

Основные свойства дисперсных систем

```
graph TD; A[Основные свойства дисперсных систем] --> B[1) Электрические свойства]; A --> C[2) Устойчивость]; A --> D[3) Оптические свойства]; A --> E[4) Молекулярно-кинетические свойства]; A --> F[5) Структурно-механические свойства];
```

1) Электрические свойства

2) Устойчивость

3) Оптические свойства

4) Молекулярно-кинетические свойства

5) Структурно-механические свойства

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В дисперсных системах кроме компонентов, составляющих дисперсную фазу и дисперсионную среду, часто присутствует электролит как продукт химической реакции или как непрореагировавший избыток исходных веществ.

На границе твердая поверхность–жидкость происходит адсорбция ионов электролита, сопровождающаяся перераспределением зарядов между фазами, поскольку ионы представляют из себя частицы, несущие электрический заряд. В результате такого перераспределения на границе раздела фаз возникают два слоя противоположных зарядов, получивших название *двойного электрического слоя* (ДЭС). Важнейшие свойства дисперсных систем тесно связаны с существованием ДЭС.

Познакомимся с различными случаями возникновения двойного электрического слоя.

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС)

Как известно из электрохимии, равновесие в системе, в которой контактирующие фазы имеют разные электрические потенциалы ϕ , определяется условием равенства электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i$, связанных с их химическими потенциалами μ_i соотношением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + ZF\phi \quad (1)$$

где Z – валентность иона; F – число Фарадея.

Для заряженных частиц электрохимический потенциал имеет две составляющие – химическую и электрическую, для незаряженных он равен химическому потенциалу.

Химический потенциал данного компонента в разных фазах в общем случае имеет различные значения:

$$\mu_i^{(I)} \neq \mu_i^{(II)} \quad (2)$$

При контакте двух фаз на границе раздела происходит самопроизвольный переход компонентов из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу с меньшим значением μ .

Переход осуществляется до установления состояния равновесия, характеризующегося равенством химических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)} \quad (3)$$

Для ионов при равновесии фазы будут заряжены разноименно, возникает ДЭС и равновесный потенциал между двумя фазами. В зависимости от условий может происходить переход ионов из раствора в поверхностный слой – *адсорбция* или из твердой фазы в раствор – *поверхностная диссоциация*. В первом случае ДЭС называется *адсорбционным*, во втором – образованным за счет *поверхностной диссоциации*.

Для примера рассмотрим твердую поверхность AgI , находящуюся в контакте с раствором KI . Ионы йода являются общими для обеих фаз.

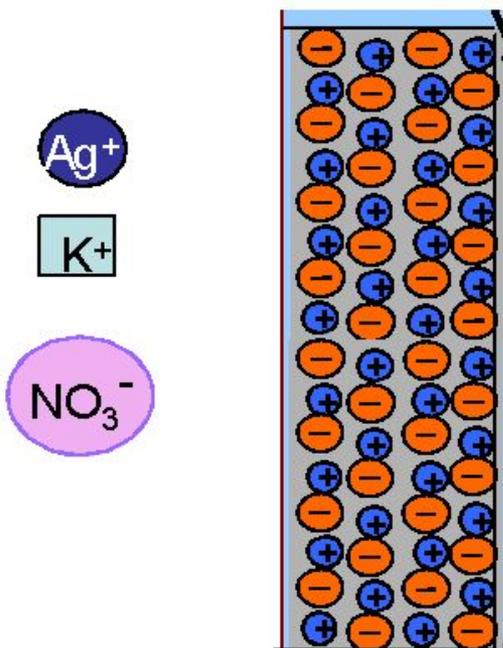
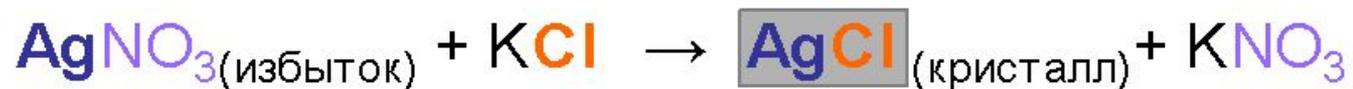
1. Если $\mu_{I^-}^{p-p} > \mu_{I^-}^{m.ф.}$ то ионы йода будут переходить из раствора и достраивать кристаллическую решетку твердой фазы до установления равновесия, характеризующегося равенством (3). При этом AgI приобретает отрицательный заряд, а избыточные катионы K под действием электростатических сил окажутся притянутыми к твердой поверхности, образуя внешнюю обкладку ДЭС. Внутреннюю обкладку составляют адсорбированные ионы I^- . Они называются *потенциалопределяющими*, а ионы K^+ – *противоионами*. Адсорбция ионов йода специфическая, она возможна потому, что ионы йода достраивают кристаллическую решетку твердой фазы в соответствии с правилом Фаянса:

на поверхности твердой фазы адсорбируются те ионы, которые входят в состав этой фазы, или изоморфны с ними.

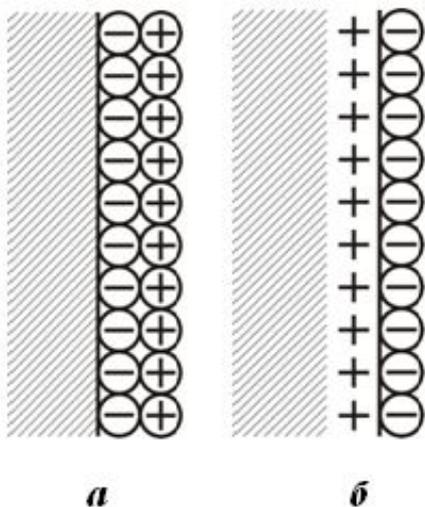
ДЭС будет иметь строение, представленное на рис. 1, а.

2. Если $\mu_{I^-}^{p-p} < \mu_{I^-}^{m.ф.}$ то ионы I^- будут переходить в раствор за счет поверхностной диссоциации ионов кристаллической решетки и образовывать у поверхности внешнюю обкладку ДЭС. Это возможно тогда, когда концентрация анионов I^- в растворе будет мала, и химический потенциал ионов в растворе $\mu_{I^-}^{p-p}$ будет также мал. Поверхность зарядится положительно и будет служить внутренней обкладкой ДЭС. Строение ДЭС в этом случае показано на рис. 1, б.

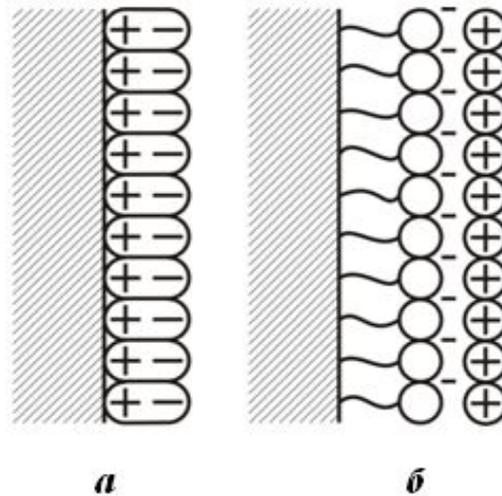
Ионная адсорбция на поверхности кристалла приводит к образованию **двойного электрического слоя**



На поверхности кристалла в первую очередь адсорбируются из раствора те ионы, которые уже имеются в решётке кристалла или изоморфные им. **(Правило Панета – Фаянса)**



*Рис. 1. Модель строения ДЭС
Адсорбционного (а) и образованного
за счет поверхностной диссоциации (б)*



*Рис. 2. Модель образования ДЭС
За счет адсорбции полярных молекул
воды (а) и олеата натрия (б)*

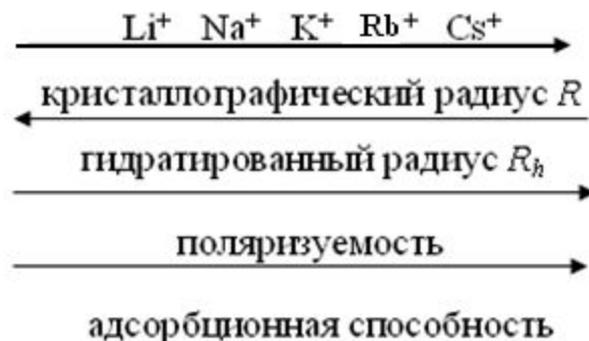
Если поверхность образуется веществами, не способными обмениваться заряженными частицами, то возможен другой механизм образования ДЭС. Он может образовываться за счет адсорбции недиссоциированных полярных молекул или их ориентации на границе раздела фаз. Такими молекулами могут быть молекулы воды, которые, ориентируясь к поверхности, способны образовывать ДЭС, а также полярные молекулы ПАВ типа олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ (рис. 2).

Образование зарядов на поверхности может происходить также за счет внешней поляризации, то есть добавления или уменьшения числа электронов на поверхности, например, от внешнего источника тока. Заряженная таким образом поверхность образует внутреннюю обкладку ДЭС, а внешняя будет образовываться ионами раствора, перераспределившимися под влиянием электрического поля.

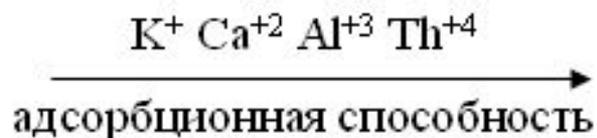
Адсорбционная способность ионов

Ионы обладают различной адсорбируемостью в зависимости от своей природы. Адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением радиуса иона. Это объясняется тем, что с увеличением радиуса иона растет их поляризуемость и, следовательно, способность к электростатическому взаимодействию. В то же время с ростом радиуса уменьшается гидратация ионов, то есть способность образовывать прослойки растворителя на поверхности. Известно, что гидратированные радиусы ионов R_h располагаются в порядке, обратном их собственным (кристаллографическим) радиусам R . Например, для ионов щелочных металлов кристаллографические радиусы возрастают при переходе от иона Li^+ к иону Cs^+ , а гидратированные радиусы возрастают в обратном порядке – от Cs^+ к Li^+ . Поскольку ионы адсорбируются в гидратированном виде из водных растворов, поэтому во внимание в этих случаях нужно принимать гидратированные радиусы R_h .

Объяснить это обстоятельство можно тем, что в основе адсорбционных сил для заряженных частиц лежит кулоновское взаимодействие, которое возрастает с уменьшением расстояния, то есть обратно пропорционально величине $\frac{1}{R^2}$. Поляризуемость ионов возрастает в том же направлении и, следовательно, усиливает электростатическое взаимодействие. Для ряда ионов щелочных металлов будем иметь:



В то же время кулоновские силы прямо пропорциональны заряду. Поэтому для разнозарядных ионов адсорбционная способность возрастает с увеличением заряда иона:



Ряды ионов, расположенные в порядке возрастания их адсорбционной способности, называются *лиотропными* (ЛТР). Представленные выше два ряда катионов являются лиотропными.

Лиотропные ряды могут быть записаны и для анионов:



Лиотропный ряд может быть смешанным, то есть записанным в порядке возрастания адсорбционной способности катионов и анионов.

Обычно радиусы анионов больше радиусов катионов, и они обладают большей адсорбционной способностью. Поэтому в природе чаще встречаются *отрицательно* заряженные поверхности.

Связь поверхностной энергии с электрическим зарядом. Уравнение Липпмана

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно и является результатом стремления системы к уменьшению энергии поверхностного слоя. Это снижение поверхностной энергии приводит к увеличению электрической энергии в системе. Термодинамическое соотношение между поверхностной и электрической энергиями можно получить так же, как и адсорбционное уравнение Гиббса, связывающее поверхностную и химическую энергии. Запишем объединенное уравнение I и II начал термодинамики относительно изменения энергии Гиббса для поверхностного слоя:

$$dG = -sdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sigma dS + \phi dq \quad (4)$$

При $T, P, n = \text{const}$

$$dG = \sigma dS + \phi dq \quad (5)$$

Проинтегрируем уравнение (5) при постоянных σ и q :

$$G = \sigma S + \phi q \quad (6)$$

Теперь вновь продифференцируем уравнение (6), считая все параметры переменными:

$$dG = \sigma dS + S d\sigma + \phi dq + q d\phi \quad (7)$$

Сопоставляя (5) и (7), получим:

$$S d\sigma + q d\phi = 0 \quad (8)$$

или

$$-d\sigma = q/S d\phi \quad (9)$$

Введем представление о *поверхностной плотности заряда*, то есть заряде, приходящемся на единицу поверхности раздела фаз:

$$q/S \equiv q_s \quad (10)$$

Учитывая (10), будем иметь

$$-d\sigma = q_s d\phi \quad (11)$$

$$-\sigma/d\phi = q_s \quad (12)$$

Из уравнения (12), которое называется уравнением Липпмана, видно, что поверхностная энергия переходит в заряд. Чем сильнее поверхностное натяжение снижается с ростом потенциала, тем больше заряд поверхности. Сравним уравнение Липпмана с адсорбционным уравнением Гиббса, записанным для одного компонента:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu \quad (13)$$

$$-d\sigma/d\mu = \Gamma \quad (14)$$

Из уравнения (14) видно, что поверхностная энергия переходит в адсорбцию. Пользуясь уравнениями Липпмана и Гиббса, можно найти связь между адсорбцией и электрическим зарядом. Сравним уравнения (11) и (13). Левые части уравнений одинаковые, поэтому приравняем правые:

$$q_s d\phi = \Gamma d\mu \quad (15)$$

или

$$q_s = \Gamma d\mu/d\phi \quad (16)$$

$$\Gamma = q_s d\phi/d\mu \quad (17)$$

Уравнения (16) и (17) выражают связь между величинами адсорбции и заряда. Из уравнения (15) может быть получено уравнение Нернста для электродного потенциала. Подставим в уравнение (15) выражение для поверхностной плотности заряда:

$$q_s = zF\Gamma_+ \quad (18)$$

где Γ_+ – гиббсовская адсорбция. При условии, что на поверхности из раствора адсорбируется только катионы, получаем

$$d\varphi = \frac{d\mu}{zF} = \frac{RT d \ln a_+}{zF}$$

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln a_+ \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+ \quad (19)$$

Данное уравнение (19), полученное на основе уравнений Гиббса и Липпмана, является уравнением Нернста.

Теории строения ДЭС

ТЕОРИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

В основу этой классической теории было положено представление о ДЭС как о плоском конденсаторе, состоящем из двух слоев противоположных зарядов, находящихся на расстоянии ионного радиуса. Строение ДЭС по схеме Гельмгольца приведено на рис. 3.

Распределение потенциала по Гельмгольцу в зависимости от расстояния x (x – координата, нормальная к поверхности) носит линейный характер, как в плоском конденсаторе, и весь скачок потенциала сосредоточен в пределах ДЭС (рис.3) Он определяется формулой для плоского конденсатора.

$$\varphi = \frac{qd}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (20)$$

где q – заряд; ε – диэлектрическая постоянная; d – толщина ДЭС; ε_0 – электрическая константа.

Теория Гельмгольца оказалась применимой лишь для очень концентрированных растворов. Основным ее недостатком было то, что она учитывала только электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью и полностью игнорировала их тепловое движение. Учет теплового движения ионов был осуществлен в теории Гуи-Чапмена.

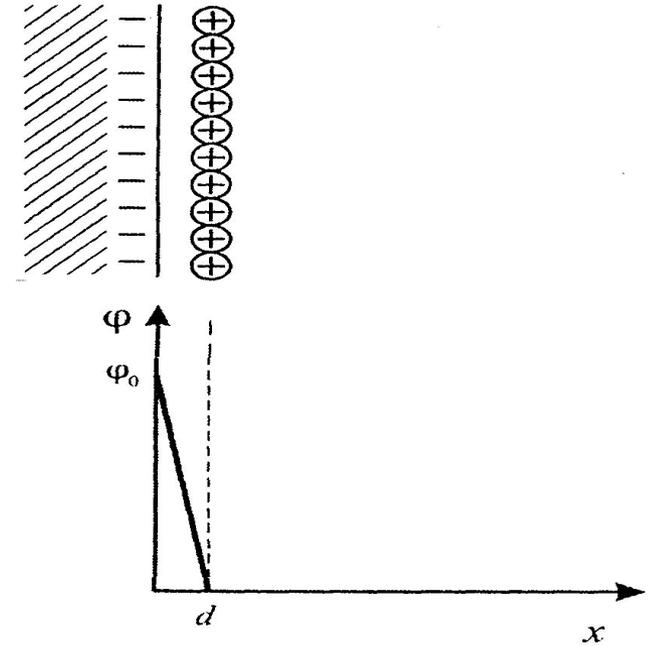


Рис. 3. Распределение потенциала в ДЭС по Гельмгольцу

ТЕОРИЯ ГУИ-ЧАПМЕНА

По этой теории распределение зарядов в ДЭС является результатом равновесия двух сил – электростатического притяжения ионов к поверхности и их теплового движения. Такой слой называется *диффузионным (размытым)* или *слоем Гуи*, в отличие от *гельмгольцевского* или *плотного* слоя. Распределение ионов от расстояния в диффузном слое аналогично распределению молекул газа в земной атмосфере по высоте.

Потенциал в диффузном слое изменяется медленно: с увеличением расстояния от поверхности приблизительно по экспоненциальному закону (рис. 4).

Недостатком теории Гуи-Чапмена явилось то, что она не учитывала размеры ионов, рассматривая их как точечные заряды, способные как угодно близко подходить к твердой поверхности. По этой теории не принимается во внимание специфическое (неэлектростатическое) взаимодействие ионов с поверхностью. Недостатки теории были устранены в теории Штерна.

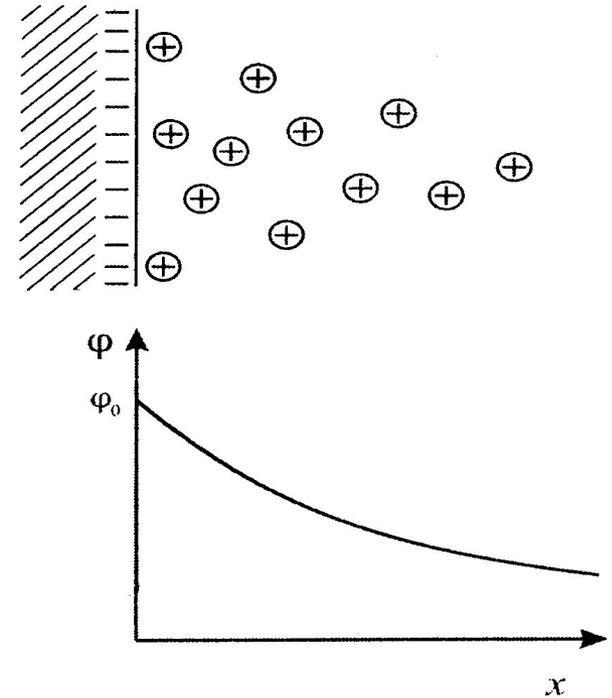


Рис. 4. Схема распределения ионов и потенциала в ДЭС по Гуи-Чапмену

ТЕОРИЯ ШТЕРНА

По теории Штерна рассматривается два случая:

1. При температуре абсолютного нуля, когда отсутствует тепловое движение, и все ионы находятся у поверхности, образуя плотный слой по Гельмгольцу.
2. При температуре отличной от абсолютного нуля, часть ионов под влиянием теплового движения переходит в диффузный слой. Другая часть ионов, в том числе и специфически адсорбированные, то есть находящиеся под действием химических сил, остаются у поверхности. В результате получается два слоя: *плотный (гельмгольцевский)* и *диффузный (слой Гуи)*.

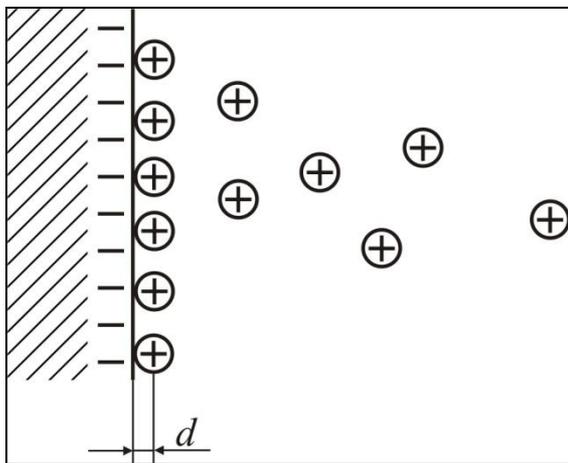


Рис. 5. Распределение ионов в ДЭС по Штерну (ДЭС образован за счет поверхностной диссоциации)

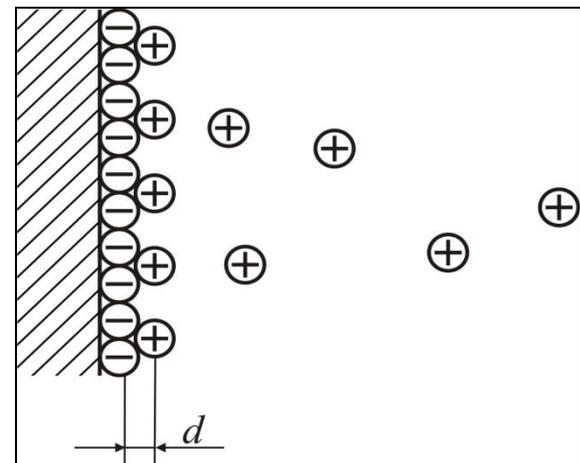


Рис. 6. Распределение ионов в ДЭС по Штерну (ДЭС образован за счет адсорбции)

Теория Штерна объединила схему Гельмгольца со схемой Гуи-Чапмена. Кроме того, Штерн учел, что ионы имеют конечные, вполне определенные размеры, и не могут подходить к поверхности ближе, чем радиус иона. В теории Штерна было учтено также специфическое взаимодействие ионов с поверхностью. Теория Штерна является основой современных теорий ДЭС, получивших дальнейшее развитие, особенно в трудах академика А. Н. Фрумкина и его школы.

