

# Двойной электрический слой на границе раздела твердое тело / раствор электролита

$$\mu_i^{\text{ж}} \neq \mu_i^{\text{т}}$$

В случае переноса заряженных ионов электрохимический потенциал (VII.1)  $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi$ , где  $z_i$  — валентность  $i$  — го компонента ;  $F$  — число Фарадея ;  $\psi$  — электрический потенциал .

Условия равновесия при образовании ДЭС

$$\mu_i^{\text{т}} + z_i F \psi^{\text{т}} = \mu_i^{\text{ж}} + z_i F \psi^{\text{ж}}$$

Обозначив  $\mu_i^{\text{т}} - \mu_i^{\text{ж}} = \Delta\mu_i$ , а  $\psi^{\text{т}} - \psi^{\text{ж}} = \Delta\psi$ , получим выражение для межфазного скачка потенциала :

$$(VII.2) \quad \Delta\psi = - \Delta\mu_i / z_i F .$$

## Механизмы образования ДЭС:

- а) преимущественная адсорбция одного вида ионов из раствора электролита на твердую фазу ;
- б) диссоциация молекул поверхностного слоя твердой фазы с выходом менее прочно связанного вида ионов в раствор .

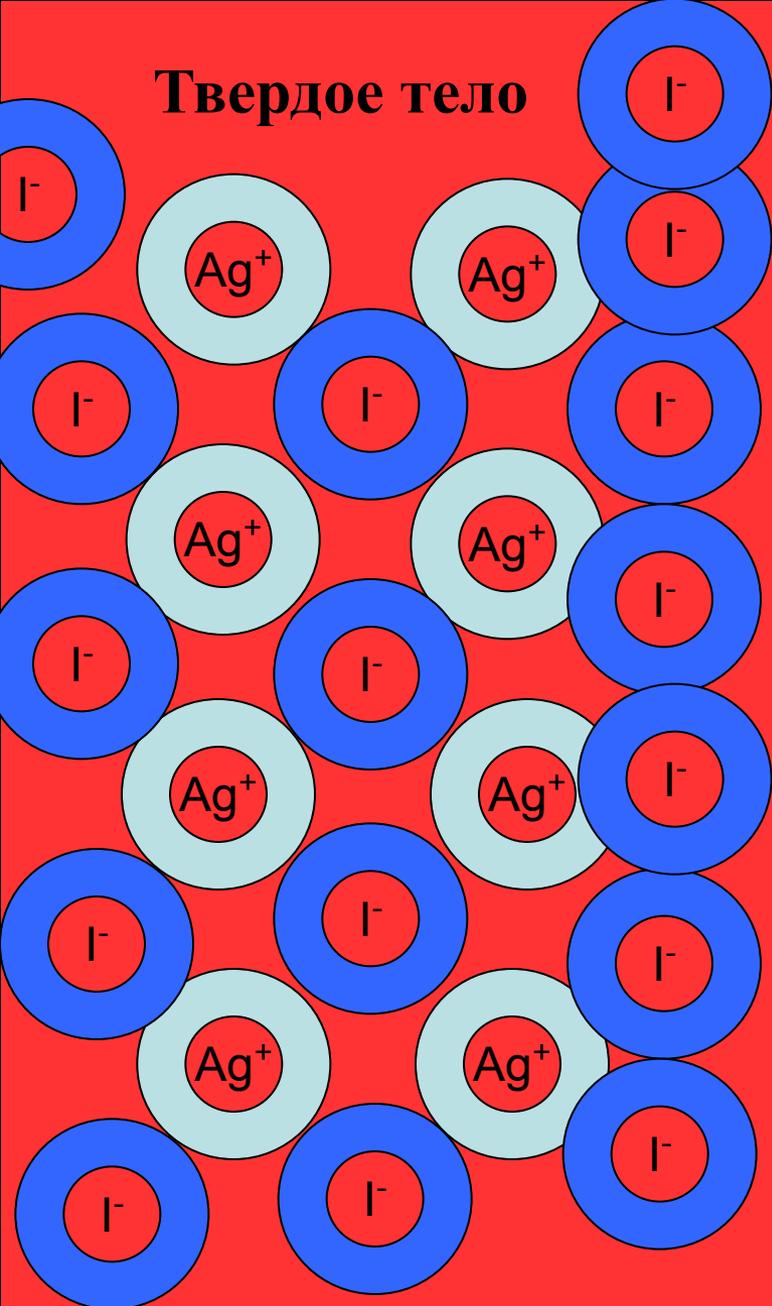


$$\text{Pr}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$$

Если взять  $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-13}$  н., тогда как  $C_{\text{I}^-} = 10^{-3}$  н., то в этом случае твердая фаза AgI будет заряжаться отрицательно, а из раствора к этой твердой фазе будут притягиваться уже положительно заряженные ионы  $\text{K}^+$ .

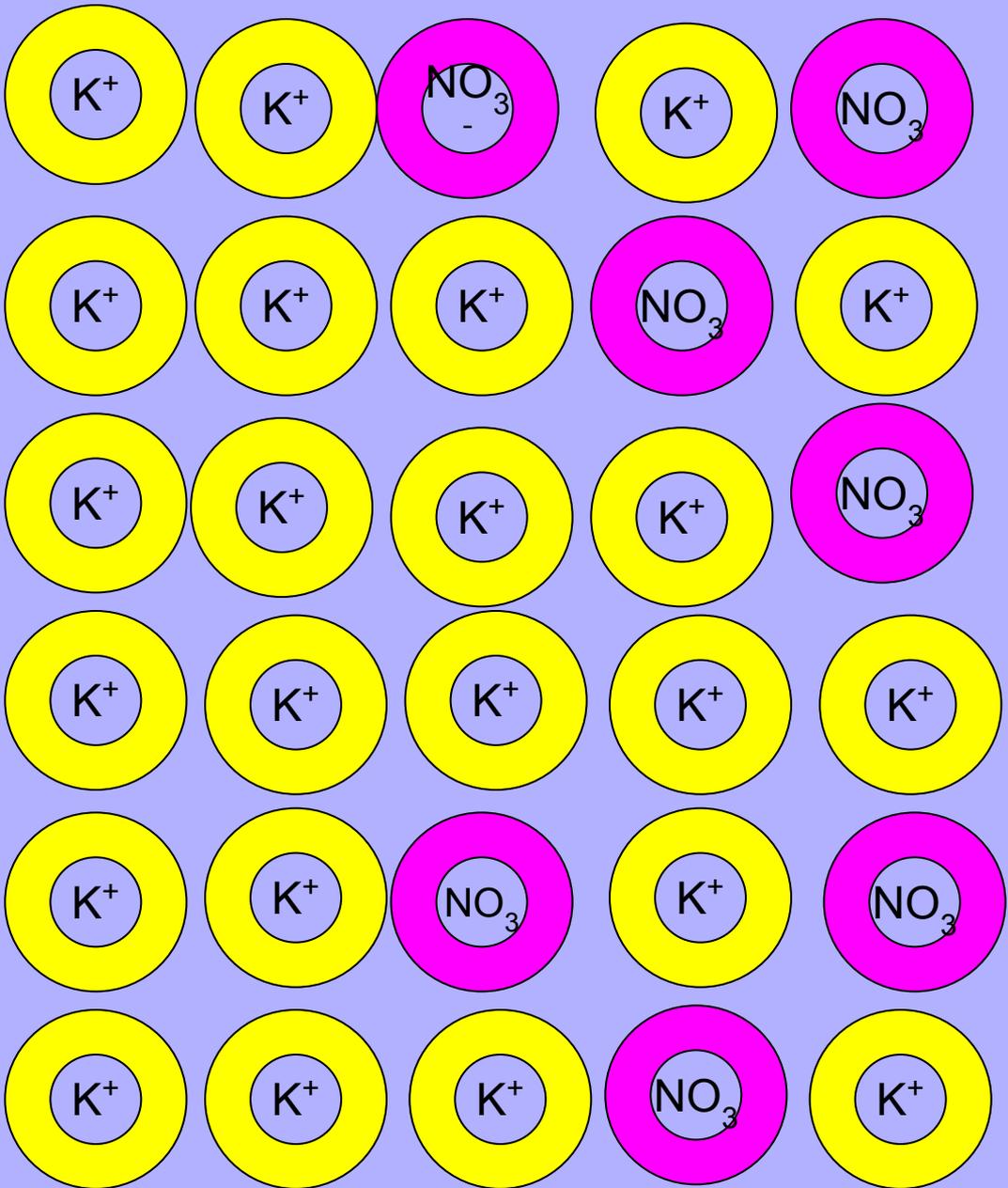
Если поменять концентрации, взяв  $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-3}$  н., а  $C_{\text{I}^-} = 10^{-13}$  н., то в этом случае твердая фаза AgI будет заряжаться положительно.

