

## ЛЕКЦИЯ 8

### Електрокінетичні явища. Вплив різноманітних факторів на будову подвійного електричного шару.

Розглянемо будову деяких поширених речовин:

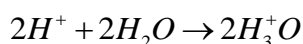


Зверніть увагу - до складу найпоширеніших утворень входить  $SiO_2$  - кварц

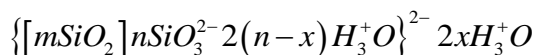
Якщо до кварцу додати воду - вийде нестійка кремнієва кислота:



Іони водню самостійно не живуть, а вбудовуються в молекулу води з утворенням іона-гідроксонія  $H_3^+O$ , що і бере участь в утворенні міцели кварцу в якості протівіонів



**Тобто міцела кварцу:**



Стрибок потенціалу в дифузійному шарі ( $\zeta$ -потенціал) - міра агрегативної стійкості золю. Чим він більше, тим далі від агрегату перебувають протівіони, створюючи бар'єр для коагуляції. Протівіони дифузійного шару ПОВНІСТЮ сольватовані, протівіони адсорбційного шару - частково. У результаті взаємодії один з одним сольватованих іонів виникає т.зв. РОЗКЛИНЮЮЧИЙ тиск, що перешкоджає коагуляції.

Як же поводить ся ця міцела при електрокінетичних явищах?

**Електрокінетичні явища** - сукупність електричних і механічних процесів, зв'язаних між собою.

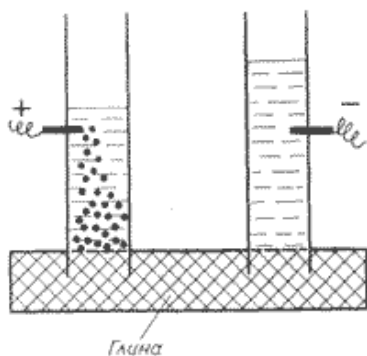


Схема експерименту Федора Федоровича (Фердинанда Фрідріховича, Фердинанда Фрідріха) Рейсса по електрофорезу 1807 р. (струм тече від + до -, частки переміщуються в протилежному напрямку).

Поблизу позитивного електрода спостерігалася суспензія глини. Поблизу негативного електрода суспензії НІКОЛИ не було (видимо, частки мали негативний заряд - про це ми тепер можемо сказати із упевненістю, тому що уявляємо собі будову міцели кварцу). На дно поміщали кварцовий пісок (у надії створити фільтр) - суспензія не зникла (теж тепер зрозуміло, тому що  $SiO_2$  частина міцели).

Була визначена ЛІНІЙНА ШВИДКІСТЬ переміщення часток (або границі золю)

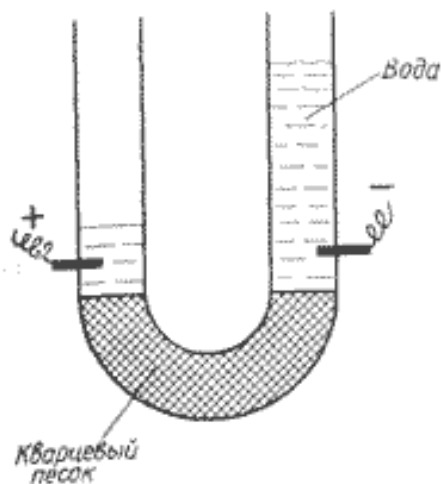
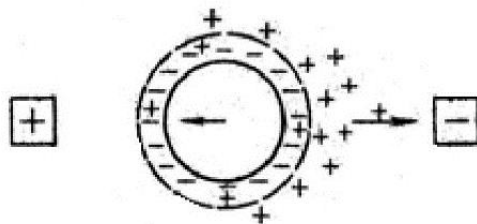
$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 V \zeta}{\eta L} \left[ \frac{M}{C} \right] \quad \text{або} \quad \frac{\eta L U}{\varepsilon \varepsilon_0 V} = \zeta [B]$$

де  $\varepsilon$  - відносна діелектрична проникність (для води  $\varepsilon=81$ );  $\varepsilon_0$  - електрична константа ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ );  $V$  - напруга, В;  $\eta$  - в'язкість середовища, Па·с;  $L$  - відстань між електродами, м.

Явище переміщення часток твердої фази в рідині під впливом струму було названо **електрофорезом**.

