряд и электрофоретическая подвижность клеток крови не зависят от

- их групповой принадлежности,
- резус-фактора,
- пола,
- расы людей.

Электрофоретическая подвижность клеток периферической крови:

эритроциты $(1,128 \pm 0,02) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;

лимфоциты $(1,025 \pm 0,014) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;

нейтрофилы $(0,884 \pm 0,024) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;

тромбоциты $(0,91 \pm 0,02) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

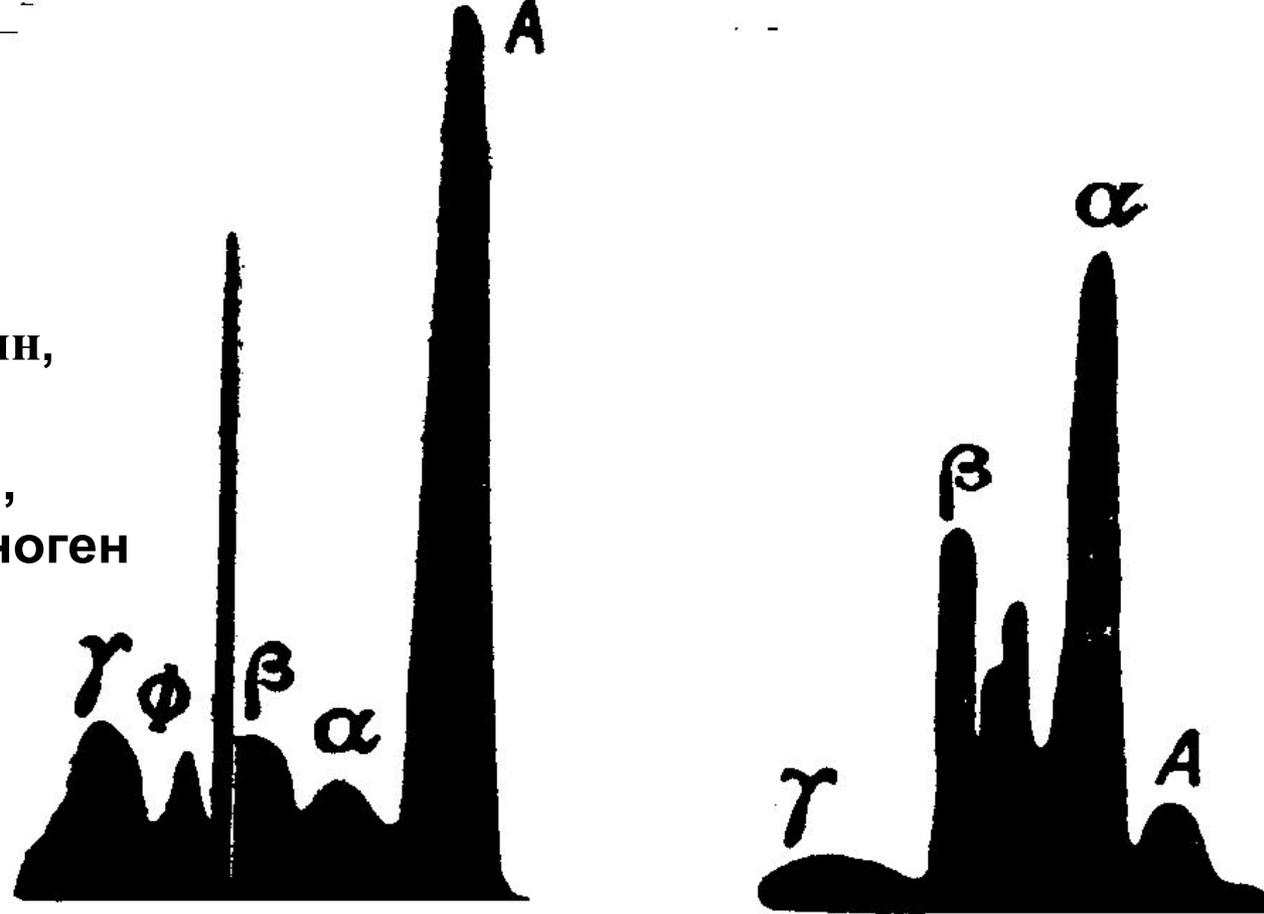
Исследование электрофоретической подвижности эритроцитов периферической крови детей.

- 1. Установлено понижение электрофоретической подвижности эритроцитов периферической крови детей при острой респираторной вирусной инфекции и пневмонии по сравнению со здоровыми детьми, но это понижение является временным.**
- 2. Эритроциты периферической крови у детей с заболеваниями органов пищеварения характеризуются снижением электрофоретической подвижности, что свидетельствует о физико-химических изменениях поверхностной мембраны эритроцитов на фоне интоксикации при этих заболеваниях.**
- 3. Метод клеточного электрофореза применим в амбулаторной педиатрической практике как важный критерий диагностики с учётом его информативности и возможности определения в капиллярной крови, взятой из пальца.**

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Электрофореграммы плазмы крови человека:

здорового больного нефритом



А – альбумин,
α,β,γ-
глобулины,
Ф - фибриноген

СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЯДЕР В ОНТОГЕНЕЗЕ ЧЕЛОВЕКА