**Твердое тело**



**Внутренняя обкладка**

**Раствор электролита**

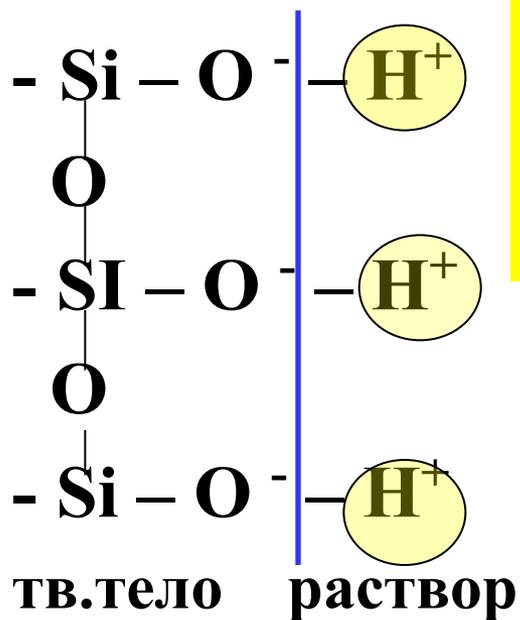


**Внешняя обкладка**

# Правило Панета — Фаянса

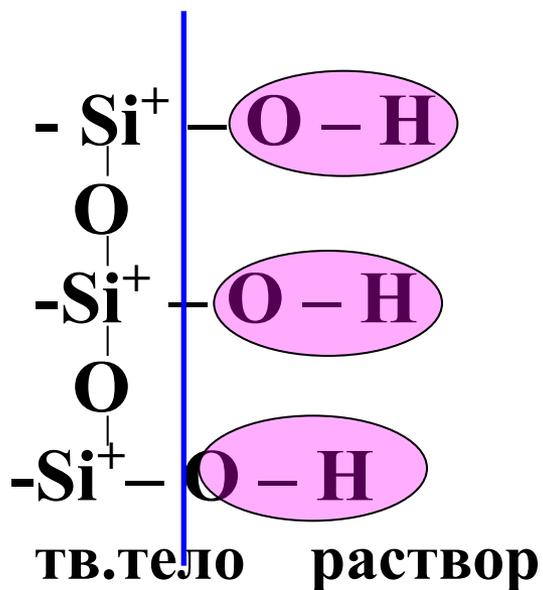
В достраивании кристаллической решетки внутренней обкладки ДЭС могут принимать участие только те ионы, которые способны образовать с ионами твердой фазы нерастворимые соединения, или ионы изоморфные им.

В нашем случае это ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ , а также изоморфные иодид-иону ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Такие ионы называются **потенциал-определяющими (ПОИ)**, в отличие от ионов, составляющих внешнюю обкладку, которые называются **индифферентными** (в нашем случае это ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ).



А теперь рассмотрим силикатную поверхность, которая является амфотерной.

В первом случае ионы  $\text{H}^+$  уходят в раствор, а поверхность стекла заряжается отрицательно.



Во втором случае в раствор уходят ионы  $\text{OH}^-$ , а поверхность стекла заряжается положительно.

Воспользовавшись уже знакомым уравнением :

$$(B.1) \quad dG = -S*dT + V*dP + \sigma*ds + \sum_i \mu_i*dn_i + \varphi*dq$$

выведем термодинамическое соотношение, связывающее поверхностную и электрическую энергии.

При постоянных  $T, P, n_i$  уравнение (B.1) превращается в:

$$(VII.3) \quad dG = \sigma ds + \psi dq$$

Полный дифференциал энергии Гиббса в этом случае :

$$(VII.4) \quad dG = \sigma ds + s d\sigma + \psi dq + q d\psi ;$$

Вычитая (VII.3) из (VII.4) получим :

$$s d\sigma = -q d\psi ; \text{ откуда :}$$

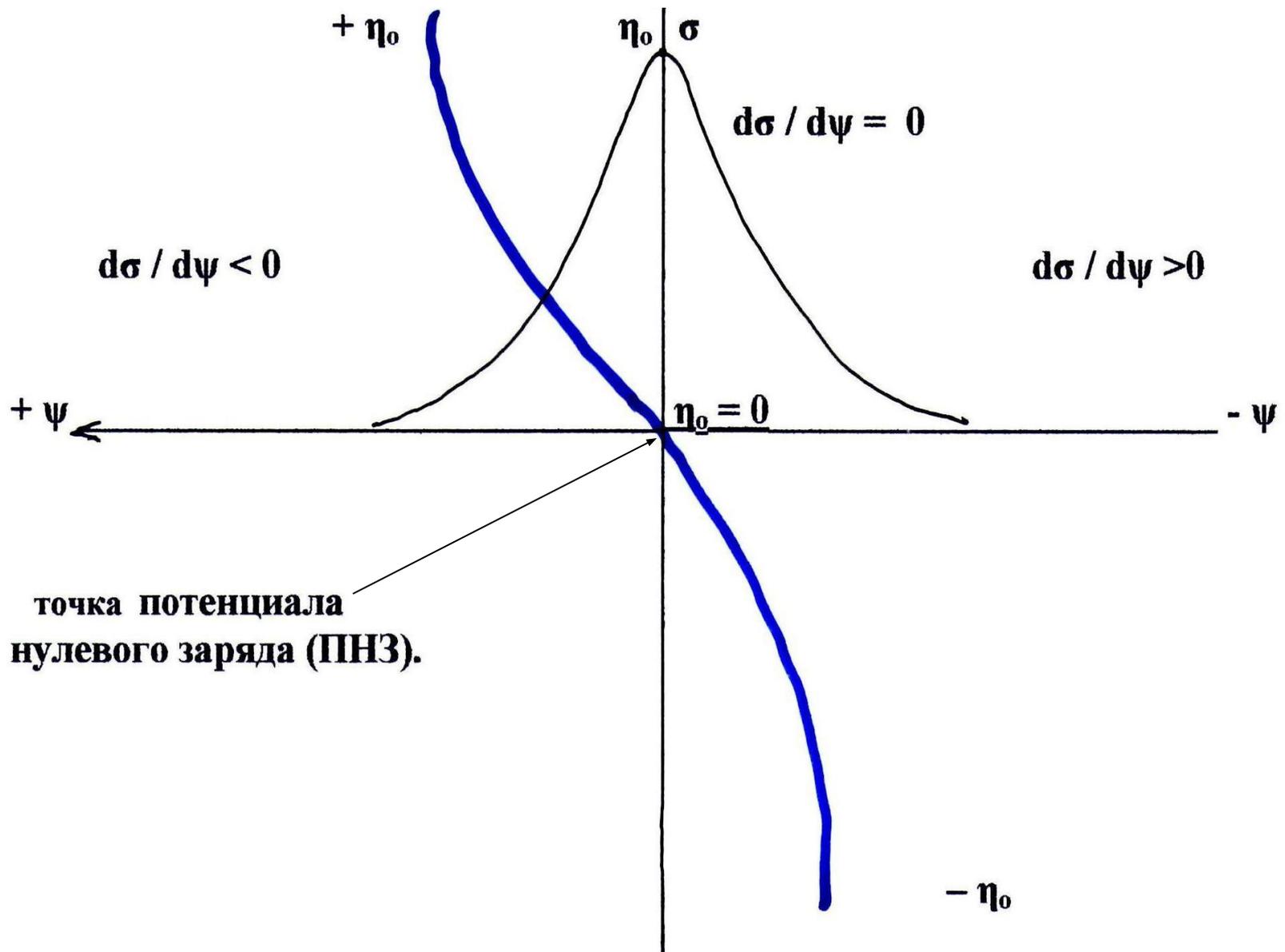
$$(VII.5) \quad d\sigma / d\psi = -q / s .$$

Обозначив величину  $q / s$ , представляющую собой **плотность поверхностного заряда**, т.е. заряд  $1 \text{ см}^2$