Распределение зарядов и потенциала по схеме Штерна представлено на рис. 5–6. Толщину плотного слоя определяют как расстояние от твердой поверхности до плоскости, проходящей через центры противоположных ионов, образующих внешнюю обкладку ДЭС. Такое определение справедливо в случае образования ДЭС за счет поверхностной диссоциации (рис. 5). Когда ДЭС образуется за счет адсорбции, толщина плотного слоя определяется как расстояние между плоскостью, проходящей через центры потенциалобразующих ионов, и центрами противоположных ионов плотного слоя (рис. 6).

Толщина диффузного слоя изменяется в зависимости от условий, и ее общую величину определить невозможно. Количественно можно определить *характеристическую* или *эффективную* толщину, которую принято обозначать χ^{-1} или λ ($\lambda = 1/\chi$).

Величина ϕ_0 называется полным термодинамическим потенциалом поверхности (рис. 7). Величина и знак этого потенциала определяется числом и знаком потенциалобразующих ионов. Если потенциалобразующие ионы отрицательные, то и ϕ_0 отрицательный. Чем больше количество зарядов на твердой поверхности, тем больше величина ϕ_0 .

Падение ϕ_0 с увеличением расстояния от поверхности показано на рис. 7. Потенциал ϕ_0 состоит из двух частей: линейного изменения потенциала в плотной части ϕ_d и экспоненциального – в диффузной части ДЭС. Потенциал на границе плотной и диффузной частей называется пси-прим-потенциалом (ψ') и представляет собой часть полного потенциала на расстоянии d от твердой поверхности. Этот потенциал является строго определенной величиной и встречается во всех уравнениях, описывающих строение ДЭС и кинетику электродных процессов. Для объяснения устойчивости дисперсных систем, а также для описания явлений, происходящих в них при наложении электрического поля, необходимо знать **электрокинетический потенциал** или дзета-потенциал (ζ).

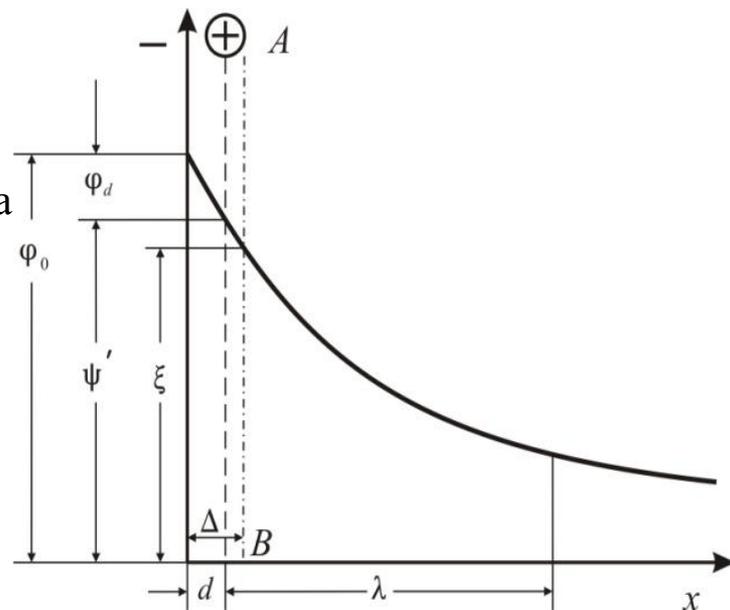


Рис. 7. Распределение потенциала в ДЭС по Штерну

Это потенциал границы скольжения **AB** или границы подвижной и неподвижной частей ДЭС. Граница скольжения **AB** проходит в диффузной части ДЭС на расстоянии Δ , и ее положение может меняться в зависимости от условий. Однако ее крайним положением в сторону твердой поверхности является граница плотной и диффузной частей ДЭС. Если граница скольжения находится в предельном положении, то есть совпадает с границей плотного и диффузного слоев, то $\psi' = \xi$, а $\Delta = d$. В общем случае граница скольжения проходит несколько дальше, и потенциалы находятся в соотношении $\psi' > \xi$, если $\Delta > d$ (рис. 7). Изменение положения границы скольжения связано со скоростью электрокинетических явлений. Чем выше скорость, тем больше величина ξ -потенциала.

При этом граница скольжения приближается к границе плотного и диффузного слоя, а с уменьшением скорости эта граница отодвигается от поверхности в сторону диффузного слоя.

Уравнение Больцмана-Пуассона

Рассмотрим математическую модель ДЭС, предложенную Гуи–Чапменом. Согласно этой теории, весь ДЭС является диффузным. В нем ионы располагаются согласно закону распределения Больцмана, а потенциал уменьшается экспоненциально, с ростом расстояния. В случае положительно заряженной поверхности концентрация анионов возрастает по экспоненте по мере приближения к поверхности, а концентрация катионов убывает. В глубине раствора эти концентрации равны и определяются концентрацией раствора C_0 . Распределение Больцмана для катионов и анионов запишется следующим образом:

$$C_+ = C_0 \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \quad (21)$$

$$C_- = C_0 \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \quad (22)$$

где C_0 – концентрация ионов в глубине раствора; $zF\varphi$ – электрическая работа.

Объемную плотность заряда ρ для 1,1-валентного электролита можно представить как

$$\rho = zF(C_+ - C_-) \quad (23)$$

Подставим уравнения (21) и (22) в (23):

$$\rho = zFC_0 \left(e^{-\frac{zF\varphi}{RT}} - e^{\frac{zF\varphi}{RT}} \right) \quad (24)$$

Выражение в скобках уравнения(24) можно представить следующим образом: e^x разложим в ряд и ограничимся первыми двумя членами ряда, тогда $e^x = 1 + x$, $e^{-x} = 1 - x$ Для ρ будем иметь:

$$\rho = zFC_0 \left(1 - \frac{zF\varphi}{RT} - 1 - \frac{zF\varphi}{RT} \right) \quad (25)$$

$$\rho = -\frac{2(zF)^2 C_0}{RT} \varphi \quad (26)$$

В уравнении (26) два неизвестных – ρ и φ . Для его решения необходимо иметь второе уравнение, связывающее плотность электрического заряда ρ и потенциал φ . Таким уравнением является уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (27)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \quad (28)$$

Если ϕ будет изменяться только в направлении x , то есть перпендикулярно плоскости

поверхности, то, $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0$ тогда уравнение (28) запишется так:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (29)$$

Подставим уравнение (26) в уравнение (29):

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{2(zF)^2 C_0}{\epsilon \epsilon_0 RT} \phi \quad (30)$$

Введем
обозначение

$$\chi^2 = \frac{2(zF)^2 C_0}{\epsilon \epsilon_0 RT} \quad (31)$$

тогда (30)
запишется как

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \chi^2 \phi \quad (32)$$

Уравнение (32) является дифференциальным уравнением. Для его решения умножим левую и правую части уравнения (32) на $2d\phi$ и проведем интегрирование:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} 2d\phi = \chi^2 \phi 2d\phi; \quad \int_0^{\infty} d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \chi^2 \int_0^{\phi} d\phi^2; \quad \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \chi^2 \phi^2 \quad (33)$$

После извлечения квадратного корня отбрасываем решение с положительным знаком по физическому смыслу, так как потенциал в диффузном слое должен убывать с увеличением расстояния, то есть, для $\phi > 0$, $d\phi/dx < 0$, а для $\phi < 0$, $d\phi/dx > 0$. Тогда:

$$\frac{d\phi}{dx} = -\chi\phi \quad (34)$$

Проведем второе интегрирование:

$$\int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi} = -\int_0^x \chi dx$$

$$\ln \frac{\phi}{\phi_0} = -\chi \cdot x \quad (35)$$

$$\phi = \phi_0 e^{-\chi x} \quad (36)$$

Уравнение Больцмана–Пуассона (36), полученное с использованием закона распределения Больцмана и уравнения Пуассона, показывает характер распределения потенциала в диффузной части ДЭС, если он весь является диффузным. Из уравнения (36) следует два вывода:

- 1) потенциал в диффузном слое уменьшается по экспоненте с увеличением расстояния x ;
- 2) существует *характеристическая* (эффективная) толщина ДЭС, то есть *то расстояние, на котором наблюдается падение максимального потенциала в e раз* (рис. 8):

$$\text{если } x = \frac{1}{\chi}, \text{ то } \phi = \frac{\phi_0}{e} = \frac{\phi_0}{2,7} \approx \frac{\phi_0}{3}$$

С учетом существования плотной части ДЭС, уравнение Больц-мана–Пуассона следует уточнить:

$$\varphi = \psi' e^{-\chi(x-d)} \quad (37)$$

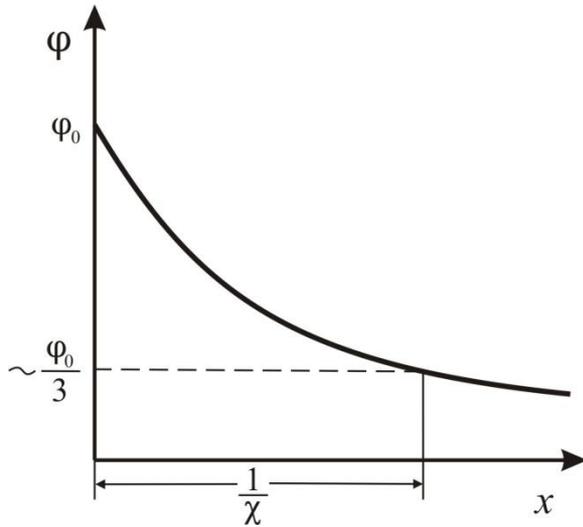


Рис. 8. Определение эффективной толщины χ^{-1} ДЭС по Гуи–Чапмену

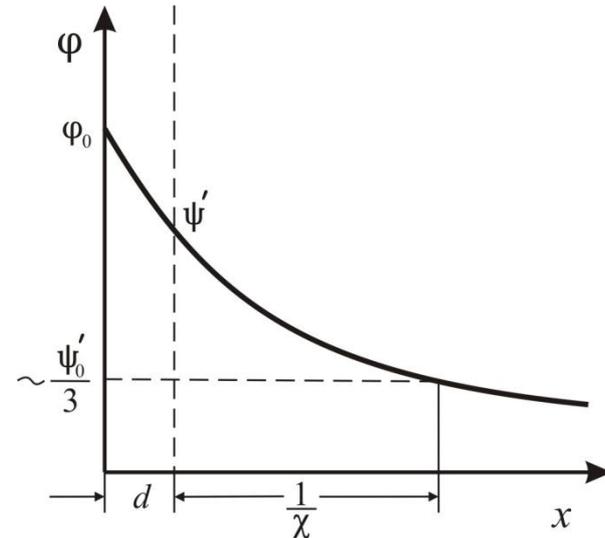
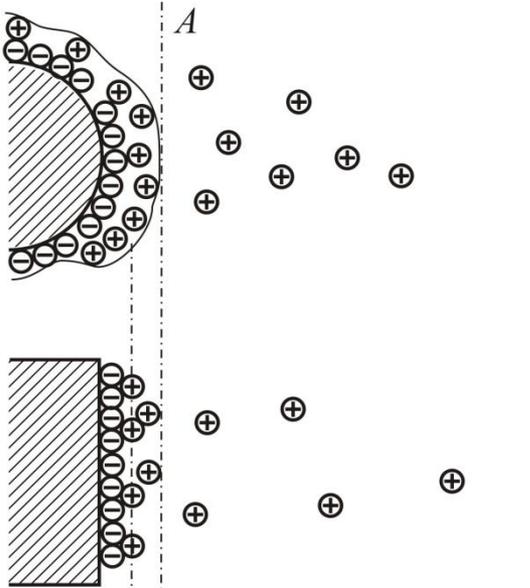
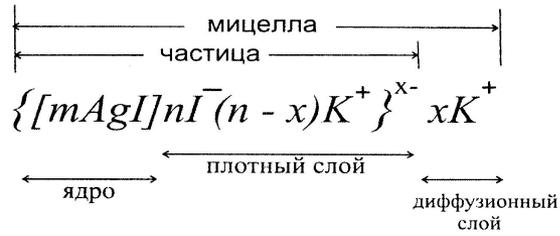


Рис. 9. Определение эффективной толщины χ^{-1} ДЭС по Штерну

Следовательно потенциал падает не от ϕ_0 , а от ψ' – максимального значения потенциала в диффузной части ДЭС, и $1/\chi$ – это эффективная толщина диффузной части ДЭС, которую часто обозначают λ . Для этой величины, с учетом (31), имеем

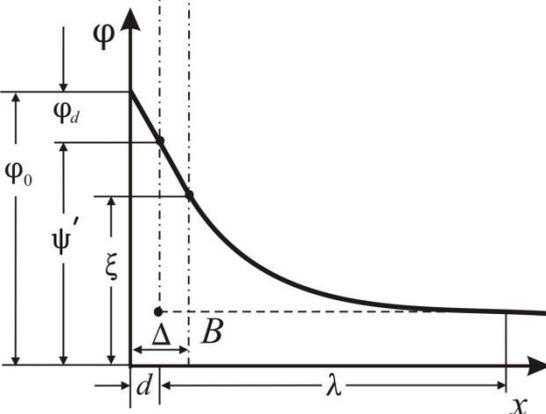
$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2(zF)^2 C_0}} \quad (38)$$

Строение мицеллы

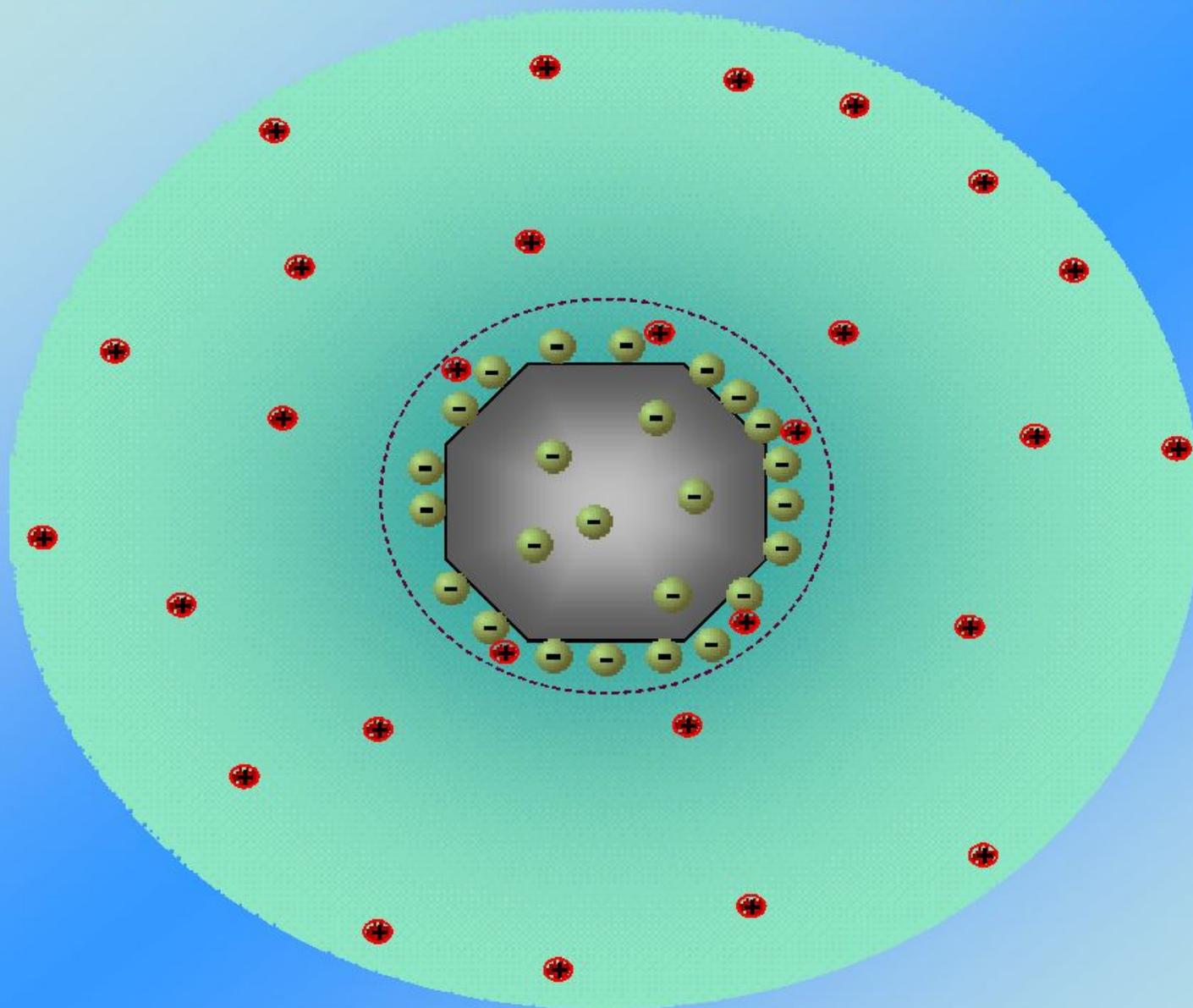


Двойной электрический слой в дисперсных системах образуется на поверхности дисперсной фазы (ядре), состоящем из m атомов или молекул. Ядро и ДЭС составляют электронейтральную **мицеллу**. Согласно современным представлениям, ДЭС состоит из двух частей – плотной и диффузной. Плотная часть ДЭС включает в себя потенциалопределяющие ионы, которые определяют **заряд** поверхности, их количество обозначается n . Общее количество противоионов также равно n (вся система электронейтральна). Противоионы распределяются в двух частях ДЭС. Часть противоионов, перешедших в диффузный слой, обозначают через x , а оставшаяся часть в плотном слое равна $(n-x)$. Ядро и плотный слой образуют **частицу**.

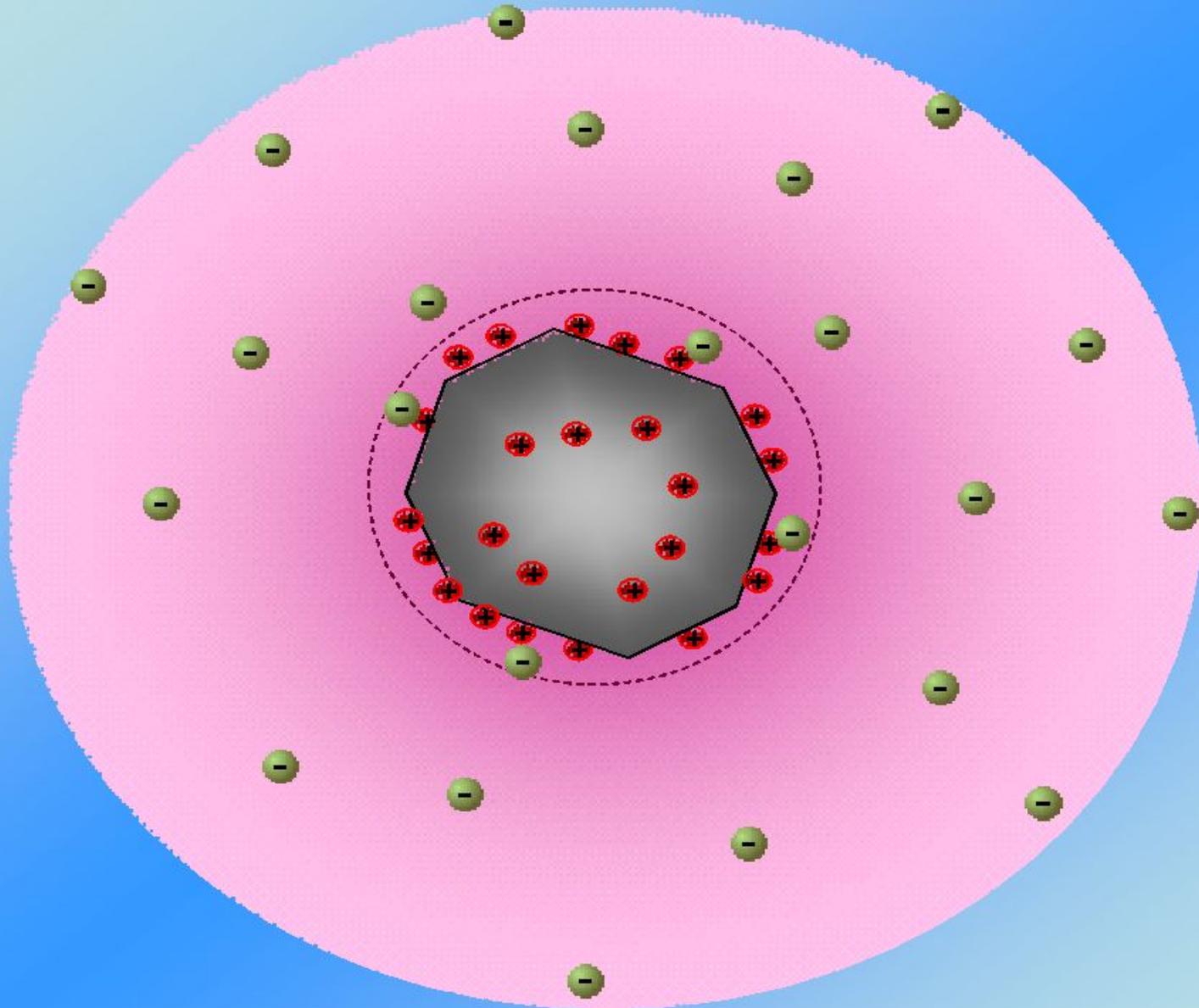
Рассмотрим строение ДЭС на поверхности **AgI**, находящегося в растворе **KI**. На поверхности ядра будут адсорбироваться родственные ионы **I** в соответствии с правилом Фаян, а противоионами будут ионы K^+ . Можно составить формулу мицеллы с учетом разграничения ее на ядро, адсорбционный (плотный) и диффузный слои. Заряд частицы определяется теми ионами, которые адсорбированы на поверхности ядра (в нашем случае он составит величину " $-x$ ").