При дії електричного поля на частки, що несуть подвійний електричний шар, відбувається наступне: якщо дисперсна фаза заряджена негативно, колоїдні частки разом з адсорбованими на них негативними потенціалвизначаючими іонами рухаються

до анода, а позитивно заряджені протіони – до катода. Якщо дисперсна фаза заряджена позитивно, напрямок руху часток і іонів змінюється на зворотній. Слід зазначити, що до електрода, що має заряд, однойменний із зарядженими частками, рухається ТІЛЬКИ ЧАСТИНА протіонів. Інша частина протіонів, що перебувають досить близько від поверхні дисперсної фази, під дією порівняно значних електричних і адсорбційних сил виявляється пов'язаною із частками й змушена рухатися разом з ними. Явище електрофорезу можна пояснити схемою (праворуч).



Рейсс заповнив товченим кварцом середню частину U-подібного електролізера-трубки. Він помітив, що додавання зовнішньої напруги до електродів приводить до переміщення води в трубці у бік негативного полюса. При тривалому пропусканні струму встановлювалася постійна й значна (до 20 сантиметрів) різниця рівнів рідини. (струм тече від + до -, вода рухається в ті ж напрямку).

Виявилось, що зміна висоти підняття рідини в «негативному» коліні  $\Delta h$  та ж сама при різних напругах. Причина такого ефекту - гідростатичний тиск  $\Delta p$ .

Перенос рідини під дією зовнішнього електричного струму, що спостерігався в пористих тілах, одержав назву **електроосмосу**.

Була визначена ОБ'ЄМНА швидкість цього явища:

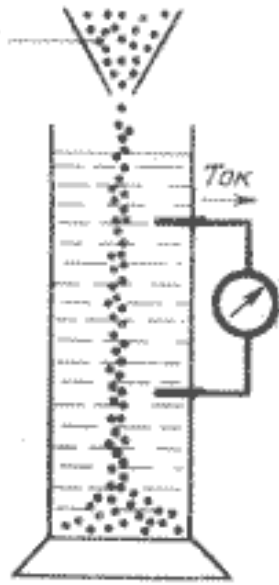
$$Q = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 I \zeta}{\eta \kappa} \left[ \frac{M^2}{c} \right]$$

У явищах електроосмосу й електрофорезу проявлявся зв'язок між електричним струмом і відносним переміщенням твердої й рідкої фази. Розуміння такого зв'язку було, однак, неповним, тому що явища, протилежні електроосмосу й електрофорезу по характеру причинно-наслідкового зв'язку, тобто виникнення електричного потенціалу при русі рідини або твердих часток, були відкриті лише через піввіку.

Причина обох явищ, виявлених Ф. Ф. Рейссом, та сама - наявність різнойменних зарядів у твердої й рідкої фази. При електрофорезі в результаті виникнення електричного поля між електродами, завдяки малому розміру часток глини, відбувається перенос негативно зарядженої дисперсної фази до позитивного електрода. При електроосмосі через те, що частки піску занадто важкі, під впливом електричного поля по капілярах, наявних у шарі піску, до негативного електрода пересувається позитивно заряджена рідина.

Аналогічне пояснення має і явище електроосмоса. Подвійний електричний шар у цьому випадку утворюється на внутрішній поверхні капілярів пористого тіла або в результаті виборчої адсорбції одного з іонів електроліту, що присутні у рідині, що заповнює капіляр, або внаслідок іонізації молекул речовини, з якої складаються стінки капіляра, або, нарешті, у результаті адсорбції на поверхні капіляра іонів  $\text{ВН}^-$  або  $\text{Н}^+$  завжди присутніх у воді.

Виникнення різниці потенціалів під дією механічного руху твердих часток у рідині спостерігав в 1880р. німецький фізик Фрідріх Дорн ( 1848-1916). Воно було названо ефектом Дорна, або **потенціалом седиментації** (осідання).



$$E_{сед} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot \zeta}{\eta \kappa} \left[ \frac{M^2}{C} \right]$$

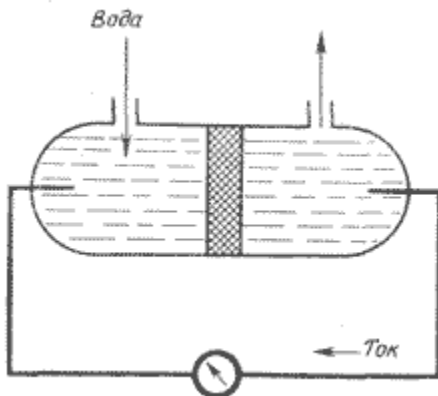
де  $g$  - прискорення вільного падіння, ( $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ;

$\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n$  - об'ємна концентрація кулястих часток ( $n$  - число часток).