поверхности, как  $\eta_0$ , мы получим **уравнение Липпмана**:

$$(VII.6) \quad d\sigma / d\psi = -\eta_0$$

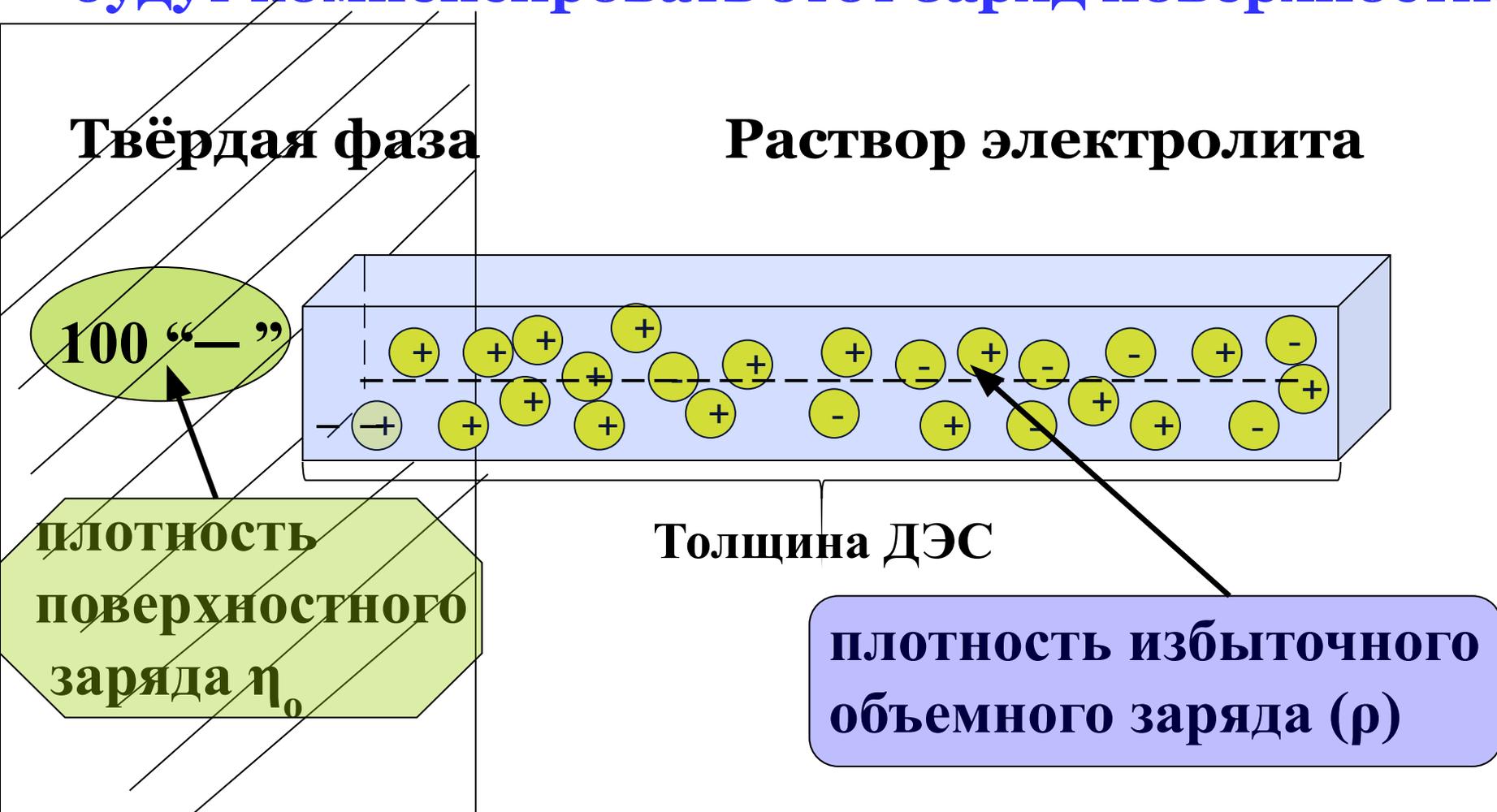
# Электрокапиллярная кривая



Основной задачей всех теорий строения ДЭС является создание математического уравнения, связывающего плотность поверхностного заряда  $\eta_0$  с падением потенциала  $\Delta\psi$ . Для начала отметим то общее, что существует во всех теориях строения ДЭС.

Во всех теориях строения ДЭС действует принцип электронейтральности системы, т. е. заряд  $1 \text{ см}^2$  поверхности твердой фазы  $\eta_0$  компенсируется объемным зарядом столбика жидкости поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$  и длиной, равной толщине всего ДЭС ( т.е. расстоянием, взятым по нормали к поверхности раздела, до того места в глубине раствора, где число положительных и отрицательных зарядов в единице объема станет одинаковым, а значит разность потенциалов  $\Delta\psi$  будет равна нулю)

Пусть на  $1\text{см}^2$  твердой фазы находятся 100 (-)  
Тогда в столбике раствора сечением тоже  $1\text{см}^2$   
должны находиться 100 лишних (+), которые  
будут компенсировать этот заряд поверхности.



Поэтому во всех последующих рассуждениях мы будем рассматривать модель плоского ДЭС, считая что радиус кривизны поверхности существенно больше толщины двойного слоя.

Кроме того будем считать , что :

а) отрицательный заряд распределен равномерно по всей поверхности твердого тела ,

б) из свойств растворителя на ДЭС влияет только его диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  , и наконец ,

в) падение потенциала  $\psi$  будем рассматривать только как функцию расстояния  $x$ , взятого по нормали к поверхности

В качестве твердой фазы выберем отрицательно заряженные частицы AgI.

## Теория Гельмгольца (1879 г.)

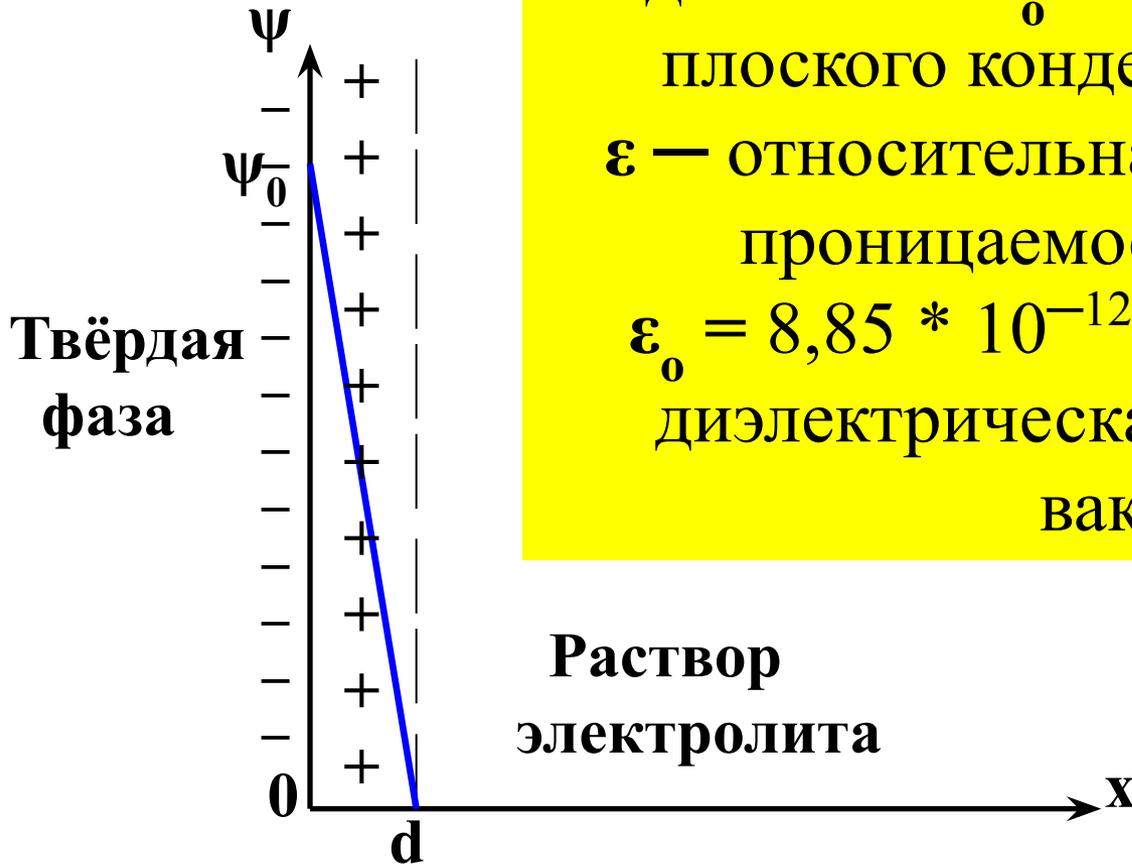
$$(VII.7) \quad \eta_0 = (\epsilon\epsilon_0 / d) * \psi_0,$$

где :  $C_k = \epsilon\epsilon_0 / d$  — емкость  
плоского конденсатора (  $\Phi/m^2$  ) ;

$\epsilon$  — относительная диэлектрическая  
проницаемость жидкости и

$\epsilon_0 = 8,85 * 10^{-12} \Phi/m$  — абсолютная  
диэлектрическая проницаемость

вакуума.