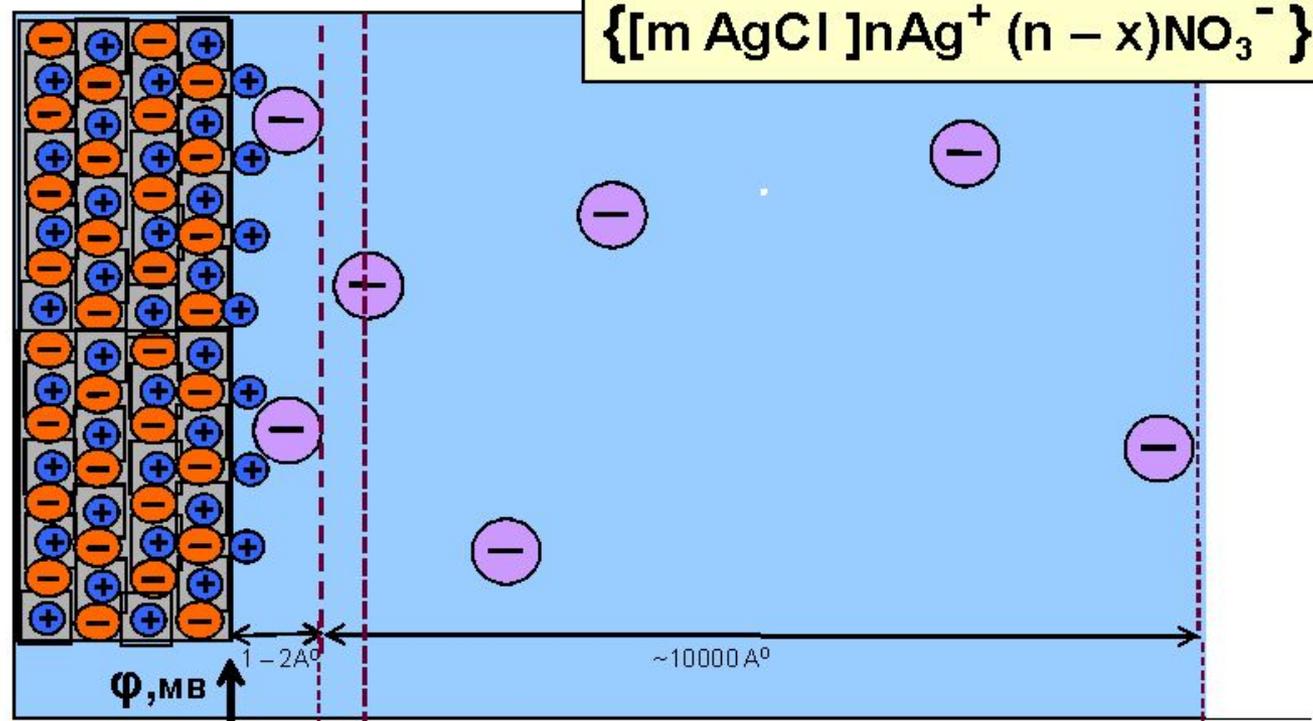
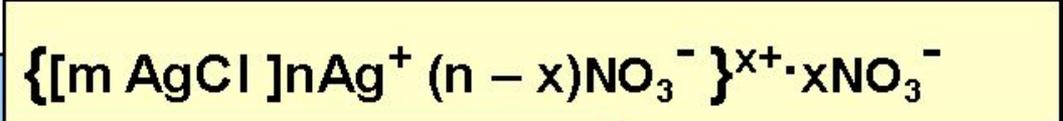


- Мицелла золя с отрицательными коллоидными частицами



- Мицелла золя с положительными коллоидными частицами





Уравнение (38) показывает зависимость эффективной толщины ДЭС от параметров системы. Из него следует, что температура системы, концентрация электролита и заряд его ионов, а также диэлектрическая постоянная среды, оказывают влияние на толщину диффузного слоя. Рассматриваемая эффективная толщина ДЭС подобна толщине ионной атмосферы в теории сильных электролитов Дебая–Гюккеля. Поэтому ее в литературе обычно называют "**дебаевским**" радиусом.

Влияние различных факторов на ξ – потенциал

Рассмотрим свойства параметра λ . Как следует из уравнения (38), он является функцией многих факторов. Влияние концентрации электролита (общий случай), заряда и радиуса ионов:

С введением в систему электролитов диффузный слой будет сжиматься (λ линейно уменьшается с ростом \sqrt{C}), распределение потенциала идет на меньшем расстоянии, то есть более круто. Величина потенциала при этом на границе скольжения ξ уменьшается (рис. 10). При сжатии диффузного слоя до плотного ($x=d$) ξ падает до 0. Наступает **изоэлектрическое состояние**. С ростом заряда ионов также возрастает способность электролита снижать ξ -потенциал. Диффузный слой будет тем тоньше и тем ниже ξ -потенциал, чем больше заряд ионов.

С возрастанием радиусов ионов увеличивается их адсорбционная способность. Следовательно, соотношение между силами диффузии и электростатическими силами сдвигается в сторону электростатических. Это означает, что толщина диффузного слоя уменьшается, а ξ -потенциал падает.

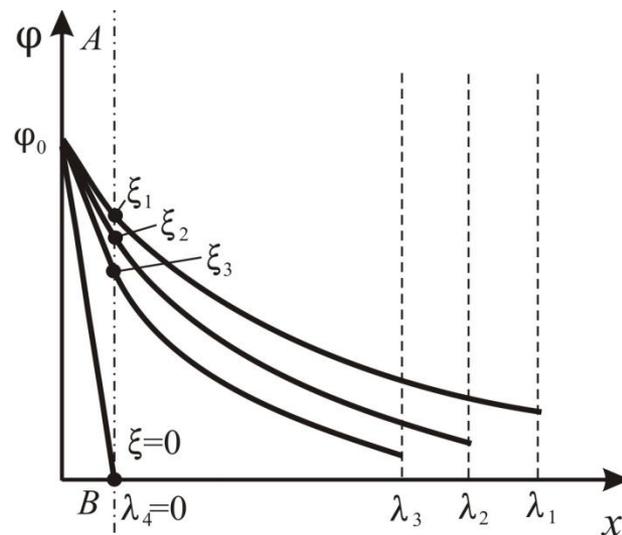
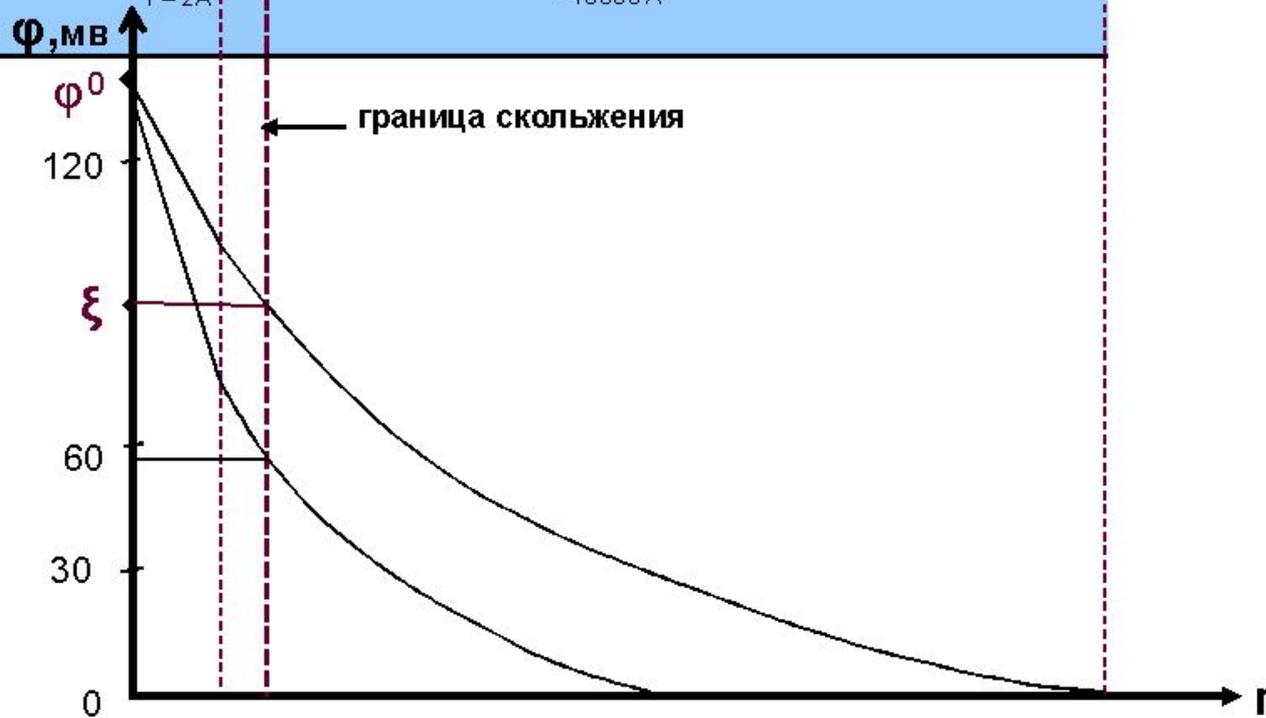
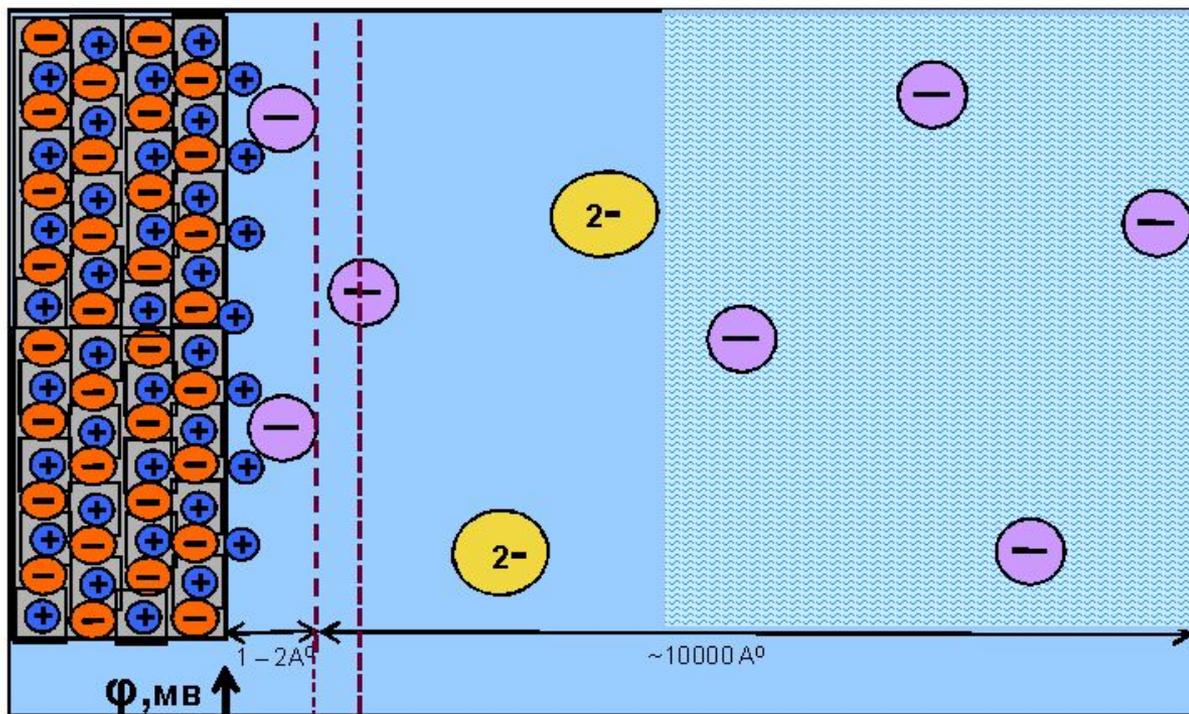
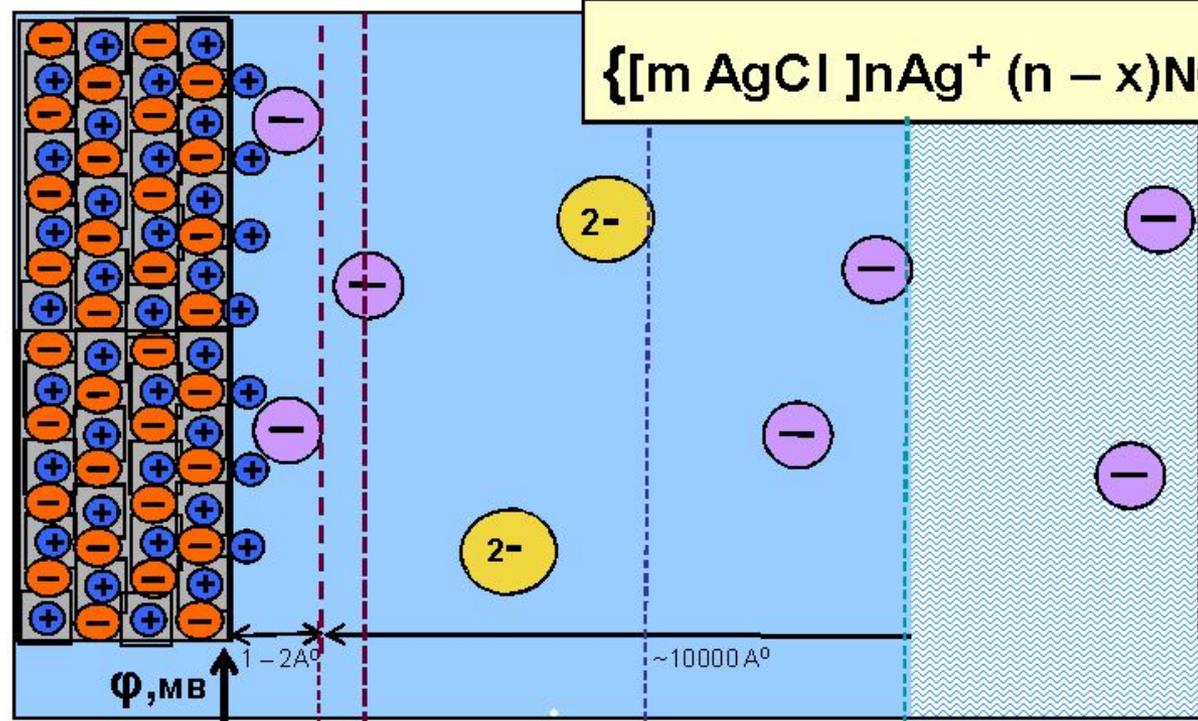
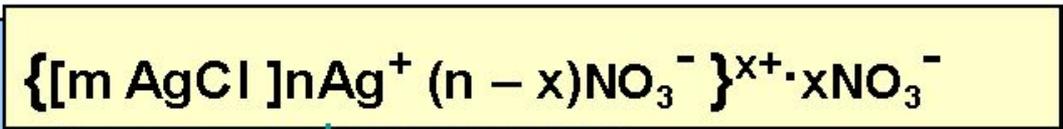
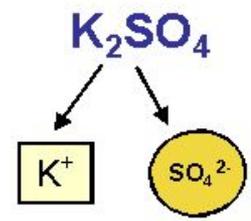


Рис. 10. Распределение потенциала в ДЭС при различных величинах эффективной толщины λ

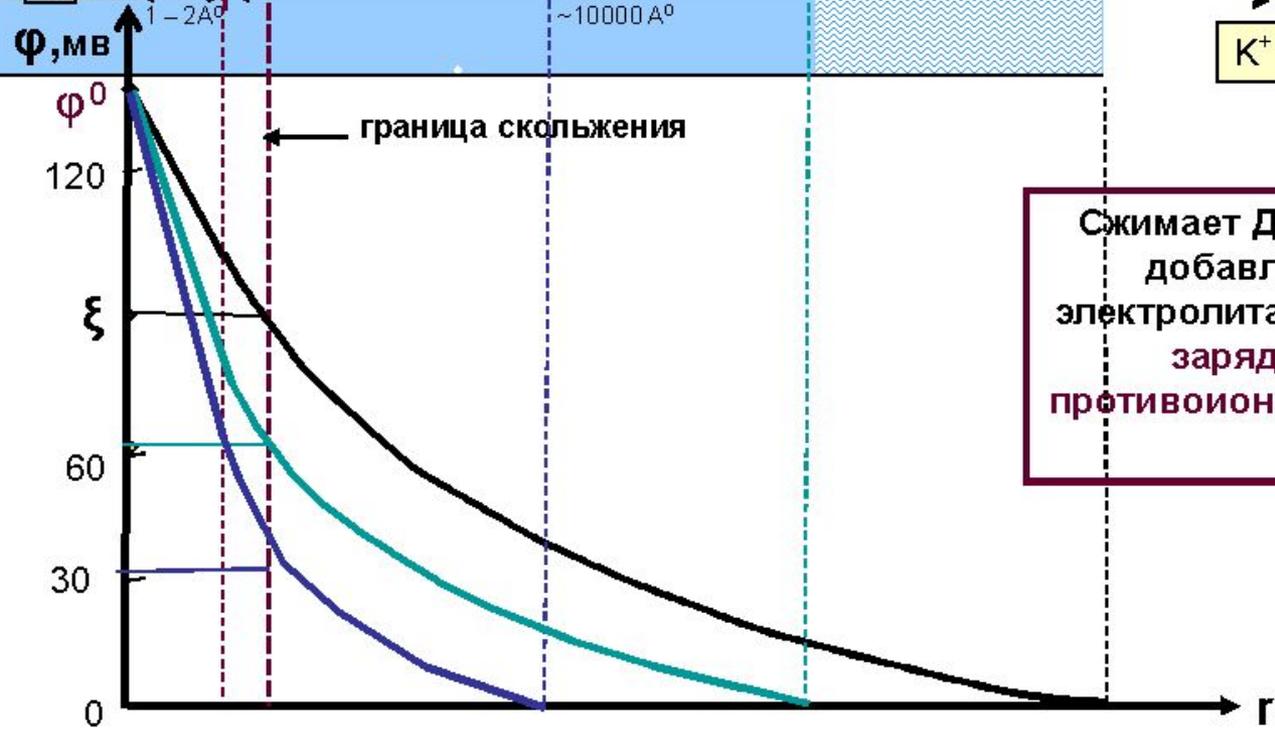




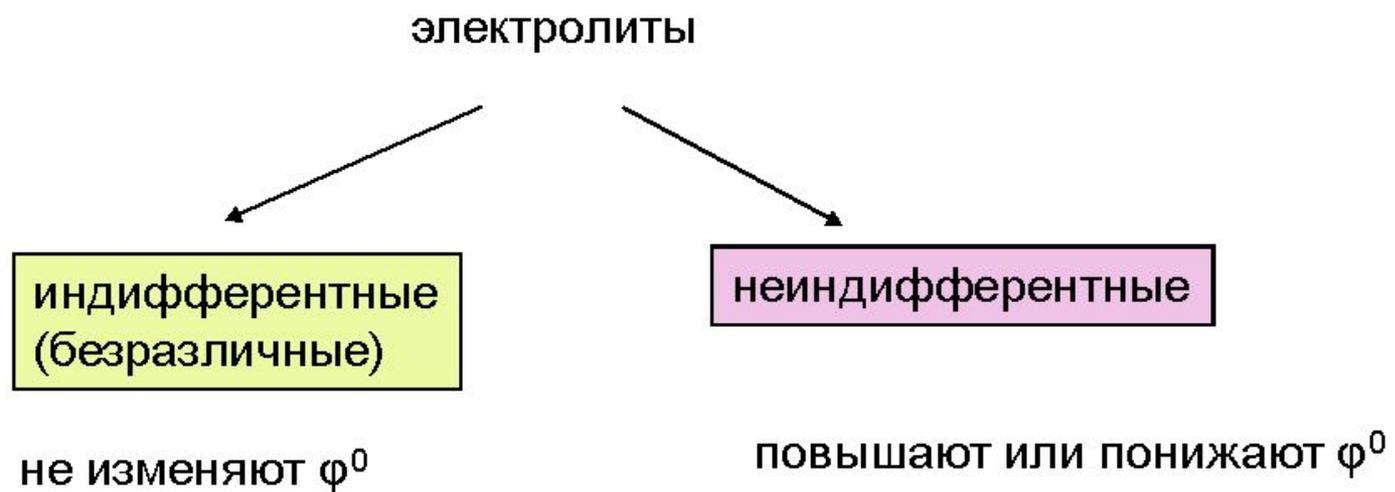
Добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС



Сжимает ДЭС тот ион добавляемого электролита, у которого заряд, как у противоиона мицеллы ;



Влияние электролитов на двойной электрический слой.



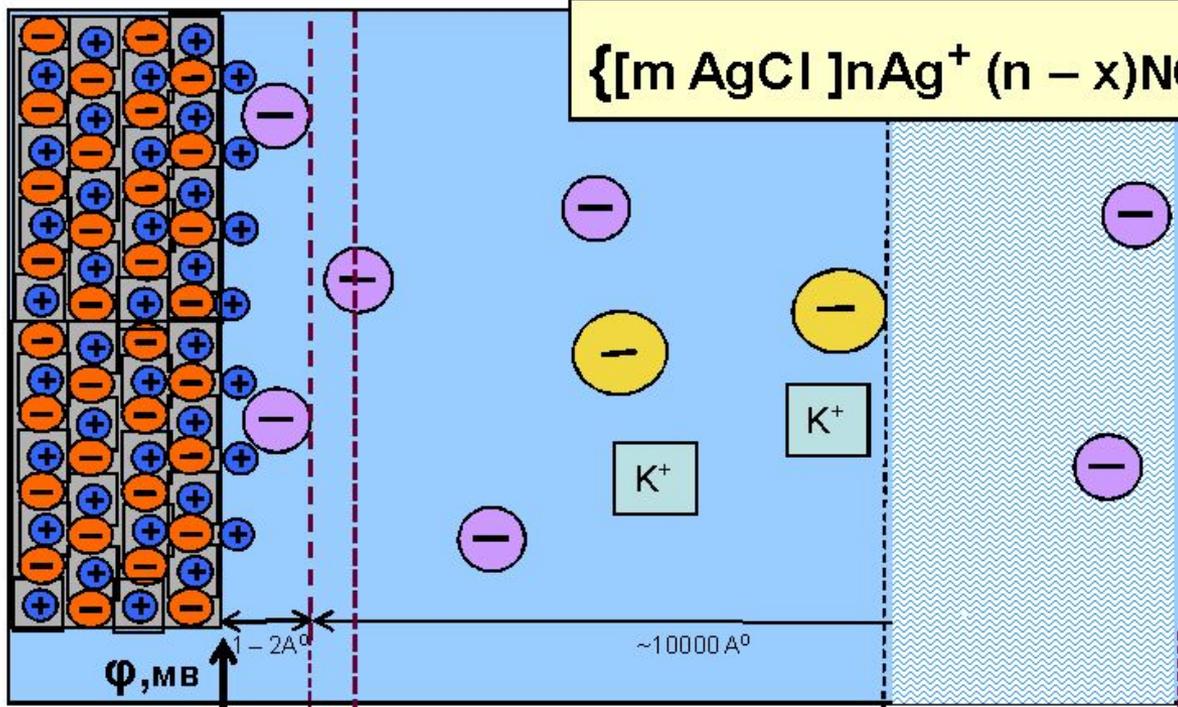
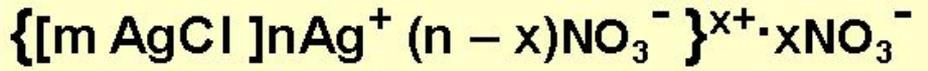
Влияние природы электролита

Рассматривая влияние электролита на ξ -потенциал необходимо различать природу электролита. Электролит может быть *индифферентным*, или чужеродным, то есть не содержащим ионов, образующих твердую фазу, а также *неиндифферентным*, или родственным, способным достраивать кристаллическую решетку твердой фазы. При введении индифферентных электролитов возможны два случая:

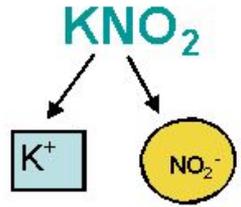
1. *Заряд вводимого иона совпадает с зарядом противоиона*, что приводит к сжатию диффузной части ДЭС. Этот случай уже рассматривался как общий.
2. *Заряд вводимого иона больше заряда противоиона*. В этом случае возможна перезарядка ξ -потенциала, так как вследствие сильной адсорбционной способности они могут заместить противоионы в адсорбционном (плотном) слое.