Розглядаючи потенціал седиментації (ефект Дорна) як явище, зворотне електрофорезу, уявимо собі, що частки твердої фази, що несуть заряд, осаджуються під дією сили ваги або відцентрового поля. У процесі осадження іони дифузійного шару в силу молекулярного тертя відстають від частки, що рухається, тобто здійснюється потік заряджених часток. Якщо в судину із частками твердої фази, що осаджуються в рідині, помістити електроди на різній висоті, то між ними можна виміряти різницю потенціалів – потенціал седиментації. Цей потенціал пропорційний  $\zeta$ -потенціалу, а також залежить від параметрів системи, що визначають швидкість осідання часток і електропровідності середовища.

системи, що визначають швидкість осідання часток і електропровідності середовища.

### Експеримент Георга Квінке (потенціал течії) 1859 р.



Ефект, протилежний електроосмосу, виявив Георг Квінке (1834-1924), професор Берлінського університету. У його експериментах при продавлюванні рідини за рахунок створюваного перепаду тисків  $\Delta p$  через кварцову діафрагму з'являлася різниця потенціалів між двома електродами, поміщеними по різних сторонах діафрагми. Явище одержало назву **потенціалу течії**.

$$E_{пот} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta p \cdot \zeta}{\eta \kappa} [B]$$

Рідина, що рухається, захоплюючи за собою іони дифузійного шару (противоіони), виявляється носієм конвекційного поверхневого електричного струму, названого струмом течії. Внаслідок переносу зарядів по капілярі на його кінцях виникає різниця потенціалів, що у свою чергу викликає зустрічний об'ємний потік іонів протилежного знаку по всьому капілярі. Після встановлення стаціонарного стану потоки іонів стануть рівними, а різниця потенціалів прийме постійне значення, рівне потенціалу течії  $E_{теч}$ . Потенціал течії пропорційний перепаду тиску  $\Delta p$ .

Тоді ж (а саме в 1859р.) Квінке припустив, що поверхня твердого тіла заряджається одним знаком, а прилягаючий шар рідини - іншим. Ця схема допомагала пояснити відносний рух рідини й часток твердої фази під дією струму, а також появу потенціалу при протіканні рідини через пористу діафрагму. Надалі ця ідея привела до відкриття дивної границі на розділі фаз - подвійного електричного шару.

**Всі чотири зазначених явища**, оскільки в них відбувається пересування часток або рідини при додатку різниці потенціалів або, навпаки, виникає різниця потенціалів при пересуванні часток або рідини, одержали загальну назву **електрокінетичних явищ**. Ці явища, будучи пов'язаними з наявністю міжфазної поверхні, проявляються легше всього

у високодисперсних системах з великою питомою поверхнею. **Очевидно, що причина всіх електрокінетичних явищ полягає в протилежності знаків заряду твердої фази й рідини.** Однак питання, ЧОМУ виникають ці заряди на міжфазній границі, виявився набагато більше складним.

Із сучасної точки зору заряд на колоїдних частках ліозолів, що проявляється при електрофорезі, обумовлений наявністю на їхній поверхні подвійного електричного шару, що виникає або в результаті виборчої адсорбції одного з іонів електроліту, що перебуває в розчині, або за рахунок іонізації поверхневих молекул речовин. Правильність такої точки зору підтверджують експерименти, що показали, що електрокінетичні явища не спостерігаються або майже не спостерігаються в рідких середовищах з дуже малою діелектричною проникністю, у яких не відбувається помітної дисоціації електролітів. До таких рідин ставляться хлороформ, петролейний ефір, сірковуглець. У той же час електрокінетичні явища спостерігаються в нітробензолі, в таких слабо полярних рідинах, як ацетон, етиловий і метиловий спирти, і особливо - у воді.

**Методи електрофорезу** мають велике теоретичне й практичне значення.

1. Величина  $\zeta$ -потенціалу дозволяє судити про стійкість колоїдного розчину, оскільки зміна стійкості, як правило, відбувається **сiмбатно** зі зміною електрокінетичного потенціалу. Нині електрофорез є потужним засобом для вивчення фракційного складу складних біологічних систем – природних білків (*метод Тизеліуса*), а також використовується для одержання характеристики таких природних об'єктів, як ензими, віруси, бактерії, елементи крові й ін.

2. За допомогою електрофорезу можна виділяти із суспензій зважені частки, а також робити покриття твердих часток або поверхонь шаром інших речовин (декоративні й антикорозійні покриття з лакофарбових композицій, електроізоляційні плівки).

3. Електрофорез застосовують для очищення різних фармацевтичних препаратів. У збірниках стандартів і положень, регламентуючих вимоги до якості лікарських засобів (фармакопєях) передбачене встановлення ступеня чистоти по електрофоретичній однорідності ряду антибіотиків, вітамінів і інших препаратів.