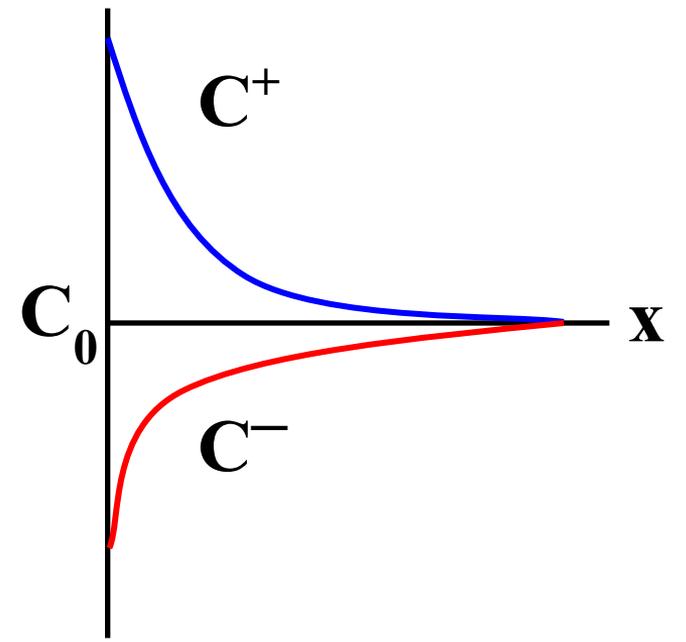
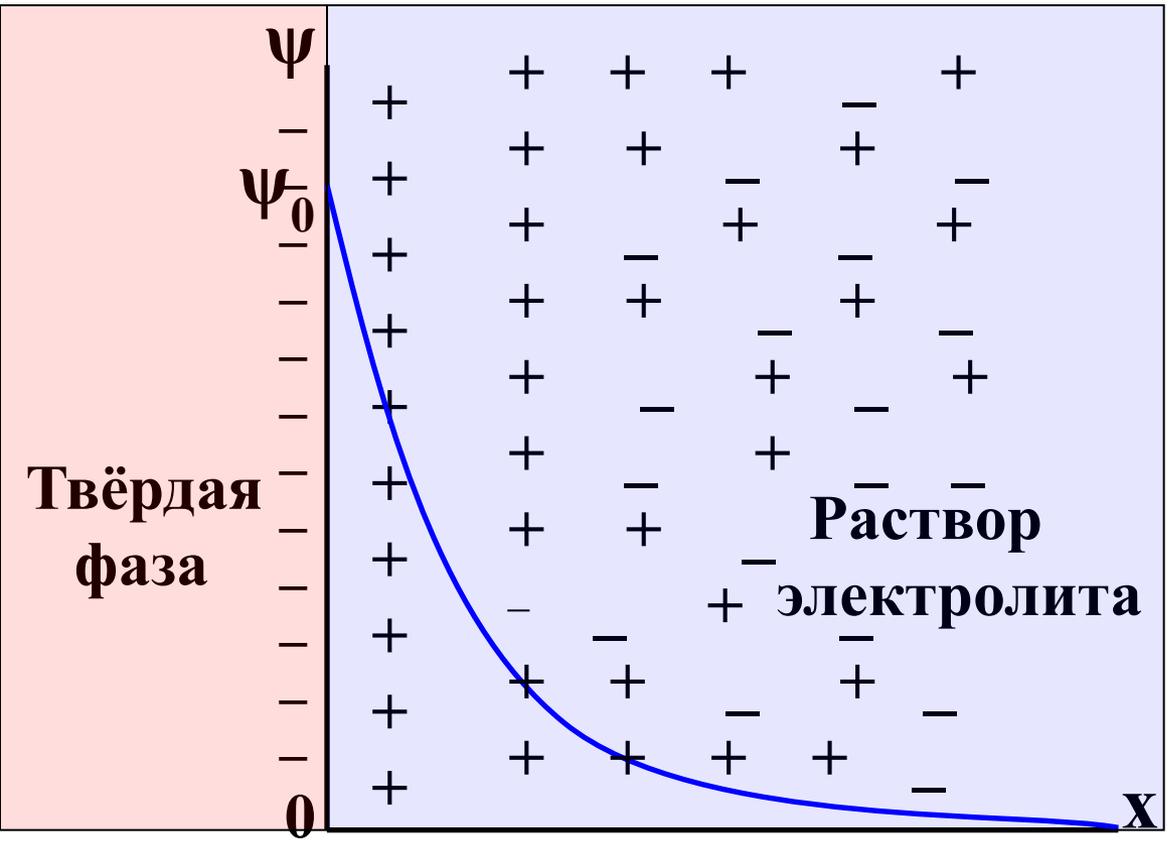


$$\begin{aligned} (x = 0 ; & \quad (x = d ; \\ \psi = \psi_0) & \quad \psi = 0) \end{aligned}$$

Учитывая, что теория Гельмгольца создавалась за 5 лет до опубликования теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, понятно что в первой теории строения ДЭС никак не учтены ни сам факт существования ионов, ни их диффузное распределение в растворе.

Зато следующая теория учла это в полной мере, используя **уравнение Больцмана** для описания теплового движения (диффузии) ионов, находящихся в растворе возле поверхности твёрдого тела, и **уравнение Пуассона** связывающее величину плотности избыточного объемного заряда ( $\rho$ ), которая зависит от концентрации всех видов ионов в растворе, с потенциалом  $\psi$ .

# Теория Гуи - Чэпмена (1910-1913 г.)



(  $x = 0$   
 $\Psi = \Psi_0$  )

(  $x = \infty$   
 $\Psi = 0$  )

# Основное уравнение теории Гуи – Чэпмена

$$(VII.8) \quad \eta_0 = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT C_0} * [\exp(zF\psi_0 / 2RT) - \exp(-zF\psi_0 / 2RT)],$$

а с учетом того, что

$[\exp(zF\psi_0 / 2RT) - \exp(-zF\psi_0 / 2RT)] / 2 = \text{sh}(zF\psi_0 / 2RT)$  — функция, называемая **синусом гиперболическим** аргумента  $(zF\psi_0 / 2RT)$ , получим окончательное выражение :

$$(VII.9) \quad \eta_0 = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RT C_0} * \text{sh}(zF\psi_0 / 2RT)$$

## Недостатки теории Гуи - Чэпмена

- а)** она не объясняет явления перезарядки ДЭС при введении в систему электролита с многозарядным противоионом ;
- б)** она не объясняет различного действия разных противоионов с одной и той же валентностью ;
- с)** значения емкости ДЭС , рассчитанные по этой теории , оказались на порядок больше экспериментально найденных .

Для устранения указанных недостатков теории Гуи – Чепмена в 1924 г. **Штерн** предложил схему строения двойного электрического слоя, объединяющую обе ранее предложенных модели ( Гельмгольца и Гуи – Чепмена ).

В свою теорию Штерн ввел два новых положения :

- 1) ионы имеют конечные, вполне определенные размеры, поэтому центры этих ионов не могут подойти к поверхности твердой фазы ближе , чем на расстояние ионного радиуса ;
- 2) ионы даже с одинаковым зарядом могут по разному , т.е. **специфически** , адсорбироваться у поверхности твердой фазы под действием не кулоновских (электростатических) , а адсорбционных сил (Ван-дер-Ваальса - Лондона) .