Рассмотрим границу раздела $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Твердая поверхность заряжена отрицательно за счет поверхностной диссоциации. Строение образующегося ДЭС показано на рис. 11.

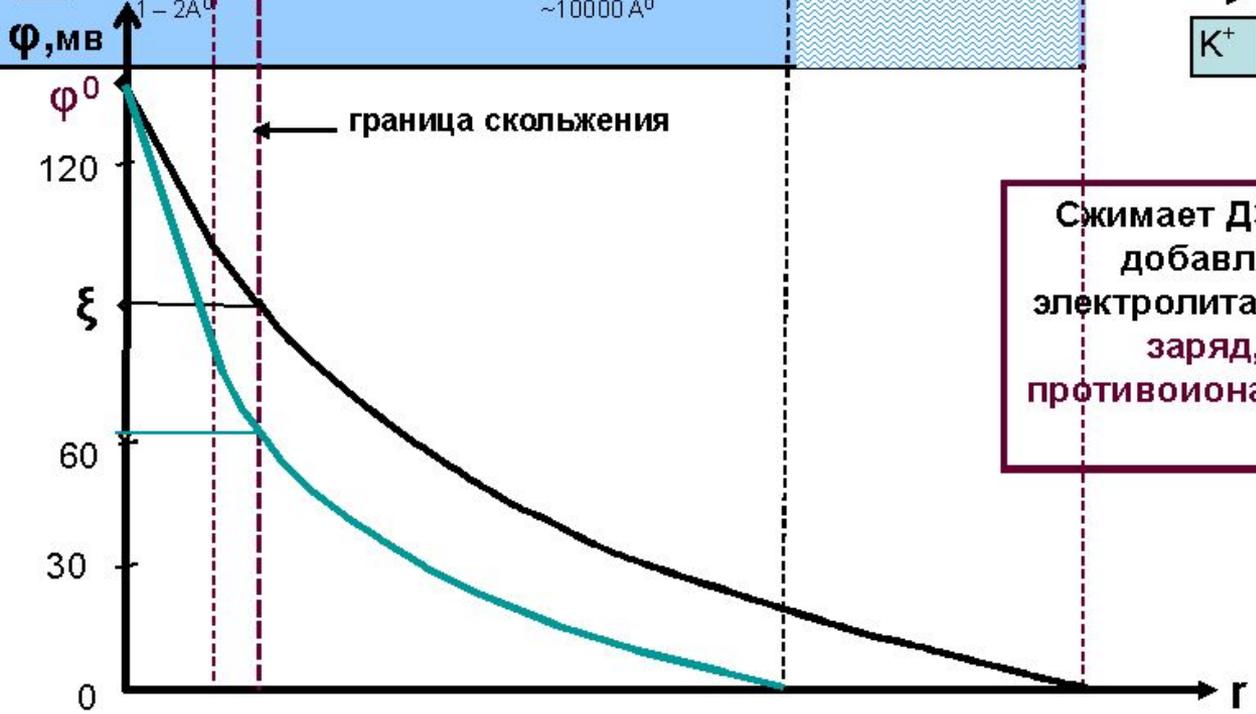
Если добавить в систему электролит с многовалентным катионом, например AlCl_3 , то ионы Al^{3+} будут вытеснять ионы H^+ из адсорбционной части ДЭС, и она получит заряд более высокий, чем заряд поверхности. В диффузную часть ДЭС войдут противоионы Cl^- (из раствора AlCl_3), уравнивая избыток положительных зарядов. Образуется как бы "тройной" электрический слой. Строение ДЭС и падение потенциала в этом случае можно представить рис. 12, 13.



Добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС



Сжимает ДЭС тот ион добавляемого электролита, у которого заряд, как у противоположно заряженного иона мицеллы ;



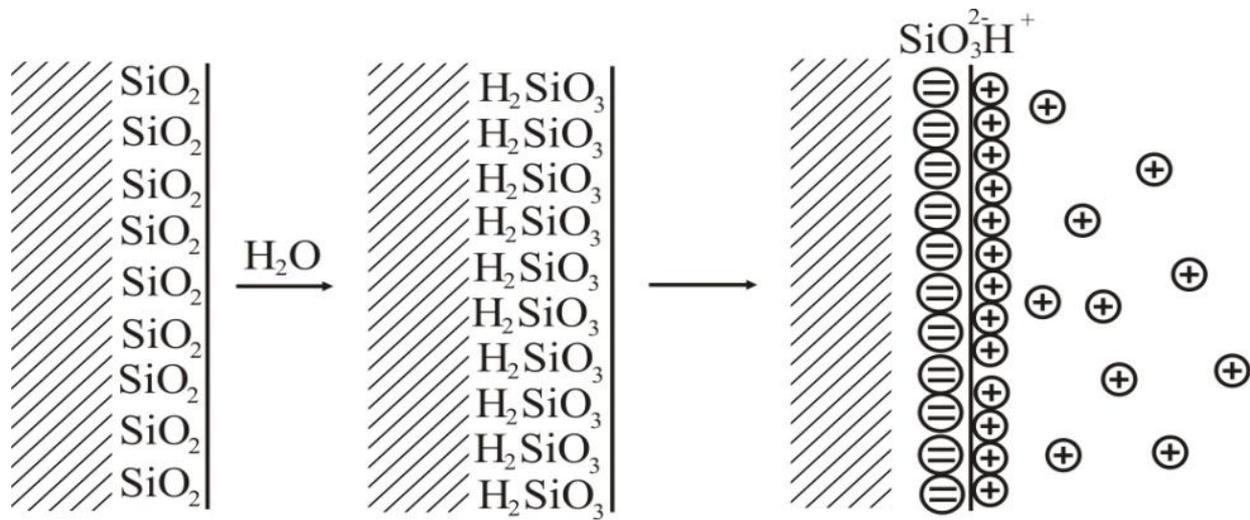


Рис. 11. Схема строения ДЭС на границе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

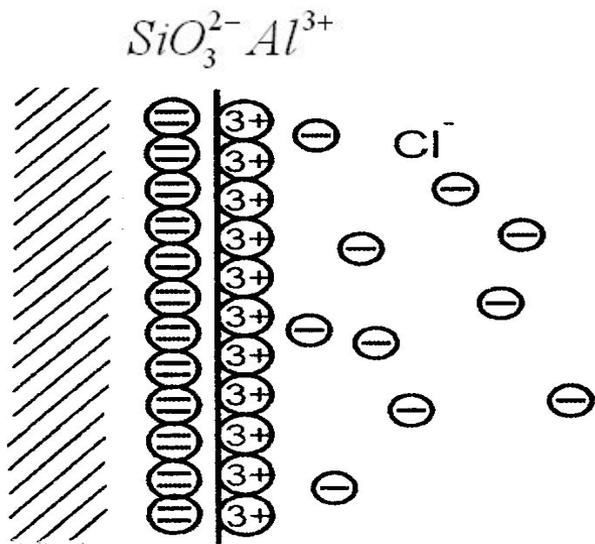


Рис. 12. Строение ДЭС при перезарядке индифферентными электролитами

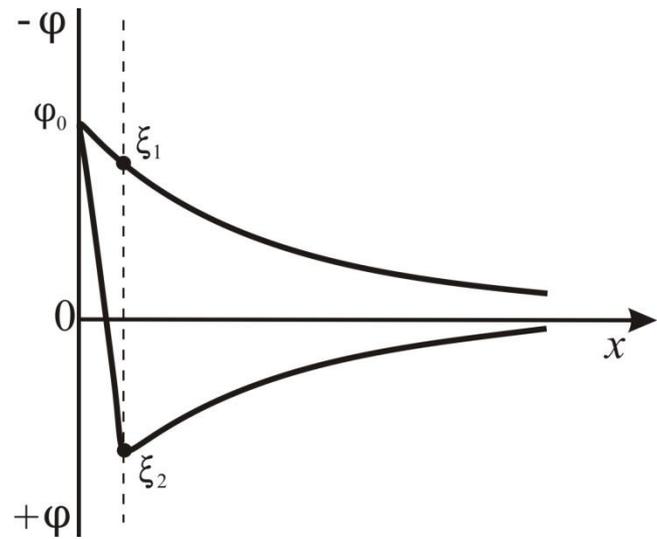


Рис. 13. Распределение потенциала в ДЭС при перезарядке индифферентными электролитами

Влияние индифферентных электролитов

Электролит сжимает ДЭС мицеллы, причём

1. сжимает слой тот ион электролита, у которого знак как у **противоиона** мицеллы;
2. чем больше заряд иона, тем сильнее он сжимает ДЭС;
3. при добавлении к золю большого количества электролита с **многозарядным противоионом** может произойти **перезарядка** коллоидной частицы.

Таким образом произойдет перезарядка, при которой изменится величина и знак ξ -потенциала, а полный потенциал поверхности ϕ_0 останется неизменным, т. е. индифферентный электролит с многовалентным ионом повлияет только на внешнюю обкладку ДЭС.

При добавлении неиндифферентных электролитов также возможны два случая: дополнительная адсорбция ионов на поверхности, или их полная замена другими родственными ионами.

1. Знак заряда родственного иона совпадает со знаком потенциалобразующего иона. При малых количествах этих ионов возможна дополнительная адсорбция их на твердой поверхности. При этом несколько возрастают как полный, так и электрокинетический потенциалы (рис. 14, кривая 2). При дальнейшем введении родственных ионов их адсорбция становится невозможной, так как вся твердая поверхность уже занята ионами. Поэтому ξ -потенциал начинает уменьшаться за счет повышения концентрации ионов в растворе, как и в случае индифферентных электролитов (рис. 14, кривая 3).

2. Знак заряда родственного иона противоположен знаку потенциалобразующего иона. В этом случае также возможна перезарядка поверхности. Родственные ионы, добавленные в избытке, вытесняют с поверхности потенциалобразующие ионы и адсорбируются на ней. Твердая поверхность приобретает противоположный заряд. Рассмотрим границу раздела $AgI_{m.ф}/AgNO_3_{p-p}$ при добавлении раствора KI , содержащего ионы I^- , родственные твердой фазе. Ионы Ag^+ вытесняются ионами I^- , и поверхность перезарядается. Распределение потенциала и строение ДЭС представлено на рис. 15, 16.

Этот случай перезарядки отличается от рассмотренного выше при введении многовалентных чужеродных ионов тем, что здесь меняется величина и знак как электрокинетического, так и полного потенциала.

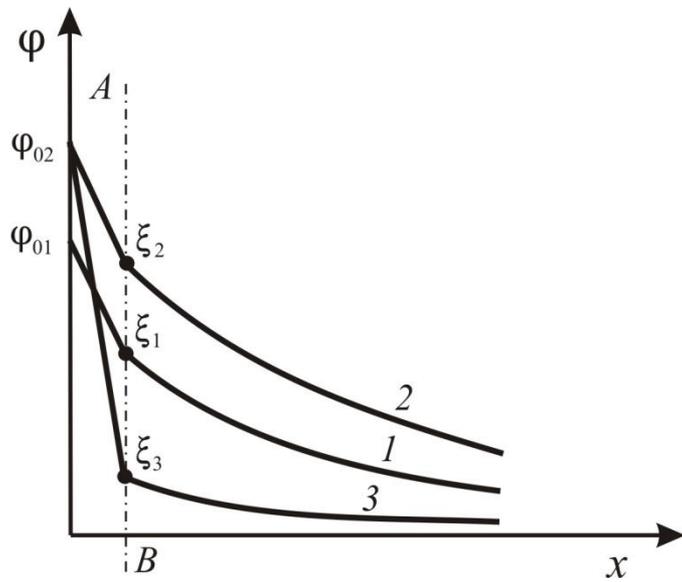


Рис. 14. Распределение потенциала в ДЭС по сравнению с исходным состоянием (1) при введении малых (2) и больших (3) количеств родственных ионов

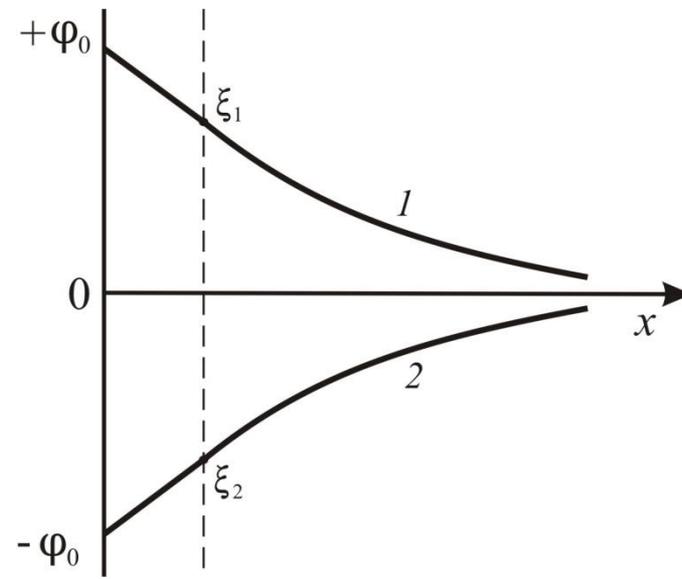


Рис. 15. Распределение потенциала в ДЭС до (1) и после (2) перезарядки неиндифферентными электролитами

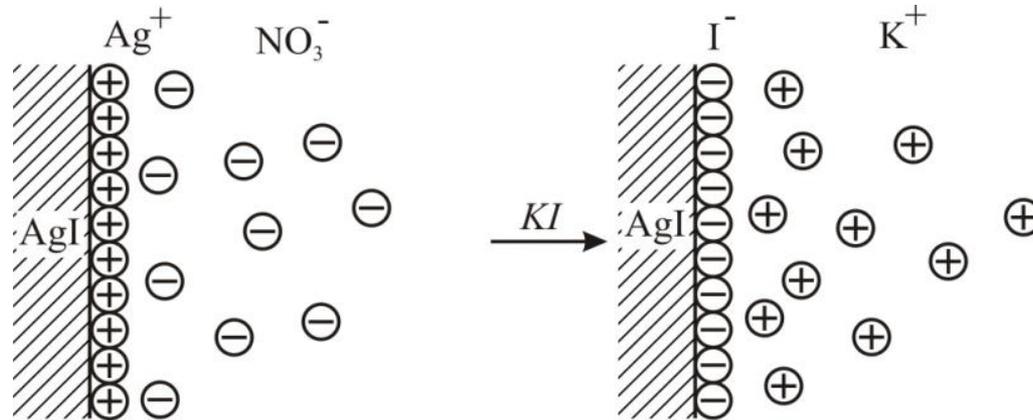


Рис. 16. Структура ДЭС при перезарядке неиндифферентными электролитами

Приведем схему данной мицеллы и распределение потенциала в системе координат. В двойном электрическом слое возникает потенциал, который уменьшается по мере удаления от поверхности. Потенциал на границе поверхности и раствора является полным потенциалом φ_0 . Его знак и величина зависят от знака и количества потенциалопределяющих ионов (в нашем случае – ионов Γ^-). Он, как и ДЭС, состоит из двух частей – линейного падения в плотной части и экспоненциального – в диффузной части. Толщина плотной части двойного электрического слоя d – это расстояние от поверхности или от центров потенциалобразующих ионов и до центров противоионов плотного слоя (ионов K^+). Потенциал на границе плотной и диффузной частей ДЭС, обозначается ψ' , а потенциал плотной части – φ_d .

Электрокинетические явления в дисперсных системах определяются величиной электрокинетического потенциала ξ , возникающего на границе разрыва или скольжения AB , которая находится на расстоянии Δ от поверхности. Ее положение может изменяться под влиянием различных факторов. В общем случае $\Delta \geq d$, а $\xi \leq \psi'$.

На рис. показана *эффективная* толщина диффузной части ДЭС λ , которая представляет собой расстояние, где потенциал ψ' уменьшается в e раз, согласно уравнению Больцмана–Пуассона (37). Величина λ определяется при математическом описании ДЭС выражением (38).

Электрокинетические явления

1. электрофорез,
2. электроосмос,
3. возникновение потенциала течения (эффект Квинке),
4. возникновение потенциала оседания (эффект Дорна).

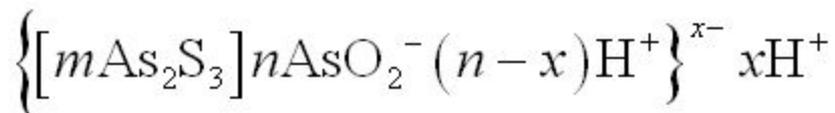
Электрические явления

Электрокинетические явления – это явления перемещения фаз дисперсной системы в электрическом поле. К ним также относятся явления возникновения электрического поля при движении частей дисперсной системы под действием внешней силы. Электрокинетическими они называются потому, что у них обнаруживается связь между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим). Электрокинетические явления делятся на *прямые* и *обратные*. К прямым относятся: *электрофорез* и *электроосмос*, а к обратным – *потенциал седиментации* и *потенциал течения*. В настоящее время с уверенностью можно считать, что эти явления обусловлены диффузным строением ДЭС.

Прямые электрокинетические явления

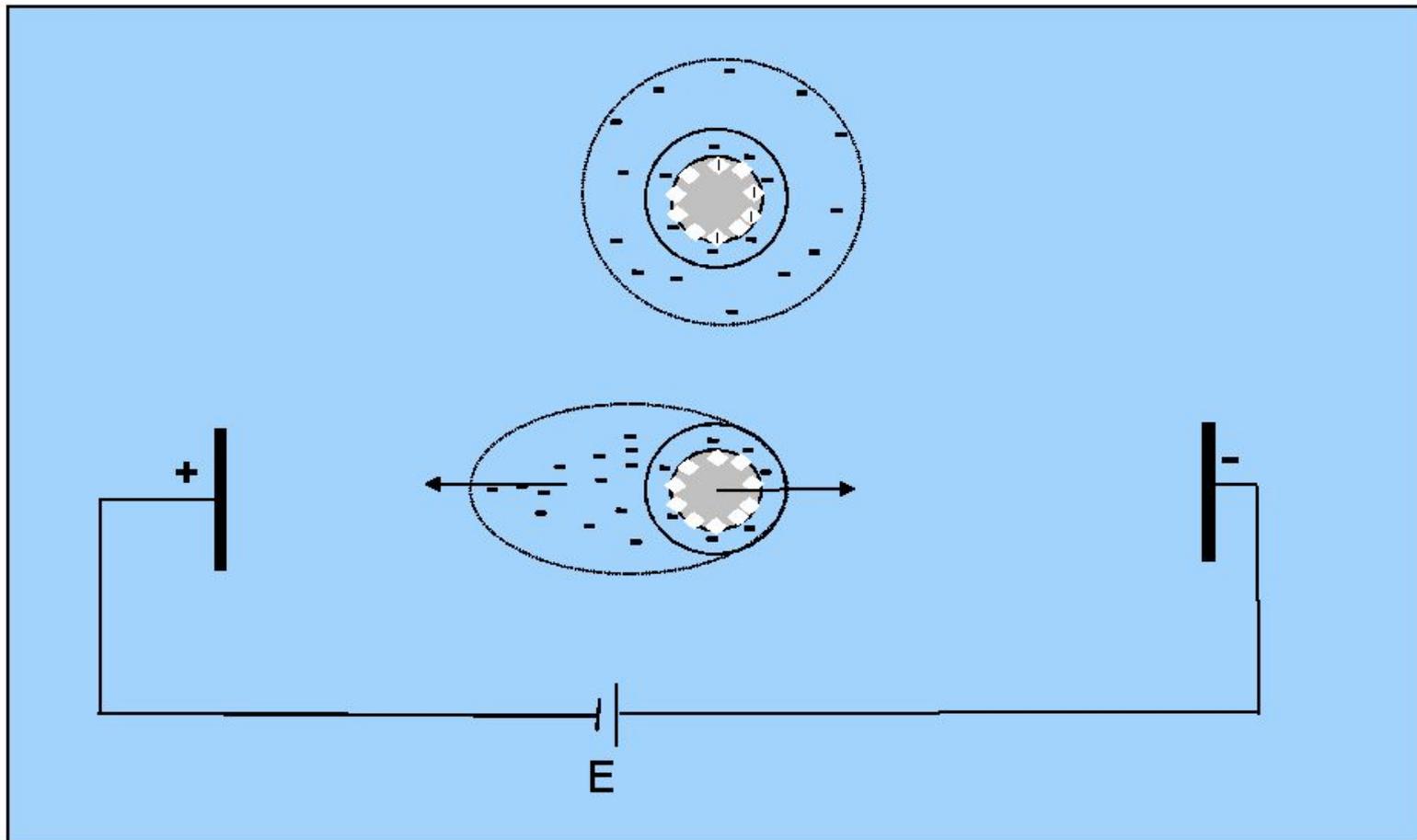
Электрофорез – это явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При наложении достаточно большой разности потенциалов, мицелла как бы разрывается и происходит движение твердой фазы с прочно связанными ионами плотного слоя (частицы) к одному электроду, а ионов диффузного слоя – к другому. Этот разрыв происходит по плоскости скольжения *AB*, на некотором расстоянии Δ от твердой поверхности, энергетический уровень которой определяется величиной *электрокинетического потенциала*.