**Електроосмос був застосований** на практиці через сімдесят років, після того як Рейсс відкрив електрокінетичні явища для сушіння торфу, а потім і для сушіння деревини. З 60-х років 20 століття електроосмос використовують для сушіння й зміцнення ґрунтів при будівлі будинків, для боротьби зі зсувами при будівництві гребель, для зниження рівня ґрунтових вод, для ремонту залізничного полотна й осушки будинків.

У земній корі через ґрунти й гірські породи течуть підземні води, що супроводжуються **потенціалами течії**, якими користуються геофізики для пошуку корисних копалин, картографії підземних вод і відшукування шляхів просочування води через греблі. **Потенціали течії** виникають при транспортуванні рідкого палива, при заповненні резервуарів, цистерн, нафтоналивних судів, бензобаків літаків. Коли по трубах тече паливо, на кінцях трубопроводів виникають досить високі різниці потенціалів, через які на нафтоналивних судах траплялися грандіозні пожежі. Заземлення трубопроводів і прийомних резервуарів, на жаль, не усуває небезпеки, а сприяє ще більшому поділу обкладок подвійного електричного шару. Доводиться додавати в пальне речовини, що збільшують струми витоку (іоногенні ПАР).

Коли кров тече через капіляри кровоносної системи, виникають потенціали течії, що є одним із джерел біопотенціалів. Установлено, приміром, що один з піків електрокардіограми обумовлений виникненням потенціалів течії крові в коронарних судинах серця. Ці потенціали вимірюють у кардіологічних клініках і лабораторіях.

**Потенціали осідання** - причина грозових розрядів в атмосфері.

### Вплив різних факторів на $\zeta$ - потенціал

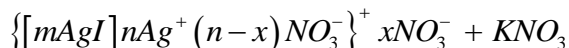
Оскільки  $\zeta$ -потенціал є величиною, що характеризує стійкість колоїдної системи, досить важливо розглянути вплив на нього таких факторів, як введення в систему електролітів, зміна рН, концентрації розчину, температури й т.д.

### Вплив індиферентних електролітів

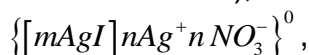
Індиферентні електроліти - електроліти, що не мають іонів, здатних добудовувати кристалічну решітку колоїдної частки. Індиферентні електроліти не можуть скільки-небудь істотно змінити загальний стрибок потенціалу колоїдних часток, а електрокінетичний потенціал такі електроліти в загальному випадку знижують у результаті збільшення концентрації противоіонів і стиску подвійного електричного шару.

При введенні **індиферентних електролітів варто розрізняти два випадки:**

1) у систему вводиться електроліт, один з іонів якого однаковий із противоіонами,



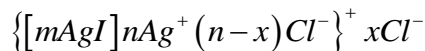
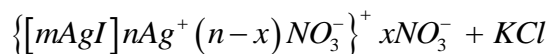
Надлишок іонів  $NO_3^-$  приведе до стиску ПЕШ, при деякій концентрації  $KNO_3$   $\zeta$ -потенціал стає нульовим (ІЗОЕЛЕКТРИЧНА ТОЧКА), частка втрачає заряд



відбувається КОНЦЕНТРАЦІЙНА коагуляція.

При досить більших концентраціях електроліту дифузійний шар може стиснутися до моноіонного шару, і подвійний електричний шар, таким чином, перетвориться в шар Гельмгольца-Перрена. Зрозуміло, що оскільки цей шар буде перебувати ближче до стінки, чим площина ковзання,  $\zeta$ - потенціал буде дорівнювати нулю.

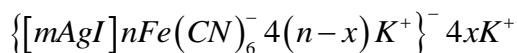
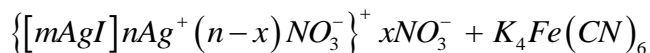
2) у систему вводиться електроліт, що не має загальних іонів із противоіонами, відрізняється від першого тільки тем, що тут має місце явище обміну противоіонів колоїдної частки на еквівалентне число однакових за знаком іонів введеного електроліту.



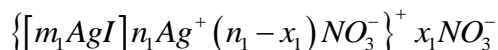
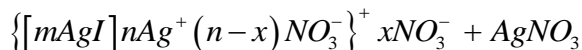
Вплив електроліту на  $\zeta$ -потенціал тим більше, чим більше розмір іона (або чим менше ступінь сольватації іона). Ліотропні ряди (ряди Гофмейстера).