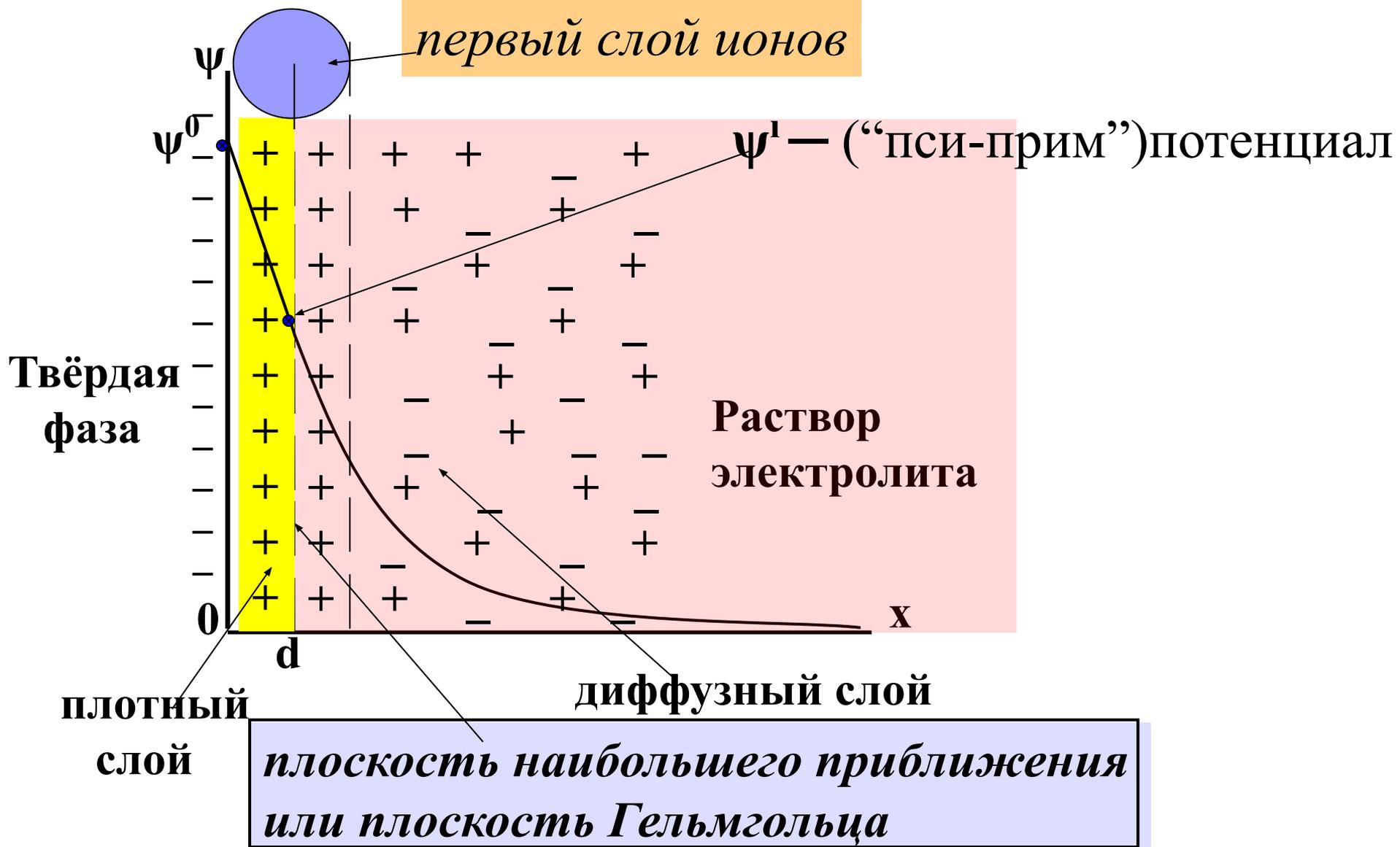
Штерн предложил рассматривать внешнюю обкладку двойного слоя состоящей из двух частей : **плотного слоя** ( или **слоя Штерна** ) и **диффузного слоя**.

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{плотн.}} &= \frac{z^+ \Gamma_{\infty}}{1 + [\exp(\Phi^+ + z^+ F \psi^1) / 2RT] / 18c^+} + \frac{z^- \Gamma_{\infty}}{1 + [\exp(\Phi^- + z^- F \psi^1) / 2RT] / 18c^-} + \\
 &+ \underbrace{\sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT C_0} [\exp(zF \psi^1 / 2RT) - \exp(-zF \psi^1 / 2RT)]}_{\eta_{\text{дифф.}}}
 \end{aligned}$$

Для описания плотного слоя Штерн использовал уравнение адсорбции Лэнгмюра и ввел понятие **адсорбционного потенциала** иона  $\Phi_i$ , который выражает энергию адсорбции иона, дополнительную к энергии кулоновского взаимодействия, т.е. характеризует **специфические** адсорбционные свойства иона, не зависящие от его заряда  $z$ ;

$\Gamma_{\infty}$  - число доступных мест для ионов на единицу поверхности ;  
 $18c_i$  - перевод мольных долей ионов в их молярные концентрации:  
 $(x_i = c_i * 1000 / 55,5 = 18 c_i)$ .

Однако наиболее применяемой теорией ДЭС стала **модифицированная теория Гуи**, которая учла только первое положение из теории Штерна.



Для этой схемы строения ДЭС применимо основное уравнение модифицированной теории Гуи (VII.8), но действует оно в интервале от  $x = d$  до  $x = \infty$  и имеет вид :

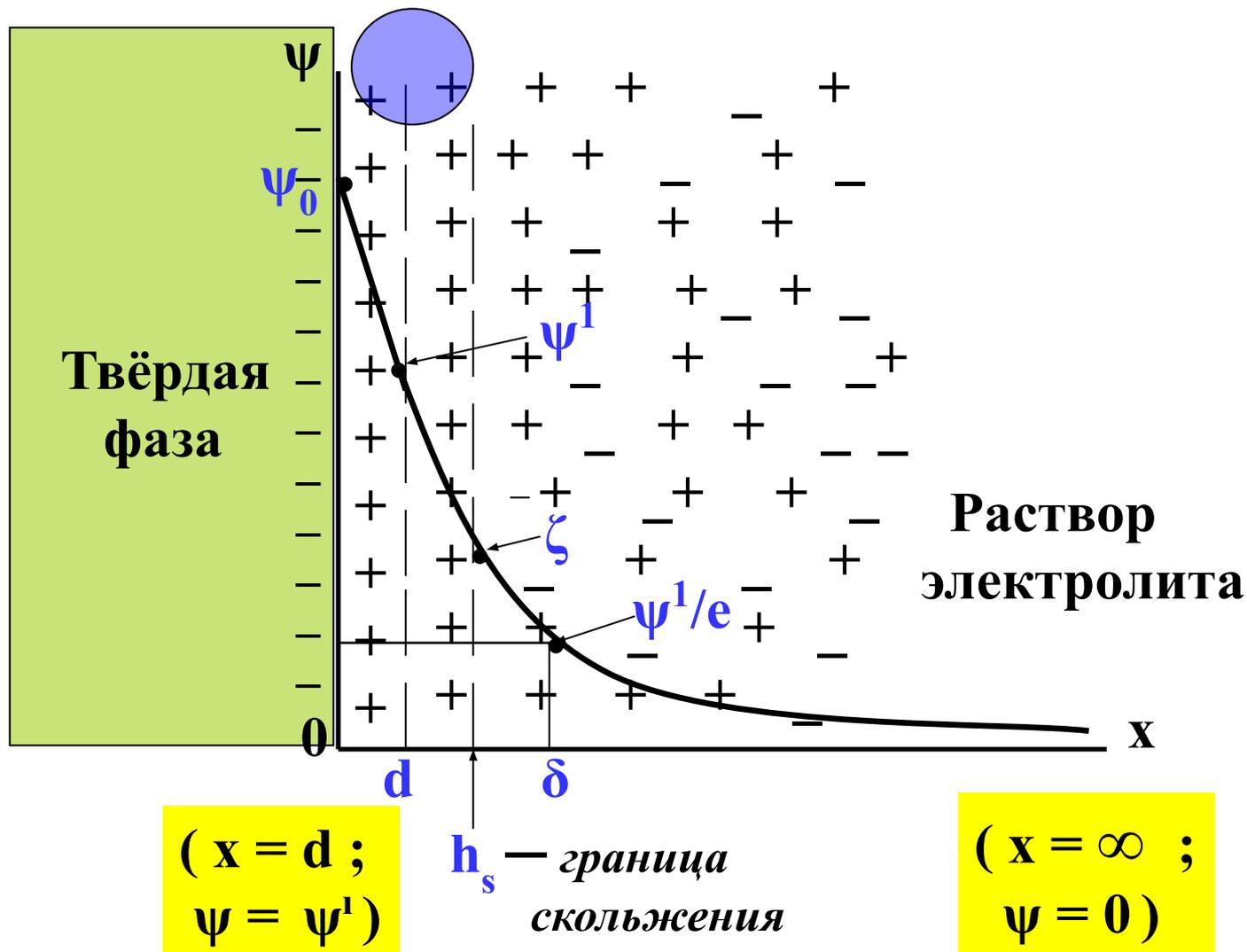
$$(VII.13) \quad \eta_0 = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT C_0} * [\exp(zF\psi^1/2RT) - \exp(-zF\psi^1/2RT)]$$

Таким образом в уравнение (VII.13) включены все ионы внешней обкладки, т.е. жидкостной части ДЭС.