Схематически процесс электрофореза можно изобразить следующим образом (рис. 18). Явление электрофореза качественно аналогично явлению электролиза. Это также двусторонний процесс. В отличие от электролиза, при электрофорезе на электродах выделяются неэквивалентные количества веществ. При электрофорезе на одном электроде выделяются молекулы, а на другом – частицы, состоящие из большого числа молекул. Так, при электрофорезе золя сернистого мышьяка на аноде выделяется $0,56 \text{ г As}_2\text{S}_3$, на катоде – 10^{-5} г H_2 :



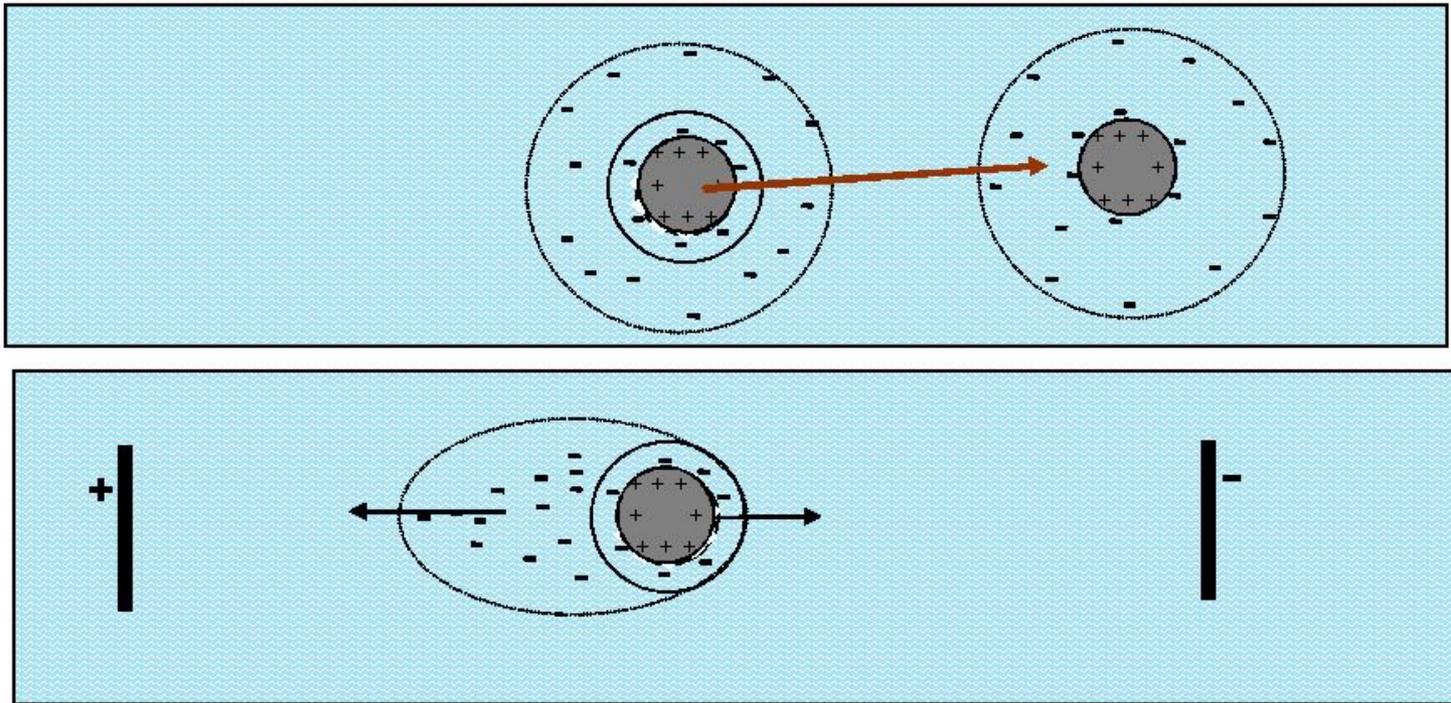
Электрофорез – движение коллоидных частиц в электрическом поле.

- Уравнение Смолуховского



электрофорез

В отсутствии внешнего электрического поля мицелла передвигается как единое целое.
В электрическом поле коллоидная частица и противоионы диффузного слоя движутся в противоположном направлении.



Уравнение Смолуховского

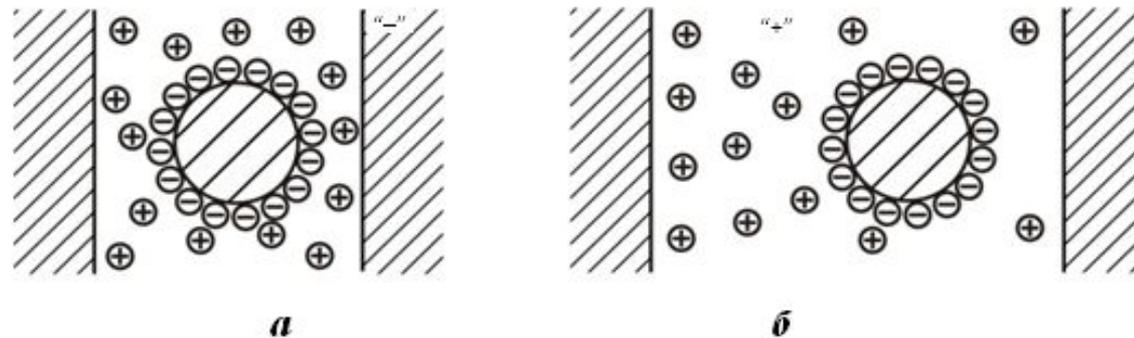


Рис. 18. Схема электрофореза: **а** – исходное состояние; **б** – при наложении тока

Такое количество водорода обнаружить простыми аналитическими методами трудно. Это обстоятельство приводило ранее к представлению об односторонности процесса электрофореза.

Явление электрофореза можно наблюдать в U-образной трубке, в которую наливают окрашенный золь, а поверх него – очень слабый раствор электролита. Наблюдают за перемещением в электрическом поле границы золя. Он движется по направлению к электроду, заряженному противоположно частицам (рис. 19). Электрофорез может быть осуществлен только в высокодисперсных системах. В грубодисперсных системах крупные частицы будут не столько передвигаться к электроду, сколько оседать. Поэтому в таких системах можно заставить двигаться жидкость, оставляя частицы неподвижными, и наблюдать явление *электроосмоса*.

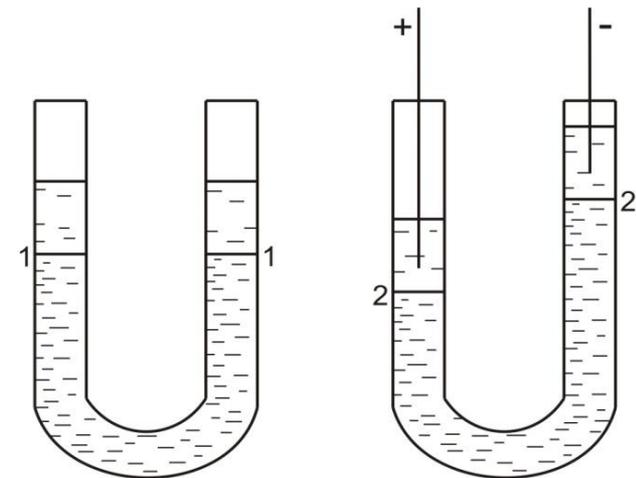


Рис. 19. Схема метода подвижной границы

Электроосмос – движение жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.

Причина электроосмоса и электрофореза – двойной электрический слой.

Перемещение жидкости относительно дисперсной фазы , как и в случае электрофореза происходит по границе скольжения.

Скорость электроосмоса зависит от силы тока, но не зависит от площади или толщины слоя твёрдой дисперсной фазы.

Электроосмос – движение жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.

Причина электроосмоса и электрофореза – двойной электрический слой.

Перемещение жидкости относительно дисперсной фазы, как и в случае электрофореза происходит по границе скольжения.

Скорость электроосмоса зависит от силы тока, но не зависит от площади или толщины слоя твёрдой дисперсной фазы.

Электроосмос – это явление переноса дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) в электрическом поле. Оно может быть осуществлено, например, на порошке, если приготовить его в виде диафрагмы, по обе стороны которой будет находиться раствор электролита. Свободное пространство между частицами порошка представляет собой сложные переходы – капилляры. ДЭС в этом случае образуется на внутренней поверхности капилляров в результате избирательной адсорбции ионов электролита или из-за диссоциации молекул вещества, из которого состоят стенки капилляра. В электрическом поле легко связанные ионы диффузного слоя перемещаются к противоположно заряженному электроду. Эти ионы за счет сил трения увлекают за собой поток жидкости, т. е. диафрагма действует как насос, перекачивая жидкость из одной части сосуда в другую (при подведении разности потенциала). Плотный слой, относительно прочно связанный с поверхностью, не перемещается в электрическом поле. Представим на рис. 20 строение ДЭС в одном из капилляров диафрагмы.

Диффузный слой вместе с потоком жидкости устремляется к катоду. Скольжение идет по плоскостям AB и $A'B'$. Схематическое изображение электроосмоса представлено на рис. 21.

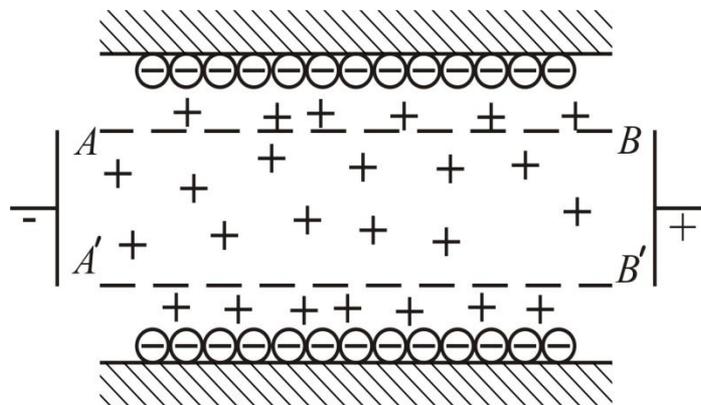


Рис. 20. Строение ДЭС в капилляре

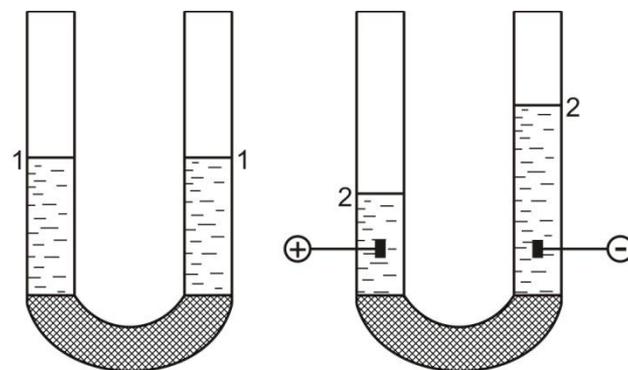


Рис. 21. Схема электроосмоса:
1-1 – уровень золя в исходном состоянии;
2-2 – при наложении тока

Обратные электрокинетические явления

Потенциал седиментации или *потенциал осаждения* – это явление, обратное электрофорезу, и заключается оно в возникновении разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Его можно наблюдать в цилиндре с раствором суспензии. При осаждении частиц суспензии под действием силы тяжести ионы диффузного слоя, слабо связанные с твердой фазой, отстают от заряженных частиц за счет сил трения. Поэтому в верхней части цилиндра создается избыток противоионов диффузного слоя, в нижней части – частиц с плотным слоем, заряженных противоположно. В результате возникает разность потенциалов, и гальванометр, подключенный к электродам, находящимся в верхней и нижней частях цилиндра, покажет возникновение тока. При осаждении частиц, например, суспензии глины верхний электрод зарядится положительно, а нижний – отрицательно (рис. 22), так как противоионы в этой системе заряжены положительно, а частицы – отрицательно:

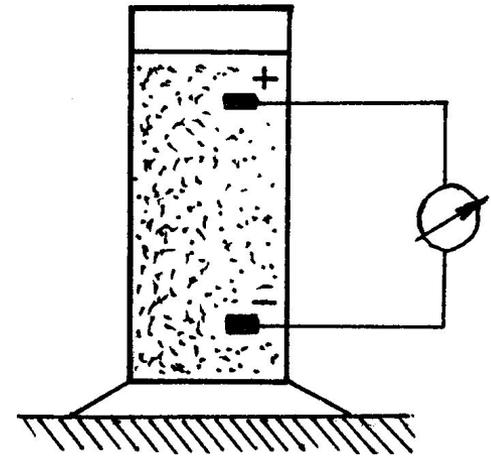
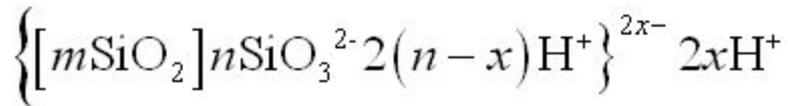
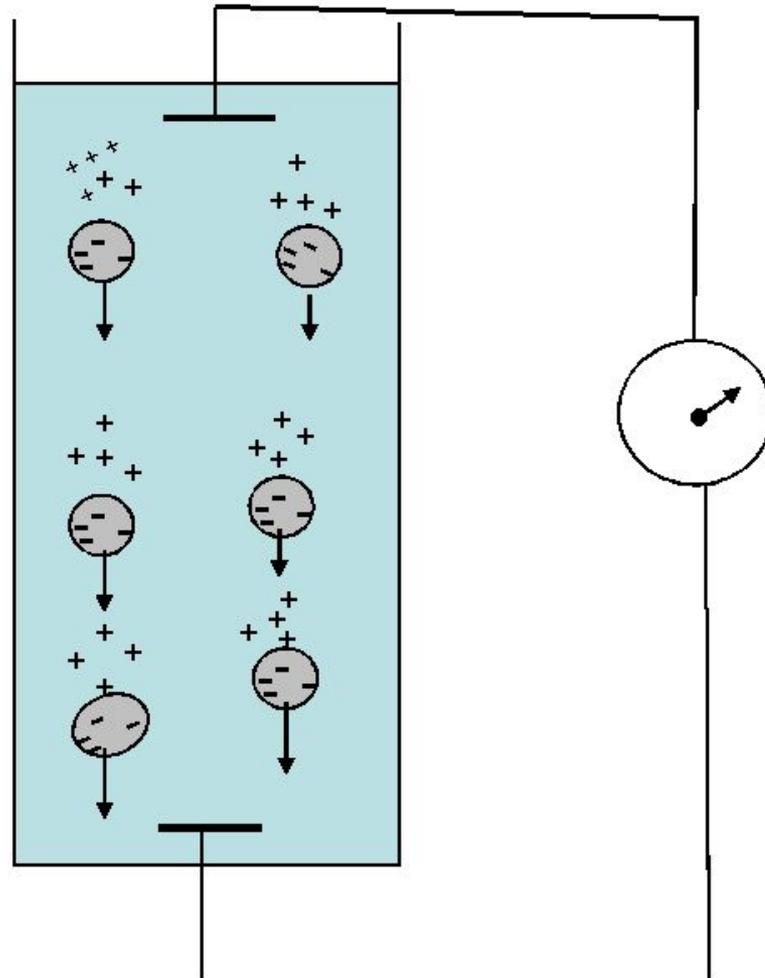


Рис. 22. Схема возникновения потенциала седиментации

Эффект Дорна (1978г)



Потенциал течения – явление, обратное электроосмосу, состоящее в возникновении разности потенциалов при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы. Наблюдать его можно в U-образной трубке с электродами, помещенными впереди и позади пористой диафрагмы. Если пропускать под давлением жидкость через диафрагму, то ионы диффузного слоя за счет сил трения перемещаются вместе с потоком жидкости. Ионы плотного слоя остаются у твердой поверхности. Возникает разность потенциалов, которая фиксируется гальванометром, подключенным к электродам. Если изготовить диафрагму из порошка гидроксида алюминия, полученного при осаждении суспензии, имеющей следующее строение мицеллы:



то левый электрод зарядится отрицательно, а правый положительно, при условии продавливания жидкости из левого колена в правое (рис. 23).

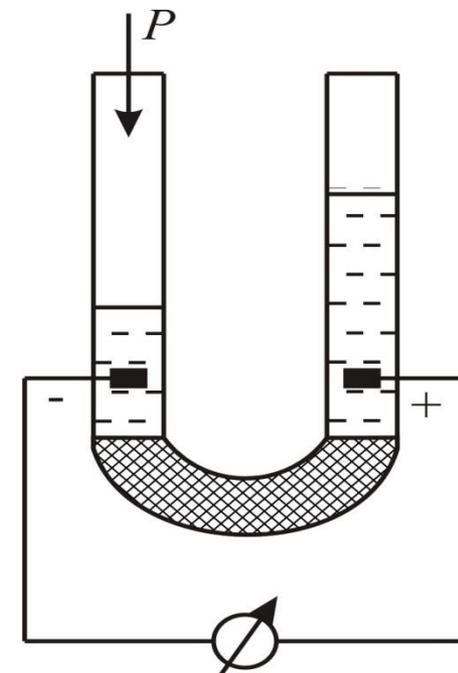
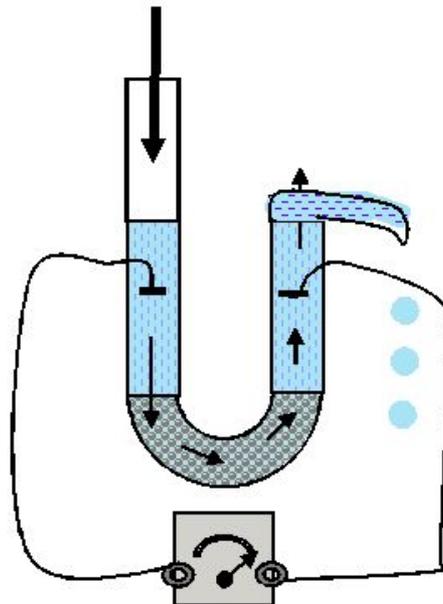


Рис. 23. Схема возникновения потенциала течения

Эффект Квинке

- При протекании жидкости через пористую диафрагму возникает разность потенциалов между электродами, расположенными по разные стороны перегородки.



УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ξ -ПОТЕНЦИАЛА

Для количественного описания электрокинетических явлений необходимо найти связь между ξ -потенциалом, характеризующим энергетический уровень границы скольжения, и скоростями электрофореза и электроосмоса.

Представим на рис. 24 падение потенциала φ и распределение скорости движения v в зависимости от расстояния от твердой поверхности.

При электрофорезе скорость движения слоев жидкости будет максимальна на границе скольжения AB на расстоянии Δ и минимальна в объеме раствора.

Рассмотрим бесконечно тонкий слой жидкости в диффузном слое толщиной dx , движущийся под действием внешнего поля с напряженностью H и направленный параллельно границе скольжения (рис. 24). На объемный заряд, находящийся в диффузном слое, действуют две силы: электрическая сила fi и сила трения ft . При равномерном движении ионов эти силы должны быть равны:

$$fi = -ft \quad (39)$$

Электрическая сила fi действующая на 1 см^2 слоя толщиной dx , равна произведению градиента внешнего поля на заряд элемента объема

$$fi = H\rho dx \quad (40)$$

где ρ - объемная плотность заряда; H - напряженность электрического поля.