Якщо валентність противоіонів неоднакова, то рівновага при обміні значно зміщена у бік іона з більше високою валентністю, що у більшій кількості накопичується в місцях із протилежним потенціалом.

При дуже великому адсорбційному потенціалі іони, заряд яких за знаком протилежний заряду дисперсної фази, можуть викликати перезарядження колоїдних часток.



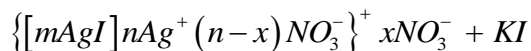
### Вплив неіндиферентних електролітів



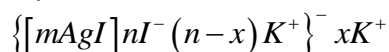
Вплив електроліту, один з іонів якого здатний добудовувати кристалічну ґратку дисперсної фази, полягає в тім, що потенціалвизначаючий іон цього електроліту може підвищувати потенціал  $\zeta$ , а іон, що перебуває з ним у парі, однойменний із зарядом противоіону, здатний стискати подвійний електричний шар. При малих концентраціях неіндиферентного електроліту проявляється, в основному, перша тенденція, пов'язана з поверхневою дією іона, здатного добудовувати кристалічну решітку. При більших концентраціях, коли добудування кристалічної решітки завершено, превалує друга

тенденція. Тому при веденні в систему зростаючих кількостей неіндиферентного електроліту  $\zeta$ -потенціал спочатку зростає, а потім падає, проходячи через максимум.

При введенні неіндиферентного електроліту можливе й перезарядження колоїдних часток. Розглянемо, що буде відбуватися при введенні в золь іодиду срібла, стабілізований нітратом срібла, розчину іодиду калію.



До введення електроліту потенціалвизначаючим іоном у золі, мабуть, буде іон  $Ag^+$ , а противоіоном – іон  $I^-$ . Частки такого золю заряджені позитивно. Після введення в систему надлишку іодиду калію потенціалвизначаючим іоном стане іон  $I^-$ , а противоіоном- іон  $K^+$ . Частки золю придбають негативний заряд.



Крім того, нітрат срібла, що втримується в дисперсійному середовищі, вступить у реакцію з введеним іодидом калію, у результаті чого в системі; утвориться деяка **додаткова кількість негативно зарядженої дисперсної фази**. Цей випадок перезарядження відрізняється від уже розглянутого випадку перезарядження за допомогою чужорідних іонів тим, що тут відбувається зміна не тільки  $\zeta$ -, але й  $\phi$ -потенціалу.

#### **Вплив рН середовища**

Значення рН дисперсійного середовища може сильно позначатися на  $\zeta$ -потенціалі колоїдних часток, тому що **водневі й гідроксильні іони мають високу здатність адсорбуватися**. Перші - завдяки малому радіусу, що дозволяє їм близько підходити до поверхні твердої фази, другі - через великий дипольний момент.

#### **Вплив концентрації колоїдної системи**

Виходячи із самих загальних подань, можна припустити, що при розведенні системи  $\zeta$ -потенціал повинен зростати, тому що товщина подвійного електричного шару збільшується в результаті зменшення концентрації противоіонів у розчині. Разом з тим при розведенні може спостерігатися десорбція потенціалвизначаючих іонів з поверхні дисперсної фази, що повинне приводити до падіння  $\zeta$ -потенціалу й відповідно  $\phi$ -потенціалу. Концентрування колоїдної системи спричиняє прямо протилежну дію. У якому напрямку змінюється  $\zeta$ -потенціал при зміні концентрації колоїдної системи визначається тим, вплив якого із двох факторів - стовщення (стиску) подвійного електричного шару або десорбції (адсорбції) потенціалвизначаючих іонів - у цьому випадку виявиться сильніше.

#### **Вплив температури**

Аналогічно концентрації на  $\zeta$ -потенціал діє й температура. З підвищенням температури  $\zeta$ -потенціал повинен рости внаслідок зростання інтенсивності теплового руху противоіонів і збільшення товщини подвійного електричного шару. Однак одночасно може зростати й десорбція потенціалвизначаючих іонів, і при цьому  $\phi$ - і  $\zeta$ -потенціали зменшуються. При зниженні температури, повинна спостерігатися зворотна залежність. Питання про те, як буде змінюватися  $\zeta$ -потенціал зі зміною температури, мабуть, повинно вирішуватися окремо для кожної колоїдної системи з обліком її індивідуальних особливостей.

#### **Вплив природи дисперсійного середовища (ПАР)**

Електрокінетичні явища, а отже, і наявність подвійного електричного шару на міжфазній границі характерні для систем з полярними дисперсійними середовищами. Велика кількість проведених досліджень по показало, що  $\zeta$ -потенціал дисперсної фази тим більше, чим більше полярність розчинника.