Это уравнение описывает зависимость плотности поверхностного заряда  $\eta_0$  от безразмерного потенциала  $\tilde{\psi}^1 = zF\psi^1/RT$  и равновесной концентрации электролита в растворе  $C_0$  (эта величина  $\tilde{\psi}^1$  называется “безразмерным пси–прим” потенциалом, т.к. возводить экспоненту в степень, имеющую размерность нельзя)

Важно : часть скачка потенциала приходится на твердую фазу , поэтому  $\psi^0$  ( а тем более  $\psi^1$  ) меньше , чем межфазный скачок потенциала .

# Основные параметры ДЭС по модифицированной теории Гуи .



- a)  $\psi^0$  - потенциал поверхности , т.е. разность потенциалов от плоскости наибольшего приближения (  $x = d$  ) до глубины раствора (  $x = \infty$  ) , где она становится равной 0 ;
- b)  $d$  – положение плоскости наибольшего приближения (внутренней плоскости Гельмгольца) ;
- c)  $\psi^1$  - разность потенциалов от плоскости наибольшего приближения (  $x = d$  ) до глубины раствора (  $x = \infty$  ) ;

**« Пси – прим » потенциал ( $\psi^1$ ) имеет самый чёткий физический смысл**, т.к. положение плоскости наибольшего приближения определено очень точно – это расстояние, равное одному радиусу гидратированного иона от границы раздела фаз.

К сожалению , как  $\psi^0$ , так и  $\psi^1$  не поддаются прямому экспериментальному измерению.

Однако, используя методы исследования электрокинетических явлений ( т.е. явлений , вызванных перемещением твердой и жидкой фазы друг относительно друга ), можно рассчитать другую величину, близкую по значению к  $\psi^1$  , а именно,  $\zeta$  — потенциал.

d)  $\zeta$  — электрокинетический потенциал (или дзета – потенциал) относится только к движущейся части жидкости, поэтому его определяют, как разность потенциалов от границы скольжения (  $x = h_s$  ) до глубины жидкой фазы (  $x = \infty$  ) ;

e)  $h_s$  — положение границы скольжения, т.е. плоскости, параллельной поверхности твердой фазы, разделяющей подвижную и неподвижную части жидкости в электрокинетических явлениях ;

Ещё один важный параметр ДЭС :

f)  $\delta$  — это приведенная толщина диффузного слоя, т.е. такое расстояние от плоскости наибольшего приближения, на котором значение потенциала  $\psi(x)$  оказывается в  $e \approx 2,7$  раз меньше, чем  $\psi^1$ .

$$\delta \approx 1 / (z \sqrt{c_0})$$

Хотя из разобранного материала видно, что  $\zeta$  составляет

только часть от  $\psi^1$ , важно отметить другое :

все зависимости для  $\psi^1$ , хорошо подтверждаются на

опытах в отношении  $\zeta$  – потенциала, т.е. получив

экспериментальную зависимость  $\zeta$  - потенциала от

состава и концентрации раствора электролита, мы можем

быть уверены в том, что зависимость  $\psi^1$  – потенциала

от этих параметров будет иметь **точно такой же вид.**

## Влияние различных электролитов на параметры ДЭС.

Сразу договоримся , что будем рассматривать одну и ту же дисперсную систему , где **твердая фаза AgI** ,

(полученная в результате реакции :



будет **заряжена отрицательно.**

Разберем по очереди два разных случая :

**1 ) Влияние индифферентных электролитов, т.е. электролитов, не имеющих потенциал-определяющих ионов, способных достраивать кристаллическую решетку твердой фазы (как, например ,  $\text{KNO}_3$  ).**

**2) Влияние электролитов, содержащих потенциал – определяющие ионы ( как, например,  $\text{AgNO}_3$  ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaCl}$  и т.п.).**

# Влияние различной концентрации $KNO_3$ на параметры ДЭС.

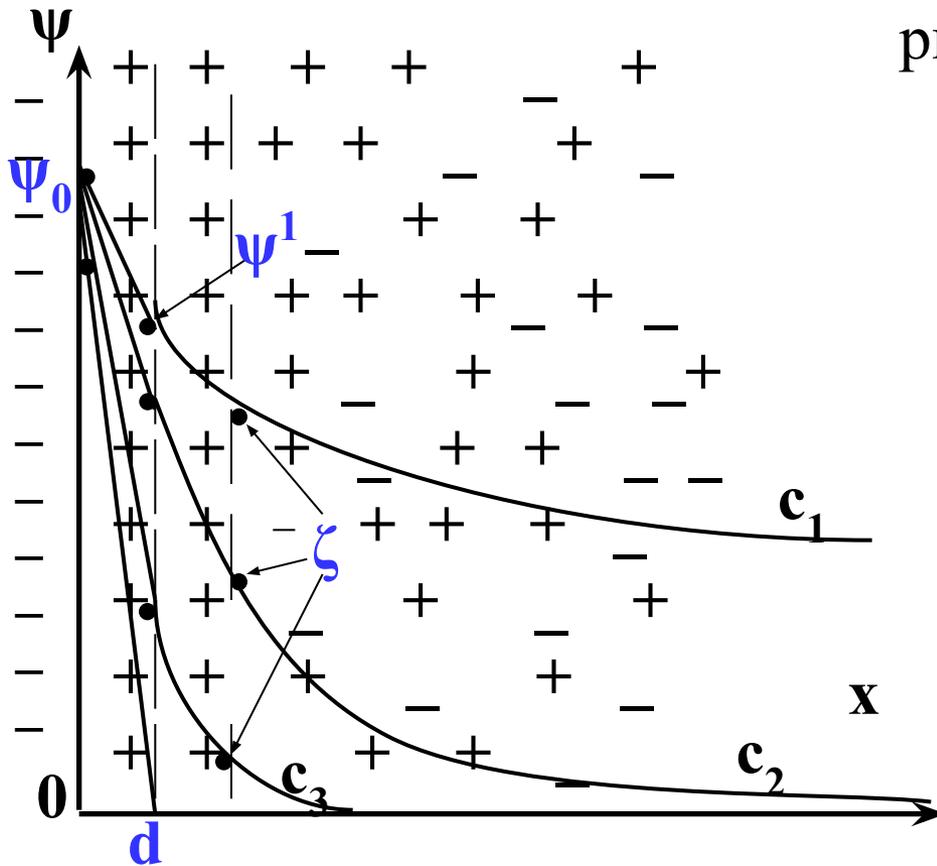


рис. VII.6.

$$c_1 < c_2 < c_3 < c_4$$

**Индифферентный электролит не изменяет величину  $\psi^0$ , зато абсолютные величины  $\psi^1$ ,  $\zeta$  и  $\delta$  постепенно уменьшаются, причем при достаточно большой концентрации электролита ( $c > 10^{-1}$  н.) всё падение потенциала приходится только на плотный слой, значения  $\psi^1$  (и тем более  $\zeta$ ) становятся равными нулю, а значит электрокинетические явления отсутствуют.**

**Это мы рассмотрели случай изменения концентрации одного электролита  $KNO_3$ .**

**А теперь рассмотрим случай влияния на параметры ДЭС трех электролитов с катионами разного заряда, но концентрация их пусть будет одинакова :**  
 **$KNO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$ .**

Предположим, что на единице поверхности твердой фазы  $\text{AgI}$  находится **100** отрицательных зарядов.