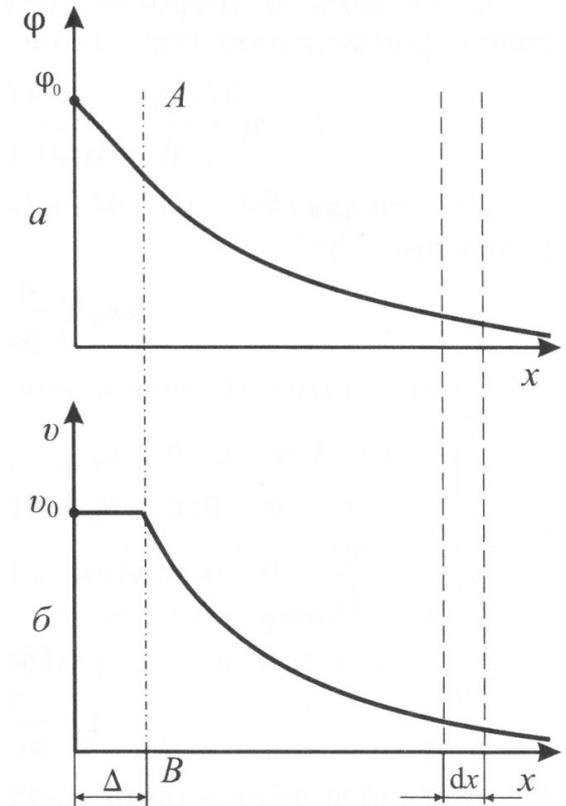
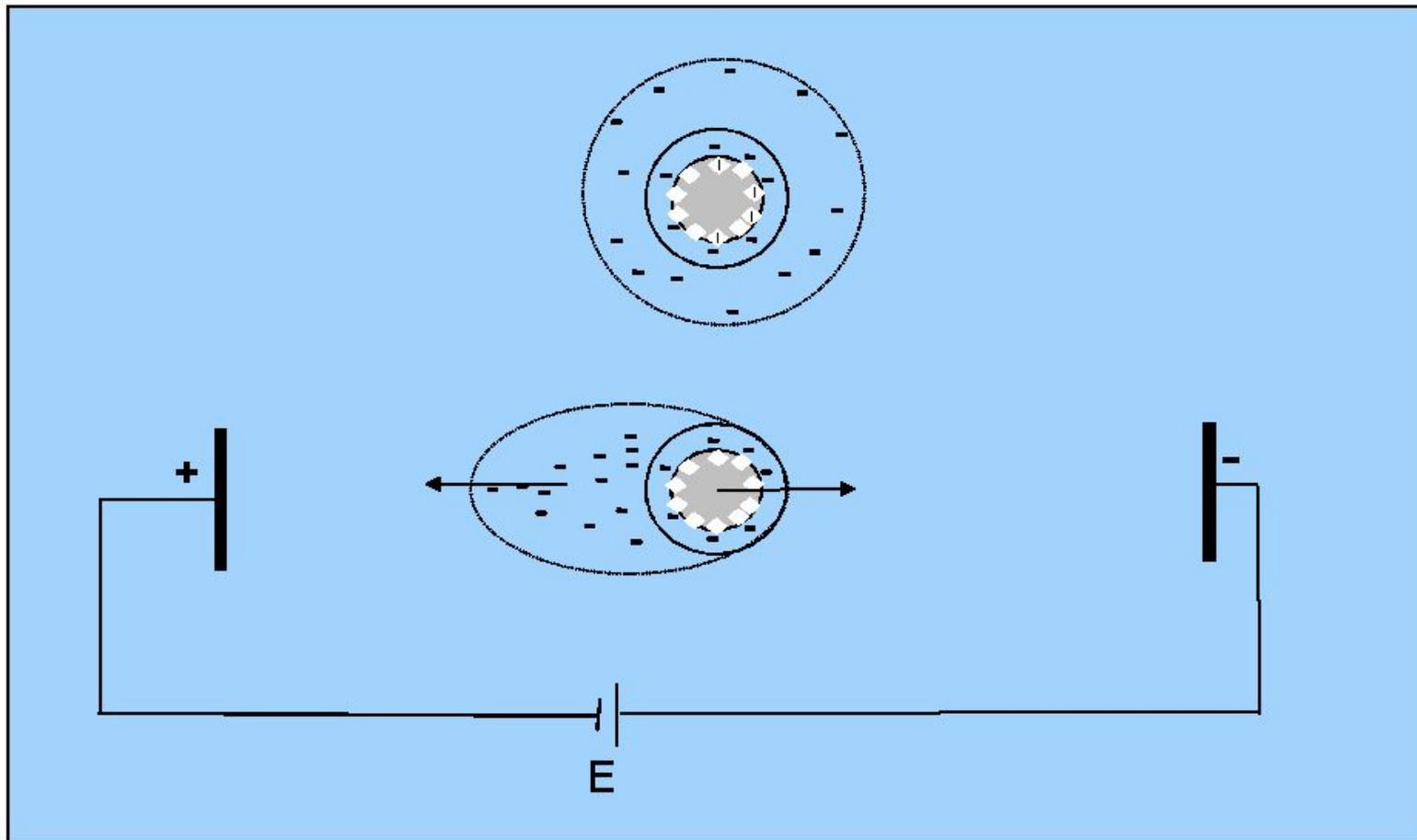


Рис. 24. Распределение потенциала (а) и скорости движения жидкости (б) при электрофорезе.

Электрофорез – движение коллоидных частиц в электрическом поле.

- Уравнение Смолуховского



По уравнению Пуассона объемная плотность заряда определяется изменением потенциала в ДЭС:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (41)$$

Отсюда

$$\rho = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \quad (42)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 - электрическая константа.

Подставим (42) в (40), получим

$$f_i = -\varepsilon \varepsilon_0 H \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx \quad (43)$$

Сила вязкого сопротивления среды по уравнению Ньютона равна произведению вязкости на приращение градиента скорости:

$$f_i = \eta \left[\left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dv}{dx} \right)_x \right] = -\eta \left(\frac{d^2 v}{dx^2} \right) dx \quad (44)$$

Подставляя (43) и (44) в (39), получаем дифференциальное уравнение

$$\varepsilon \varepsilon_0 H \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \eta \frac{d^2 v}{dx^2} \quad (45)$$

В результате интегрирования при граничных условиях

$$\begin{cases} x = \Delta; \varphi = \xi; v = v_0 \\ x = \infty; \varphi = 0; v = 0; dv/dx = 0 \\ d\varphi/dx = 0 \end{cases}$$

И постоянных ε , H , η , получаем отсюда:

$$\varepsilon \varepsilon_0 H \xi = \eta v_0 \quad (46)$$

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \quad (47)$$

Уравнение для ξ -потенциала (47), выведено по скорости электрофореза, где η - вязкость; v_0 - линейная скорость движения золя, максимальная на границе скольжения; H - напряженность электрического поля; ε - диэлектрическая постоянная среды.

При электроосмосе максимальная скорость движения жидкости v_0 будет в объеме раствора, а минимальная на границе скольжения. Распределение скорости при электроосмосе представлено на рис. 25.

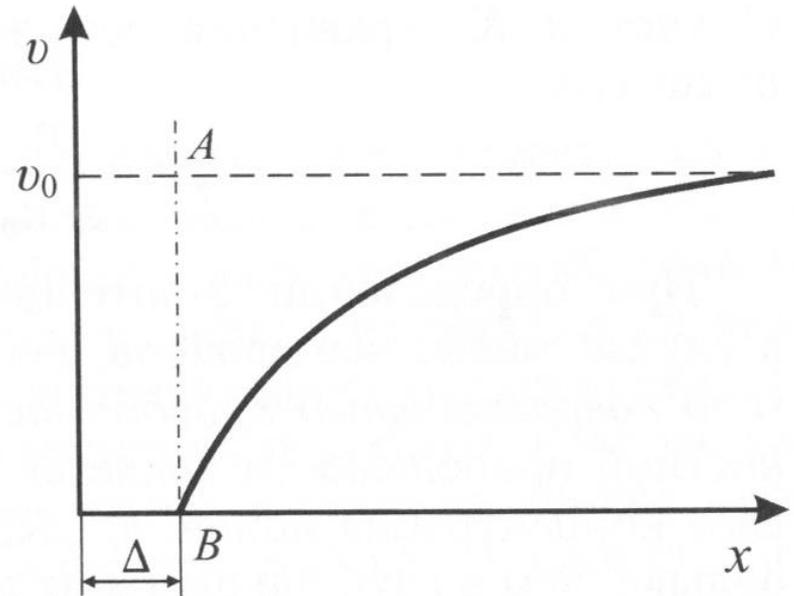
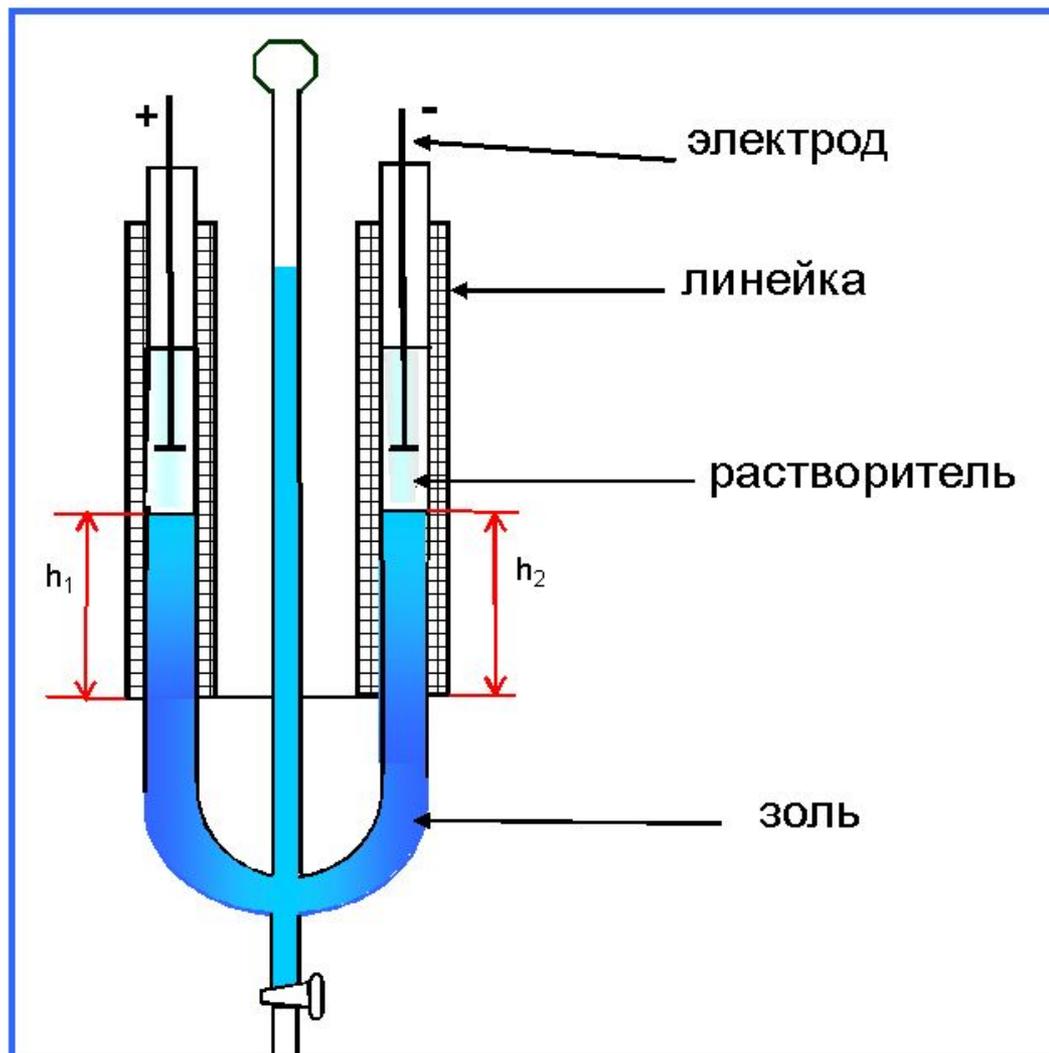


Рис. 25. Распределение скорости движения жидкости при электроосмосе

Прибор для измерения скорости электрофореза



Вывод уравнения для ξ -потенциала в целом будет аналогичен выводу в случае электрофореза, только при интегрировании уравнения (45) меняются пределы ($x = \Delta$; $v = 0$; $x = \infty$; $v = v_0$), а в уравнении (44) знак "-" на "+", так как скорость движения слоев возрастает с расстоянием x .

Конечное уравнение получается полностью аналогичным уравнению (47). При изучении явления электроосмоса пользуются объемной скоростью. Перейдем в уравнении (47) от линейной к объемной скорости: $v_0^V = v_0^S$, где v_0^V - объемная скорость, S - площадь капилляров диафрагмы.

Напряженность поля H можно выразить как

$$H = \frac{E}{L} = \frac{I \cdot R}{L} = \frac{I \cdot \rho \cdot L}{S \cdot L} = \frac{I}{S \cdot \chi}$$

где L - длина жидкого проводника; ρ - удельное сопротивление; χ - удельная электропроводность; I - сила тока; E - приложенное напряжение.

$$\xi = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{v_0^V \cdot \chi}{I} \quad (48)$$

Уравнение для ξ -потенциала (48) выведено по скорости электроосмоса, где: v_0^V - объемная скорость движения при электроосмосе.

Используя уравнения (47) и (48), по скорости электрофореза или по скорости электроосмоса можно определить величину электрокинетического потенциала. При точных расчетах в уравнение (47) вводят коэффициент K , учитывающий электрофоретическое и релаксационное торможение. Для большинства систем $K \approx 2/3$.

С учетом K , уравнение для точного расчета дзета-потенциала имеет вид

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \cdot \frac{2}{3} \quad (49)$$

При определении ξ -потенциала по скорости электроосмоса, в случае малых капилляров, необходимо учитывать так называемую **поверхностную проводимость**. Причиной появления поверхностной проводимости является то, что в двойном электрическом слое концентрация ионов, а, следовательно, и электропроводность больше, чем в глубине раствора вдали от поверхности. Если радиус капилляров велик, по сравнению с толщиной ДЭС, то электропроводность раствора не зависит от радиусов капилляров. Если же капилляры тонкие, то вводится поправка α , учитывающая, наряду с объемной электрической проводимостью χ_v , поверхностную проводимость χ_s .

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_0^v \cdot \chi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} \cdot \alpha \quad (50) \quad \text{где}$$

$$\alpha = \frac{\chi_v + \chi_s}{\chi_v}$$

Если поверхностной проводимостью можно пренебречь, то коэффициент a приближается к 1, а уравнение (50) переходит в уравнение (48).

Электрокинетический потенциал можно определить и для обратных электрокинетических явлений. Зная потенциал течения E_T и приложенное давление P , расчет ξ -потенциала проводится по формуле

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot E_T}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P} \quad (51)$$

где η - вязкость дисперсионной среды; χ - удельная электропроводность дисперсионной среды; E_T - потенциал течения; P - давление.

При потенциале седиментации роль P играет сила тяжести F , которая для шаровой поверхности равна

$$F = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot v \cdot l \quad (52)$$

где r - радиус частиц; ρ - плотность дисперсной фазы; ρ_0 - плотность дисперсионной среды; v - число частиц; l - расстояние между электродами.

Практическое значение электрокинетических явлений

Электрокинетические явления имеют большее теоретическое и практическое значение. Теоретическое значение состоит в том, что их изучение способствует дальнейшему развитию теорий строения ДЭС. *Электрофорез* и *электроосмос* широко применяют на практике для очистки, разделения и обезвоживания медицинских препаратов, пищевых продуктов, химических реактивов. Широко распространен электрофоретический метод нанесения тонких слоев неметаллических покрытий в радиоэлектронике. В производстве резины латекс подвергают электрофорезу для выделения частиц каучука, электрофорезом получают изоляционные пленки из латексов, изготавливают прорезиненные ткани и т. д.

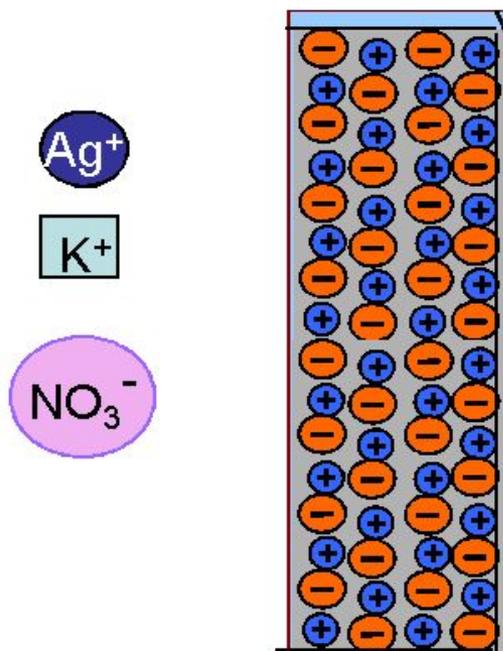
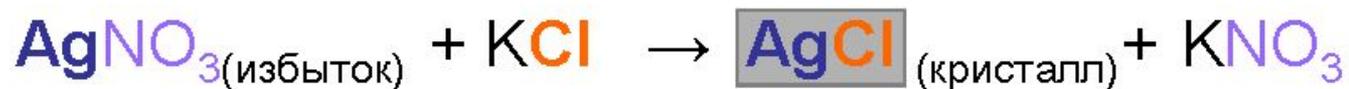
Электроосмос широко применяют для обезвоживания грунта при возведении гидротехнических сооружений (дамб, плотин). Для этого в намытый грунт вводят электроды, что приводит к переносу воды электроосмотическим потоком к катодам. Воду потом удаляют откачиванием. Этот же принцип используют при сушке торфа, дерева, добыче нефти, сушке стен и фундаментов сырых зданий.

Потенциалы осаждения являются причиной грозовых разрядов в атмосфере.

Потенциалы течения – это основа многих биологических процессов. Например, течение крови через капилляры кровеносной системы дает биопотенциал. Потенциалы течения возникают при транспортировке жидкого топлива, в частности, при заполнении больших танкеров, цистерн. При протекании нефти в смеси с водой образуется огромный заряд, приводящий к взрывам.

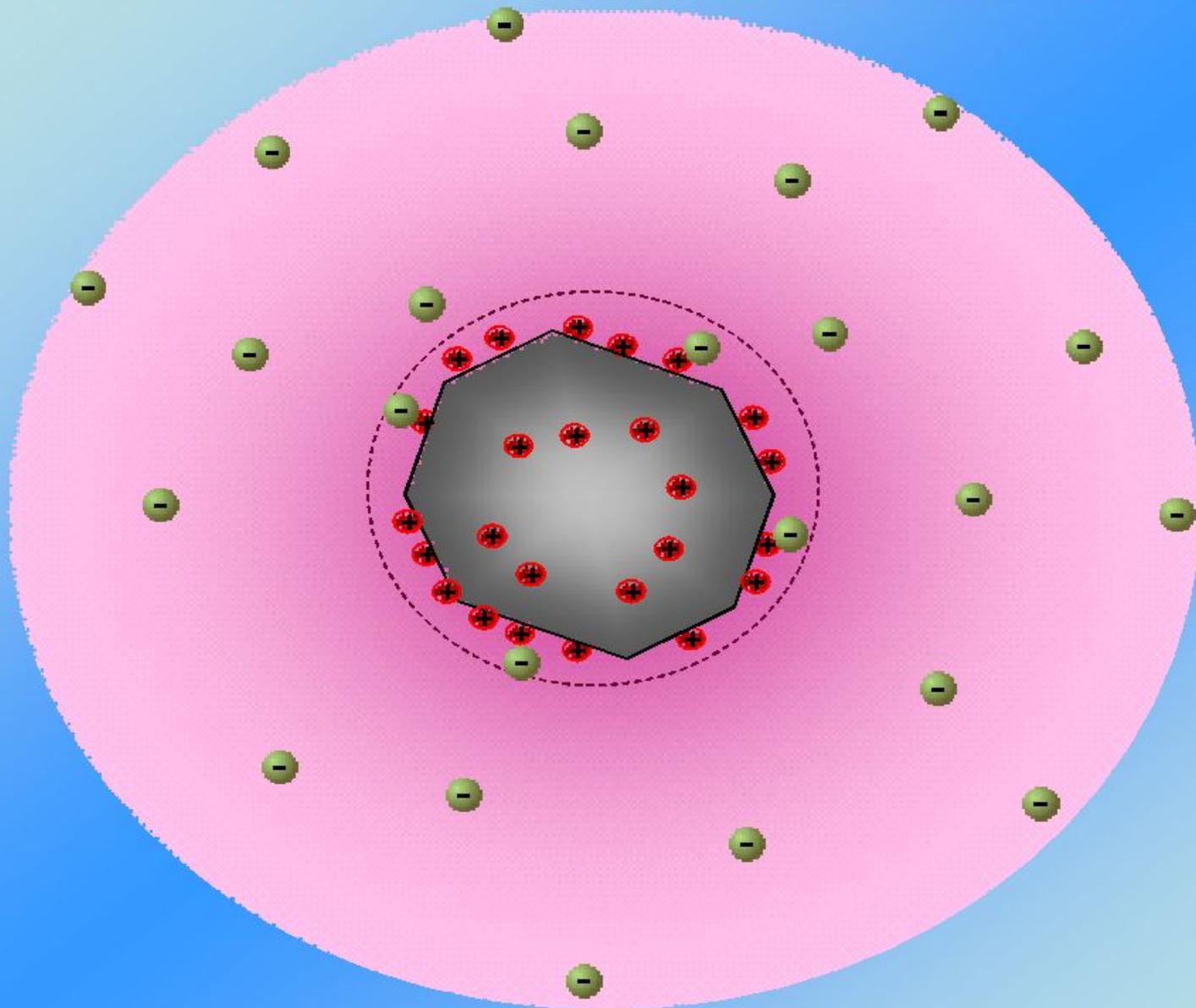
Способы защиты направлены на увеличение электропроводности топлива путем введения ПАВ.