Пусть концентрация  $\text{KNO}_3$  будет выбрана таким образом, что **40%** величины падения потенциала  $\psi$  приходится на плотный слой, а оставшиеся **60%** на диффузную часть ДЭС. Это означает, что при данной концентрации электролита в объеме плотного слоя, который соответствует единице поверхности твердой фазы, может поместиться **40** противоионов  $\text{K}^+$ , в то время, как остальные **60** ионов  $\text{K}^+$  находятся в диффузном слое.

# Влияние электролитов с различным зарядом противоиона (при одинаковой концентрации) на параметры ДЭС.

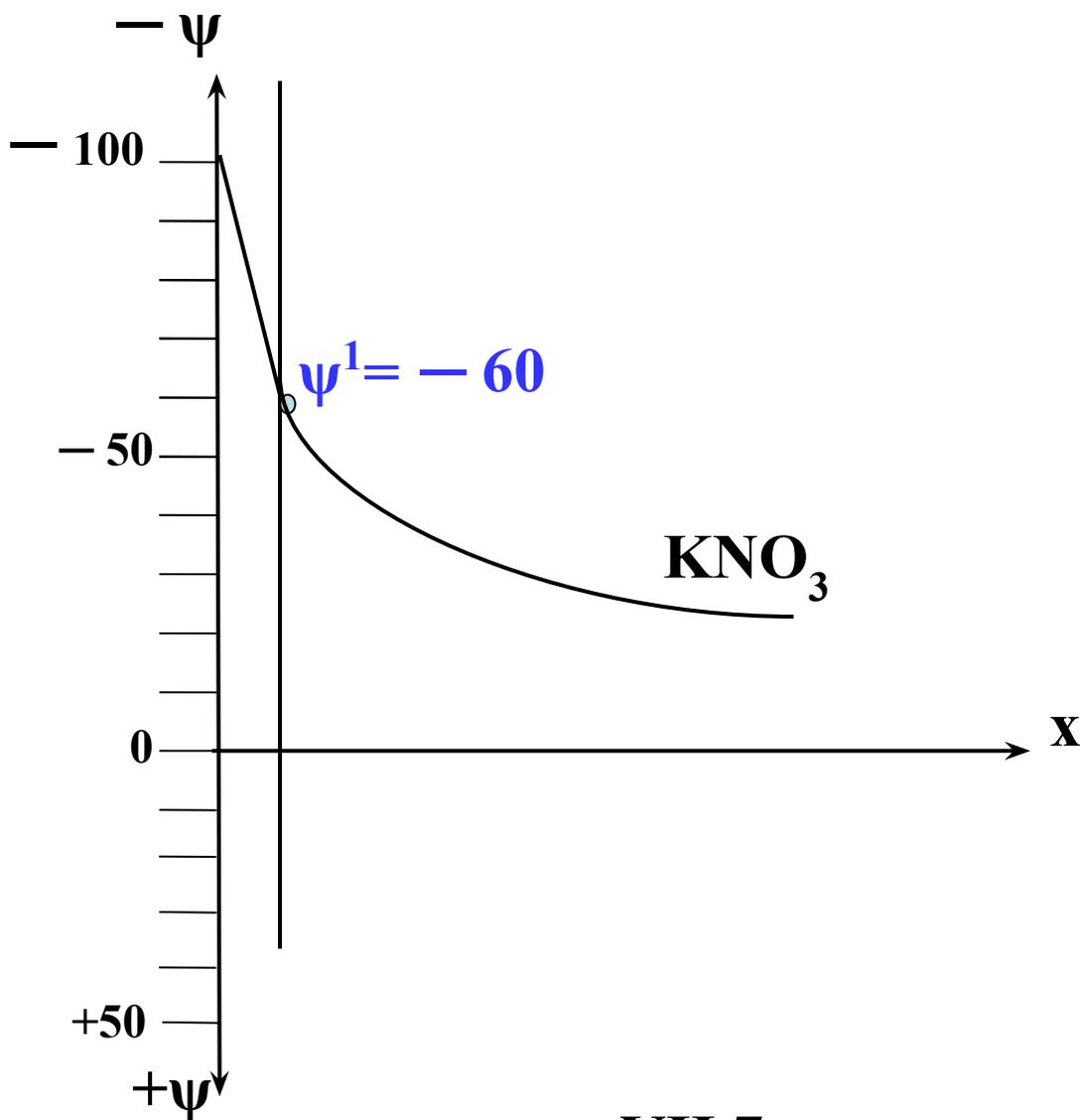


рис. VII.7

Примем для простоты рассуждений, что размеры ионов  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  одинаковы (радиусы этих ионов равны соответственно 1,33; 1,35 и 0,57Å<sup>0</sup>).

При замене электролита  $KNO_3$  на  $Ca(NO_3)_2$  в плотной части ДЭС смогут разместиться всё те же **40** ионов, но только теперь это будут ионы  $Ca^{2+}$  и они скомпенсируют уже не **40%**, а **80%** заряда единицы поверхности.

При переходе к электролиту  $Al(NO_3)_3$  падение потенциала в плотном слое уже составит (40 ионов  $Al^{3+} = +120$ ) такую величину (**120%** от первоначального значения  $\psi^0$ ), что произойдет перезарядка поверхности и знаки  $\psi^1_{Al}$  и  $\zeta_{Al}$  изменятся с “-” на “+”.

При этом величина  $\psi^0$  для всех трех электролитов остается практически постоянной !