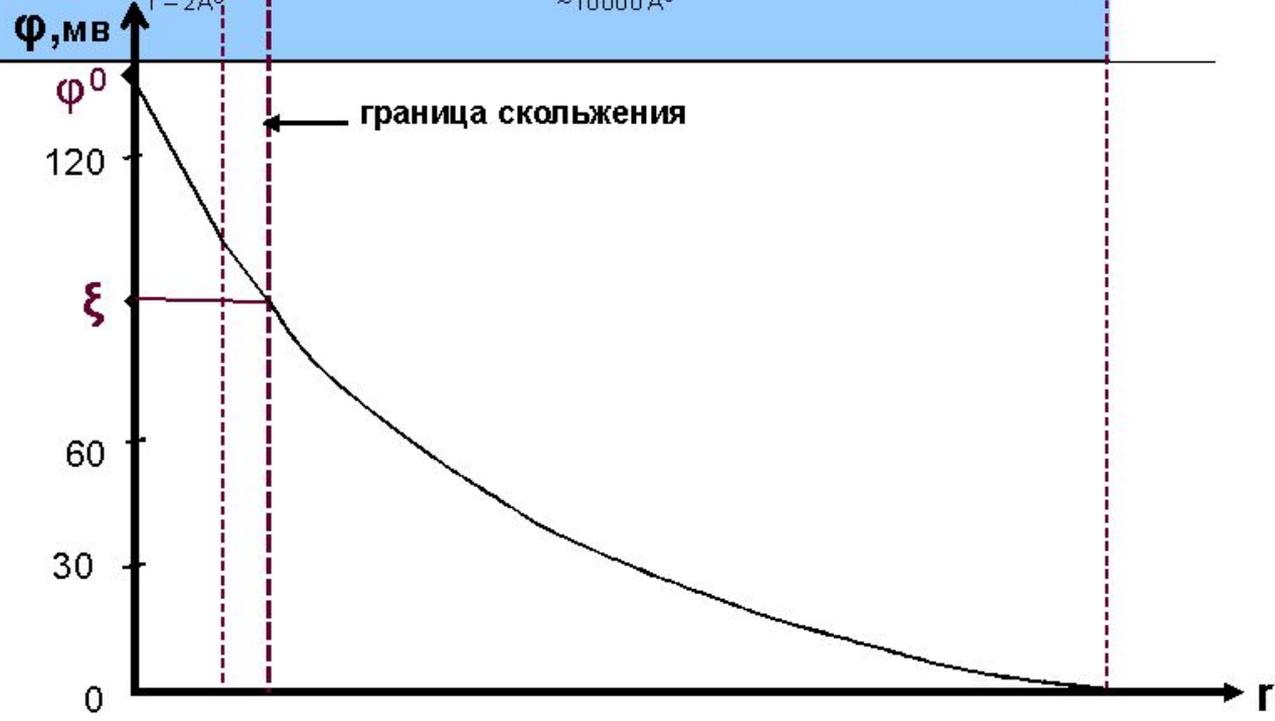
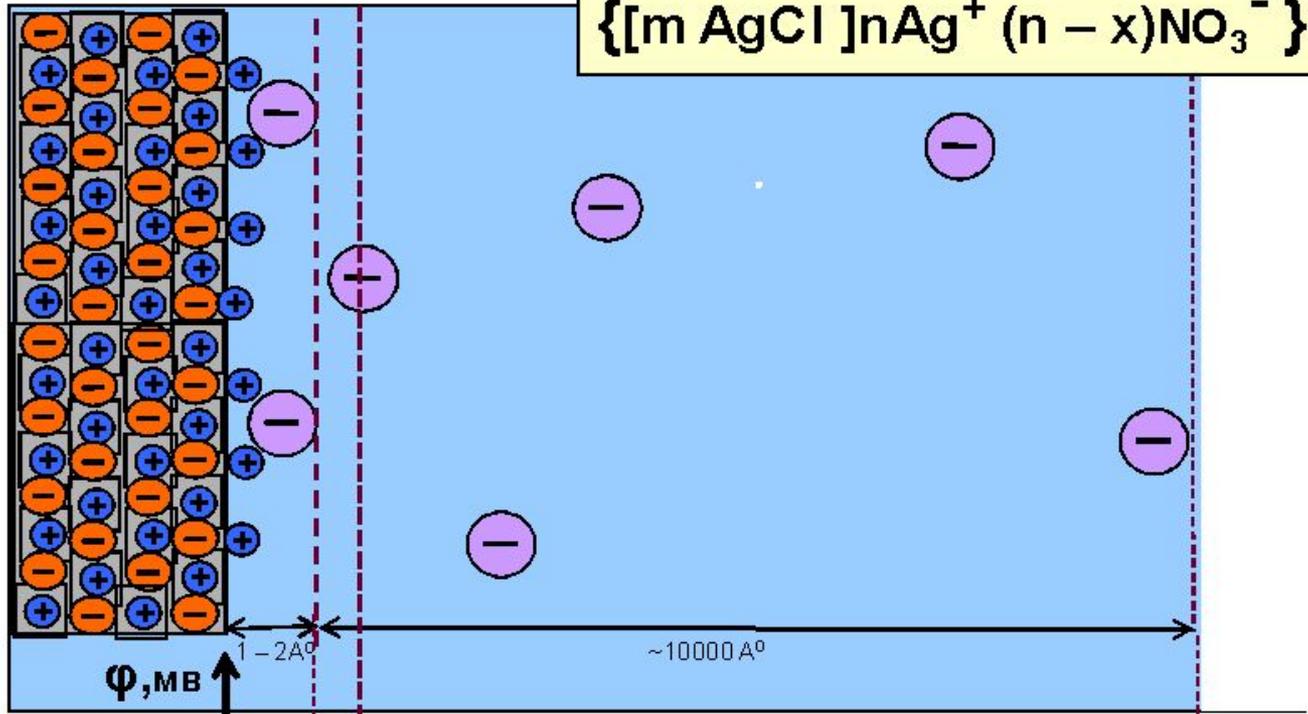
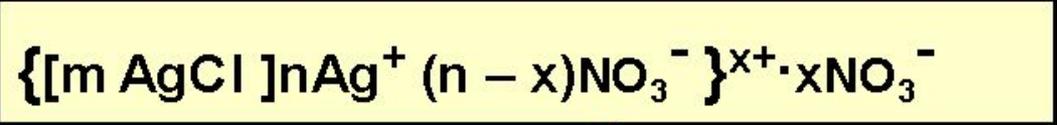
Ионная адсорбция на поверхности кристалла приводит к образованию двойного электрического слоя



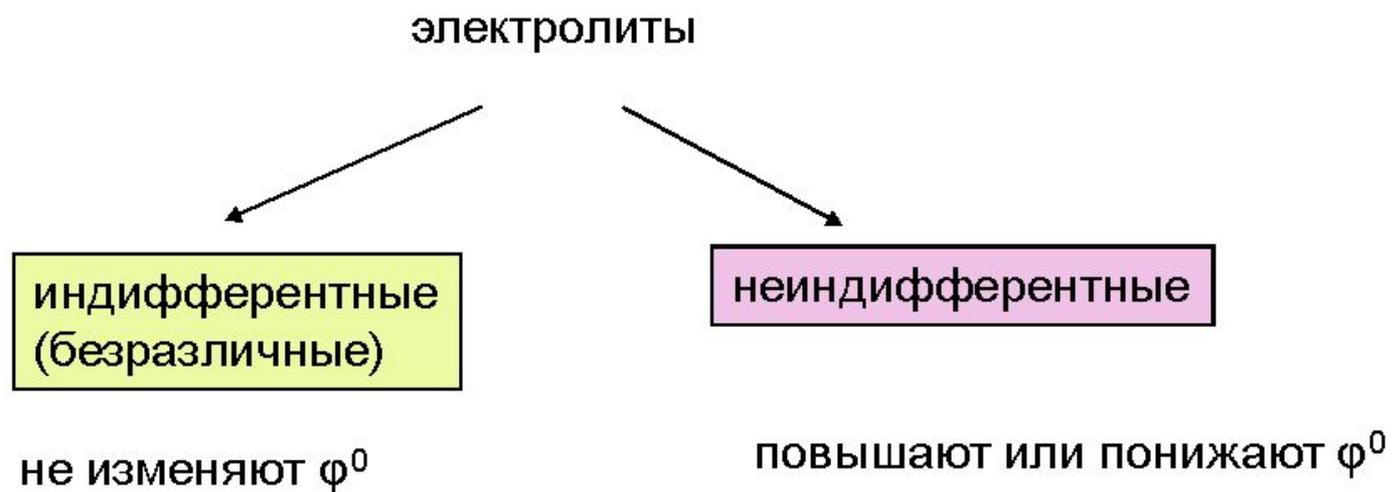
На поверхности кристалла в первую очередь адсорбируются из раствора те ионы, которые уже имеются в решётке кристалла или изоморфные им. (Правило Панета – Фаянса)

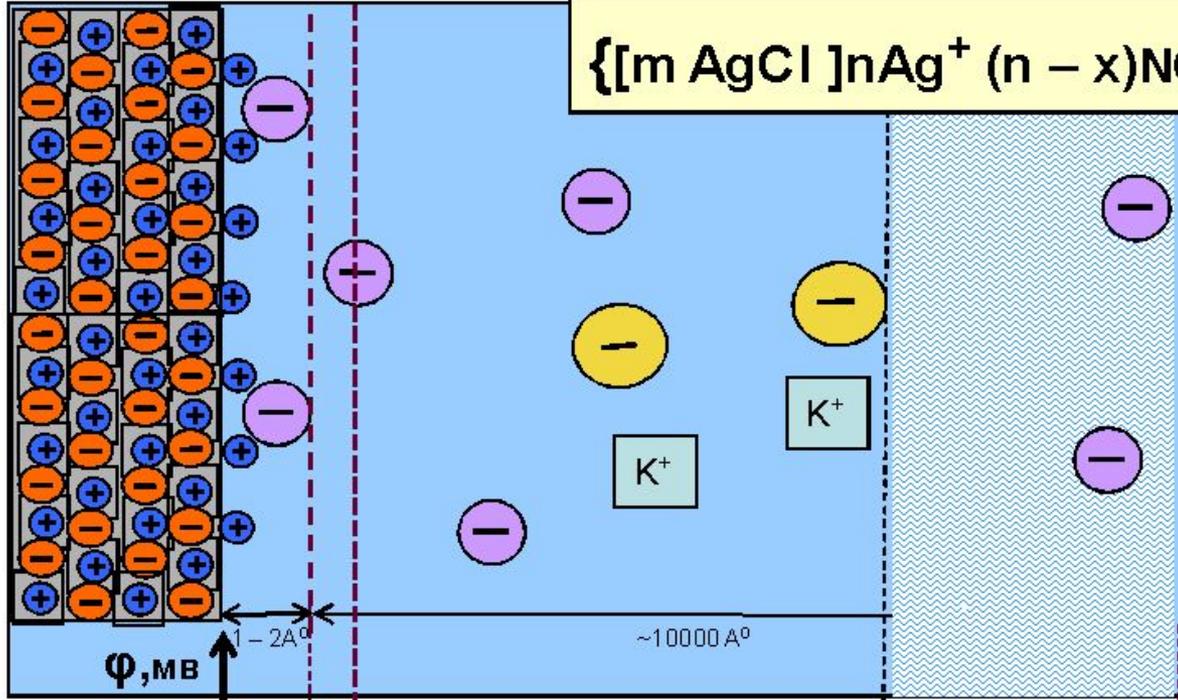
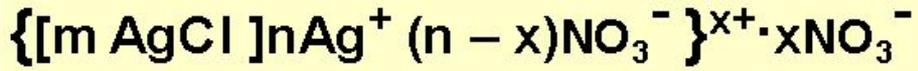
- Мицелла золя с положительными коллоидными частицами



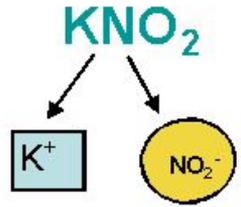


Влияние электролитов на двойной электрический слой.

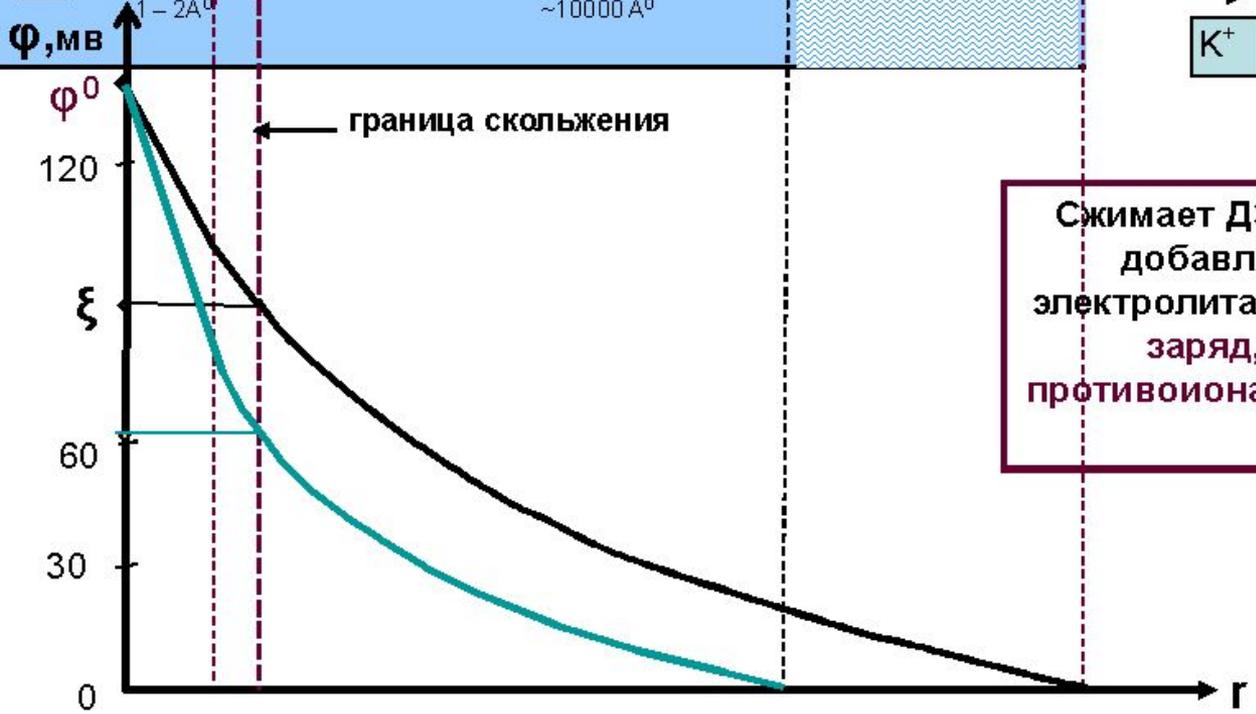


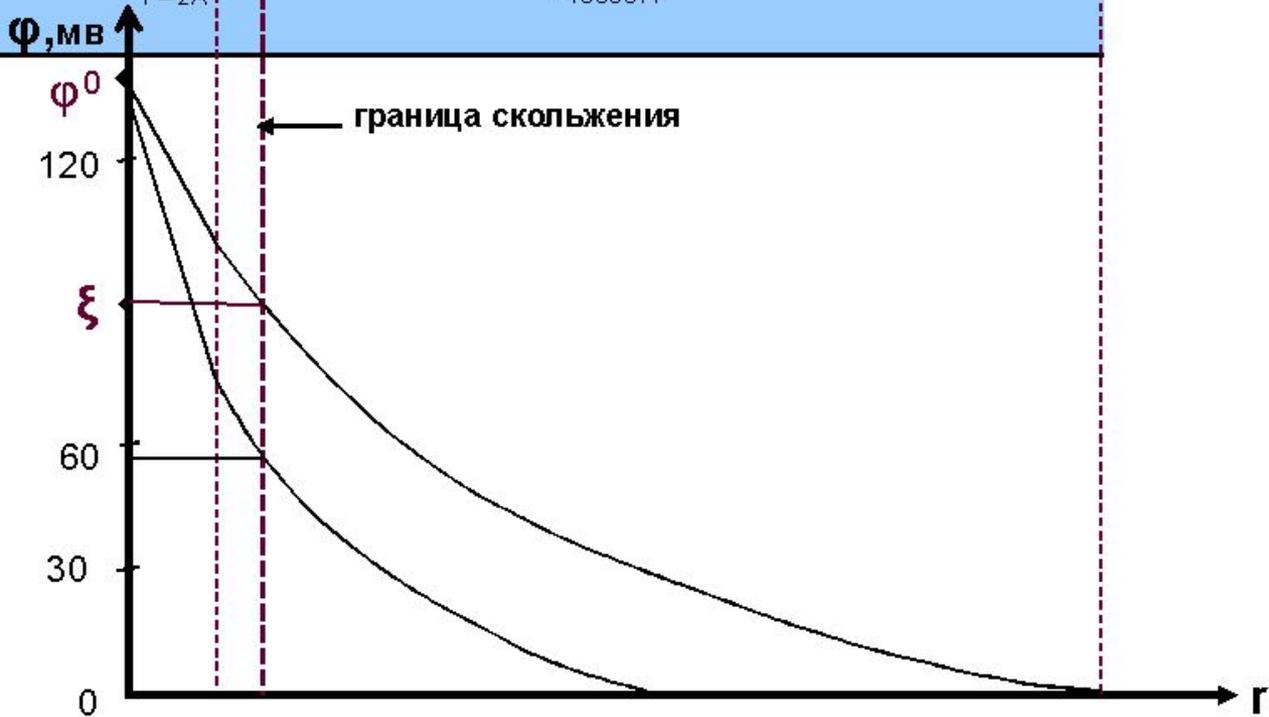
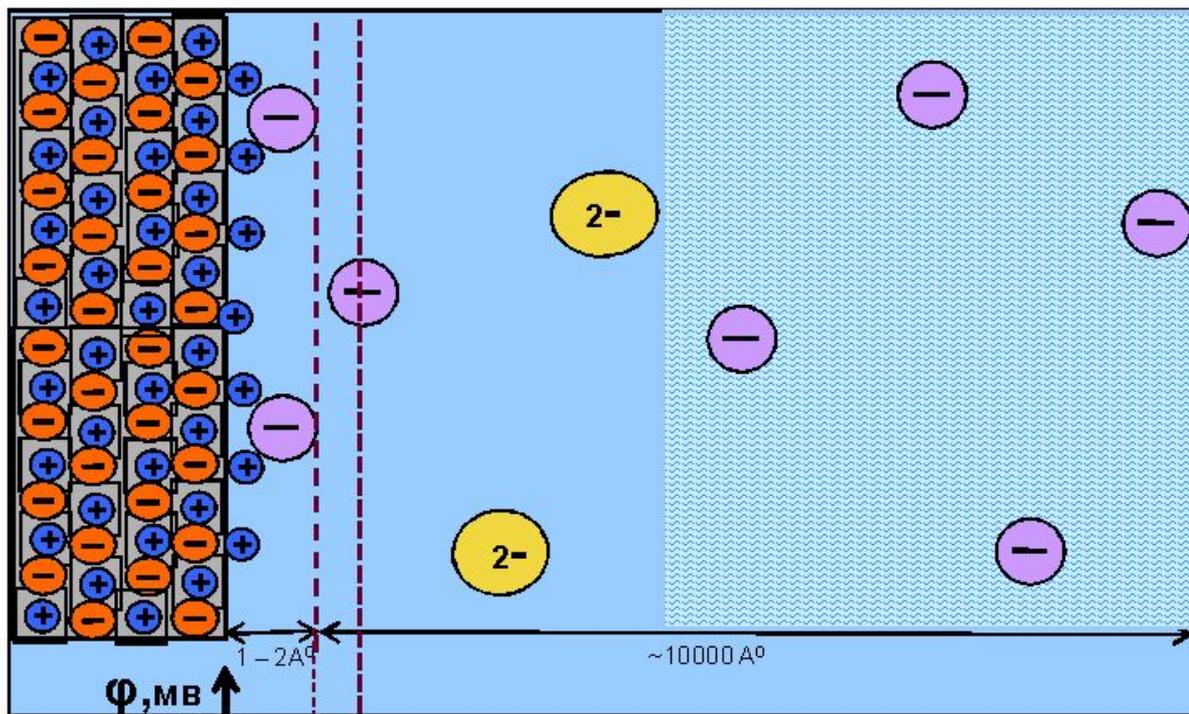


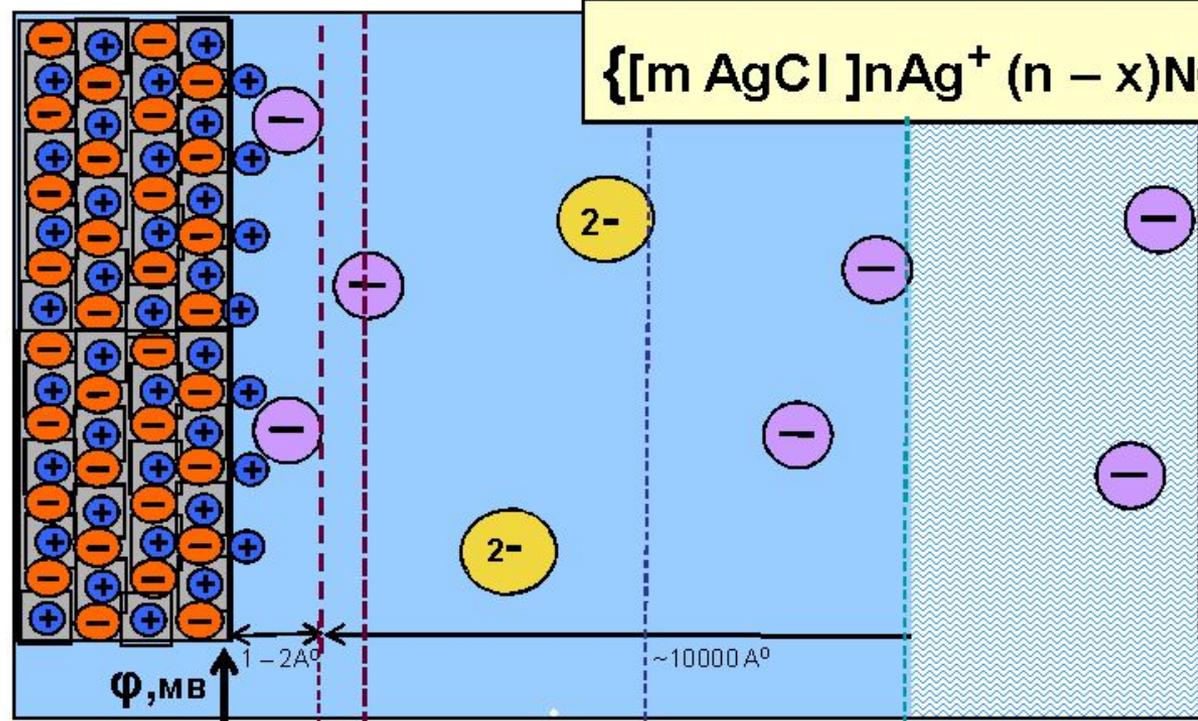
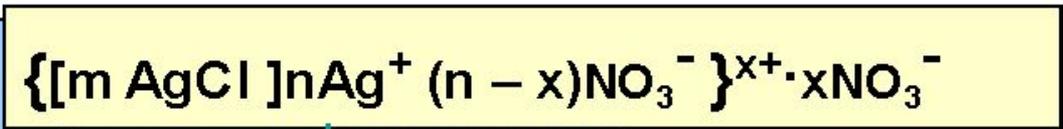
Добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС



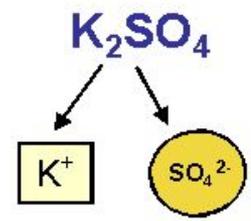
Сжимает ДЭС тот ион добавляемого электролита, у которого заряд, как у противоположно заряженного иона мицеллы ;



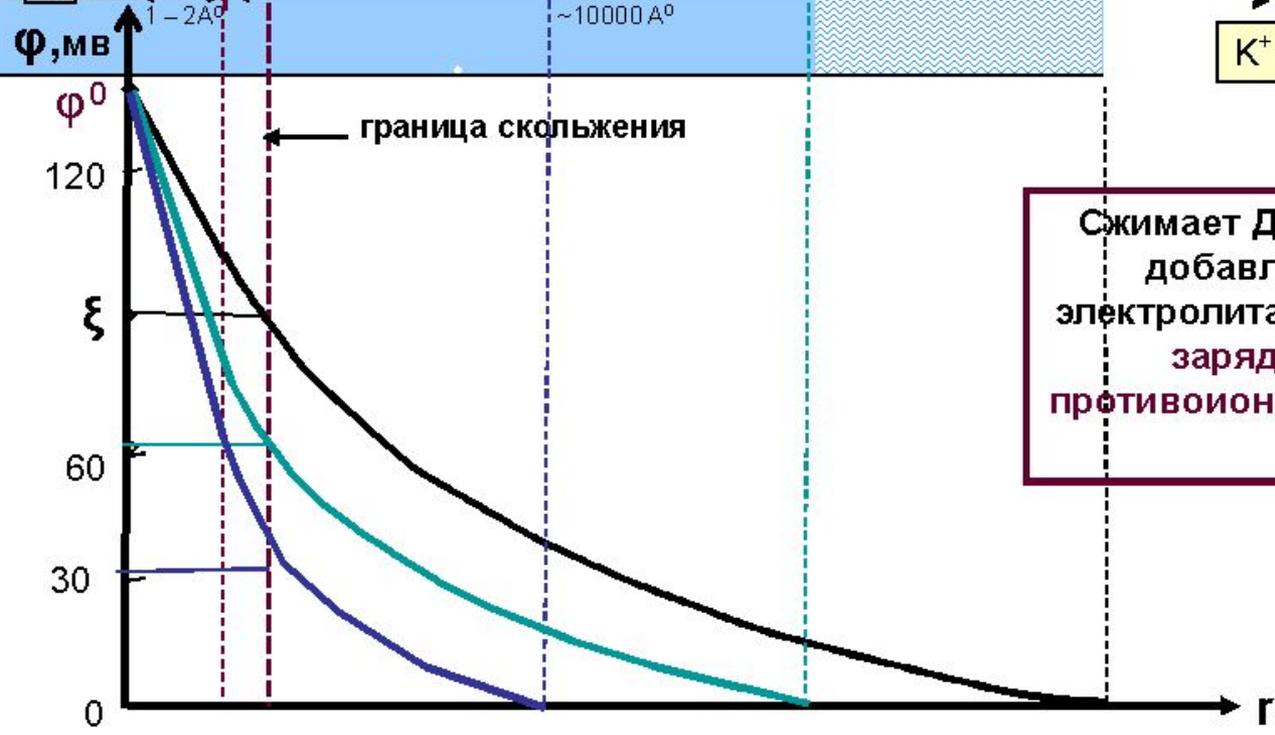




Добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС



Сжимает ДЭС тот ион добавляемого электролита, у которого заряд, как у противоиона мицеллы ;

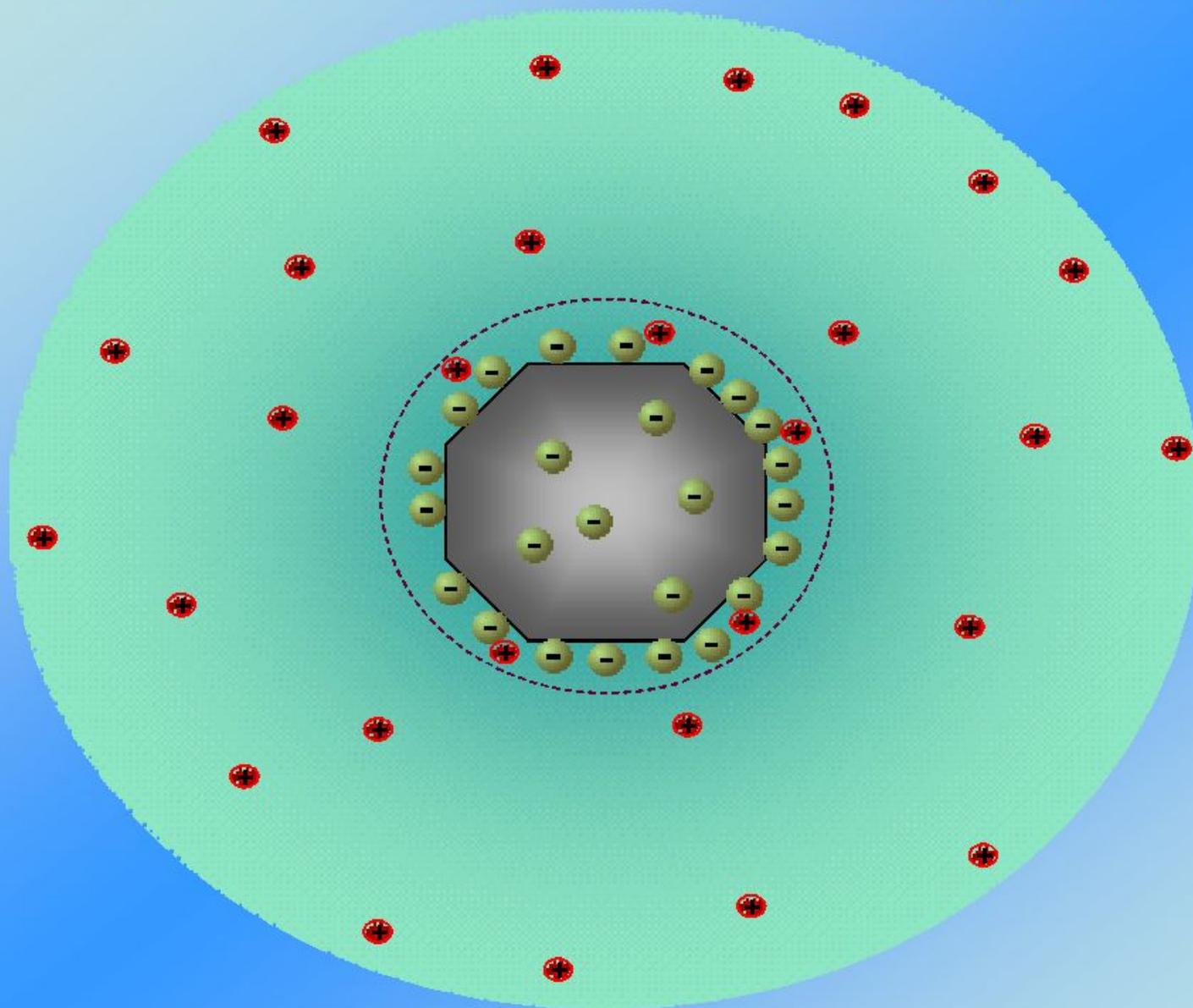


Влияние индифферентных электролитов

Электролит сжимает ДЭС мицеллы, причём

1. сжимает слой тот ион электролита, у которого знак как у **противоиона** мицеллы;
2. чем больше заряд иона, тем сильнее он сжимает ДЭС;
3. при добавлении к золю большого количества электролита с **многозарядным противоионом** может произойти **перезарядка** коллоидной частицы.

- Мицелла золя с отрицательными коллоидными частицами

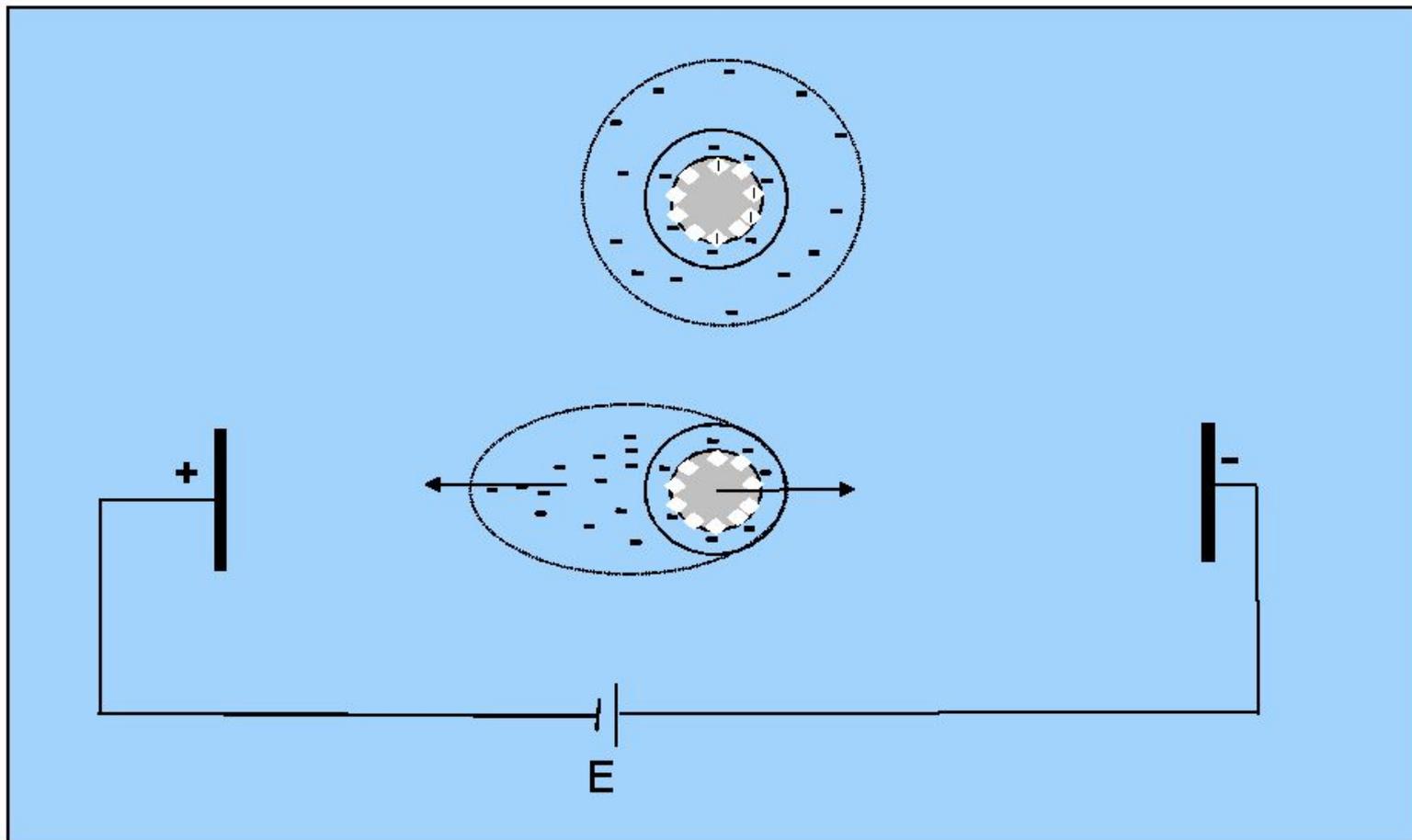


Электрокинетические явления

1. электрофорез,
2. электроосмос,
3. возникновение потенциала течения (эффект Квинке),
4. возникновение потенциала оседания (эффект Дорна).

Электрофорез – движение коллоидных частиц в электрическом поле.

- Уравнение Смолуховского



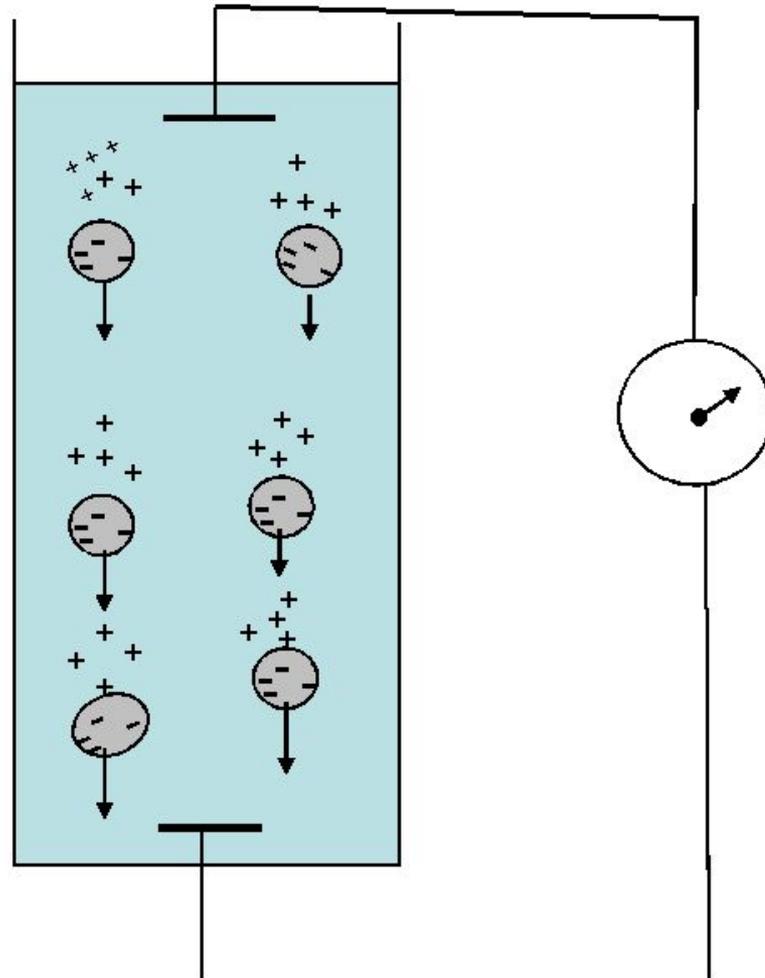
Электроосмос – движение жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.

Причина электроосмоса и электрофореза – двойной электрический слой.

Перемещение жидкости относительно дисперсной фазы, как и в случае электрофореза происходит по границе скольжения.

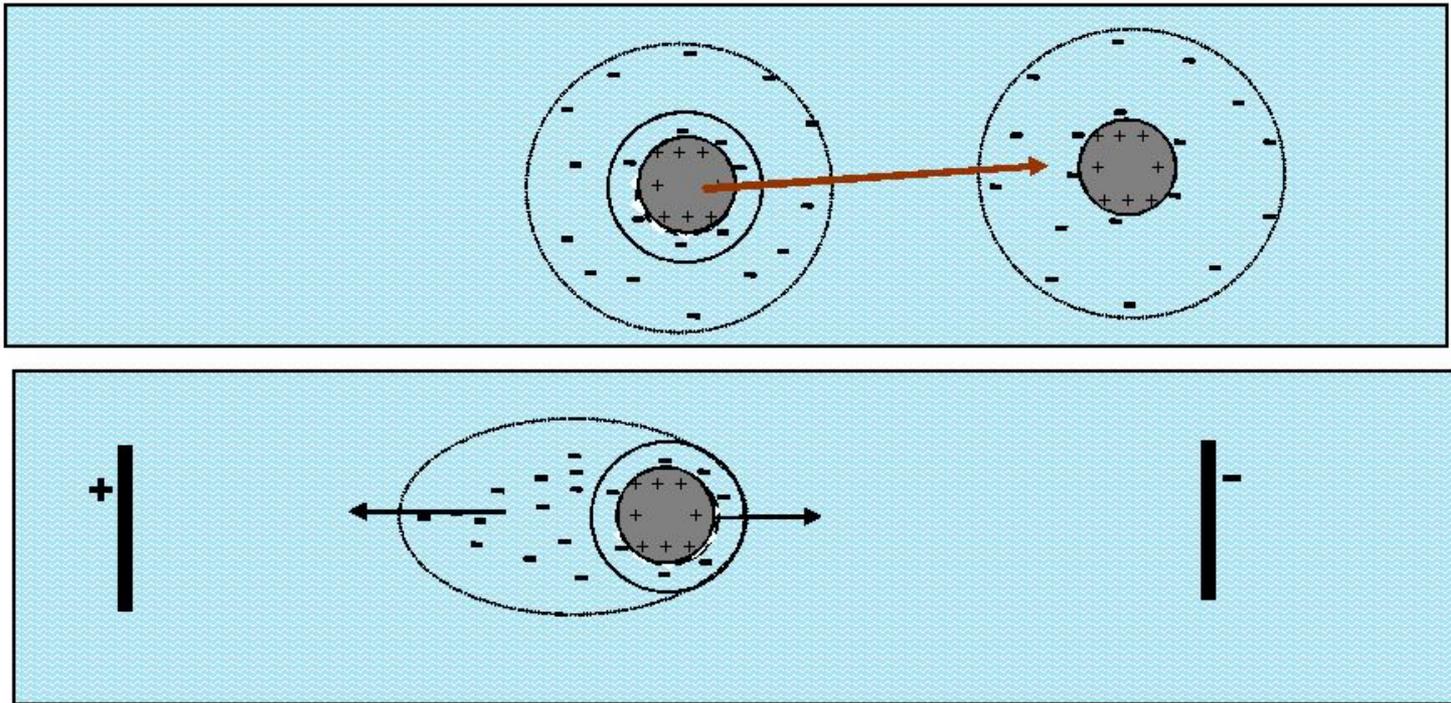
Скорость электроосмоса зависит от силы тока, но не зависит от площади или толщины слоя твёрдой дисперсной фазы.

Эффект Дорна (1978г)



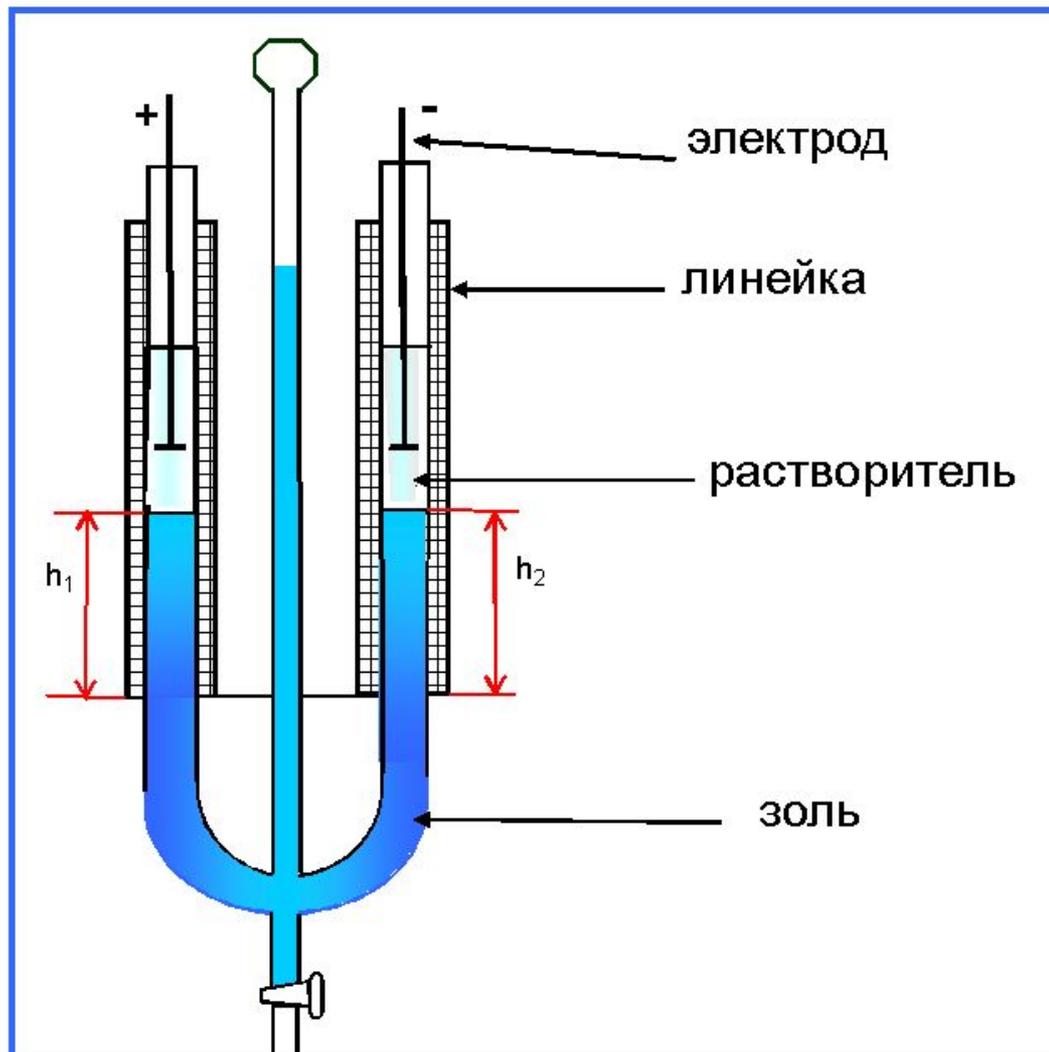
электрофорез

В отсутствии внешнего электрического поля мицелла передвигается как единое целое.
В электрическом поле коллоидная частица и противоионы диффузного слоя движутся в противоположном направлении.



Уравнение Смолуховского

Прибор для измерения скорости электрофореза



Электроосмос – движение жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.

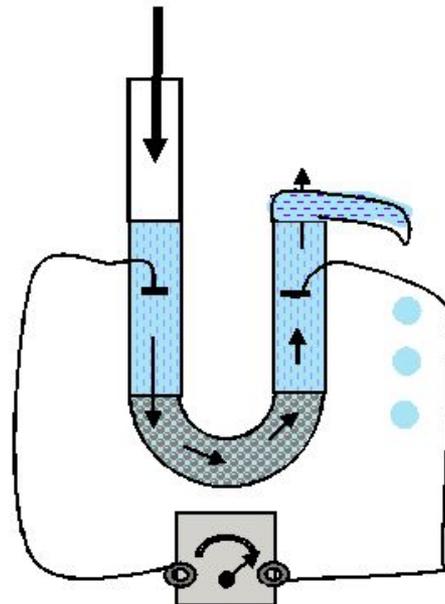
Причина электроосмоса и электрофореза – двойной электрический слой.

Перемещение жидкости относительно дисперсной фазы, как и в случае электрофореза происходит по границе скольжения.

Скорость электроосмоса зависит от силы тока, но не зависит от площади или толщины слоя твёрдой дисперсной фазы.

Эффект Квинке

- При протекании жидкости через пористую диафрагму возникает разность потенциалов между электродами, расположенными по разные стороны перегородки.



Электрофорез – движение коллоидных частиц в электрическом поле.

- Уравнение Смолуховского