# Влияние электролитов с различным зарядом противоиона (при одинаковой концентрации) на параметры ДЭС.

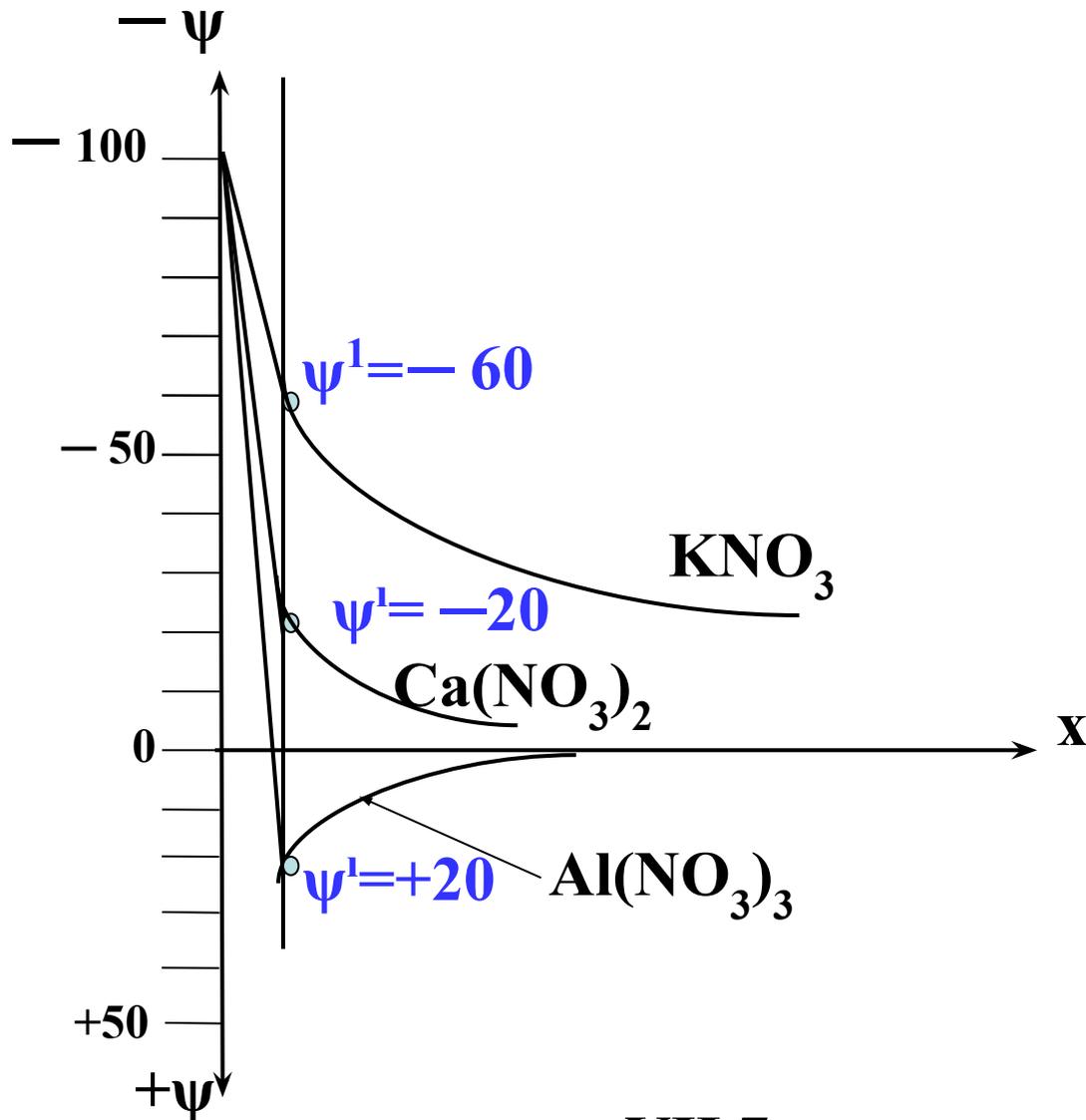
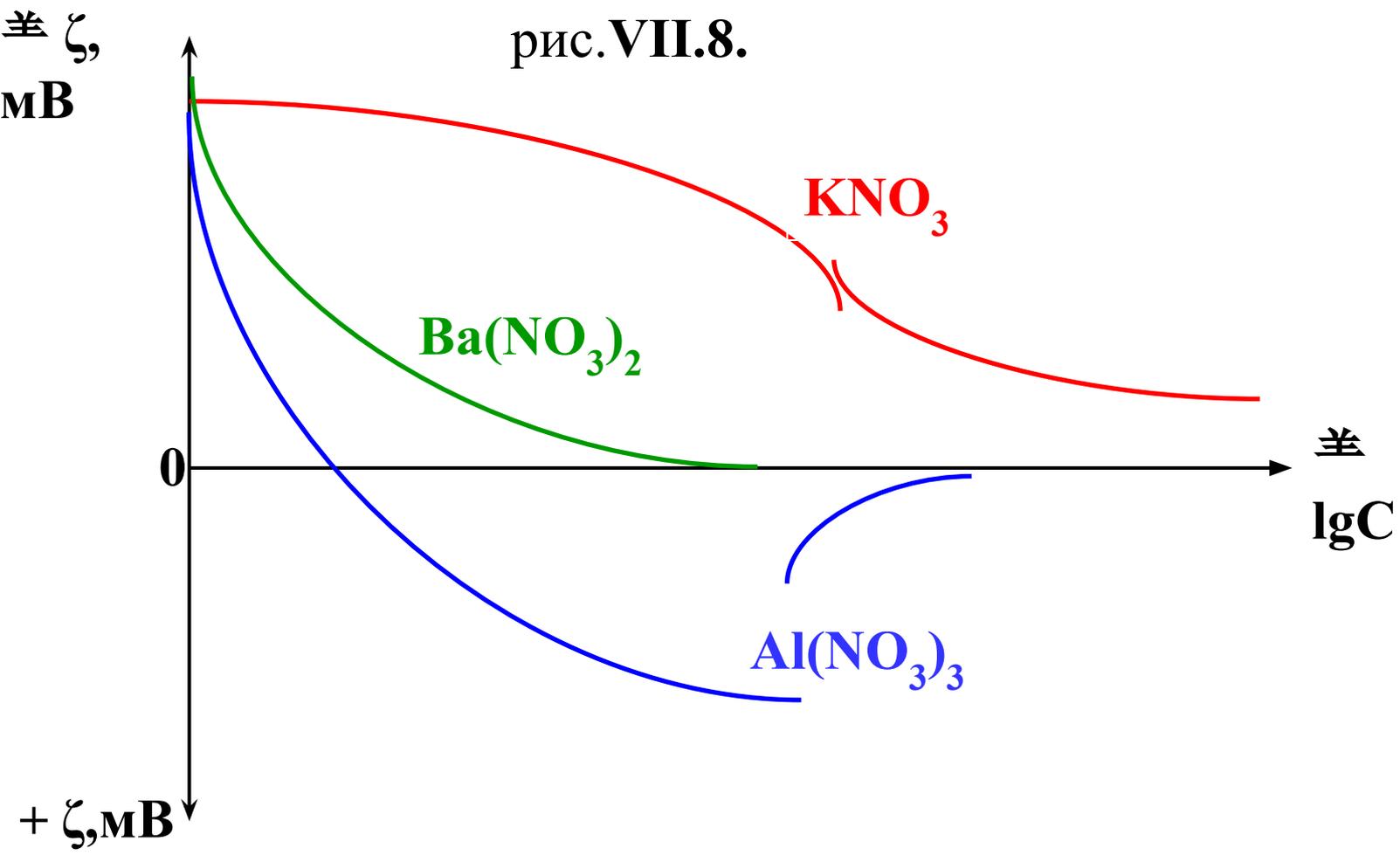


рис. VII.7

На рис. VII.7 представлено только по одной кривой для каждого вида электролита. Понятно, что вместо одного рис. VII.7 можно было бы нарисовать три, представив на каждом по семейству кривых ( $\psi$  от  $x$ ) для разных концентраций каждого из электролитов, как это сделано на рис. VII.6.

И тогда сняв с этих графиков значения  $\zeta$  — потенциала (по линии плоскости скольжения) для разных концентраций, можно будет построить новый график: зависимости  $\zeta$  — потенциала от логарифма концентрации добавленного электролита.

рис. VII.8.



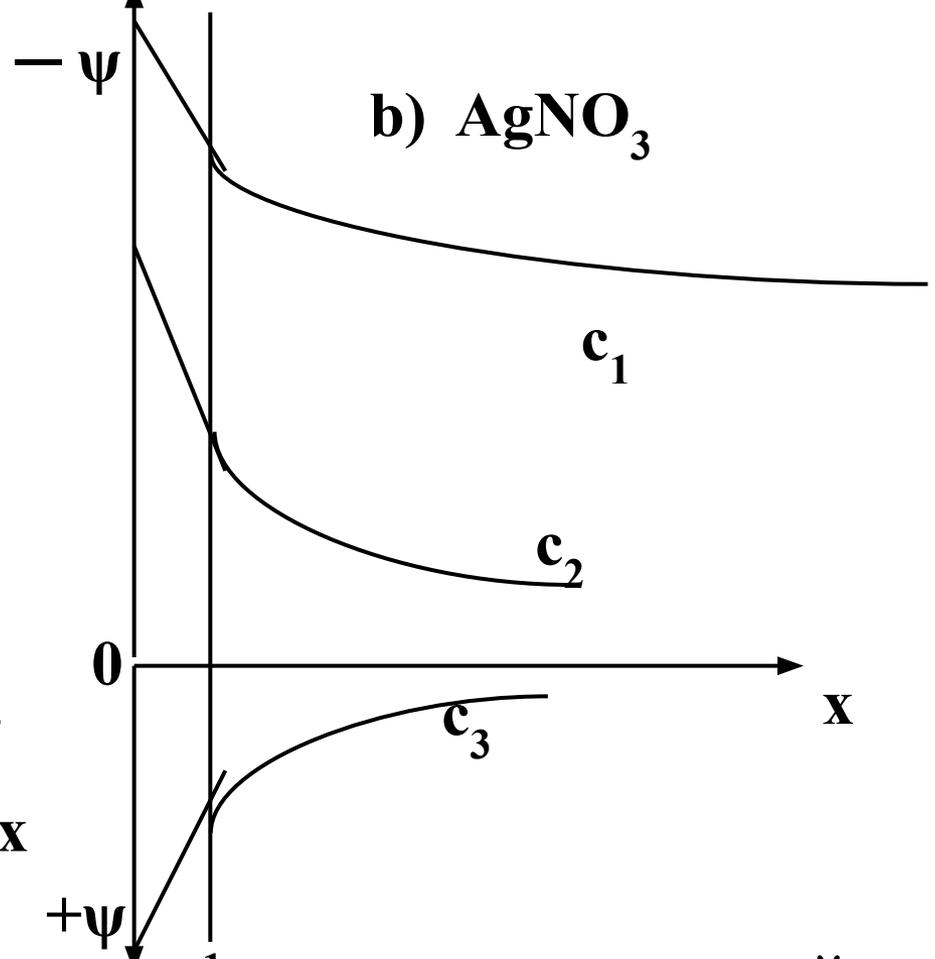
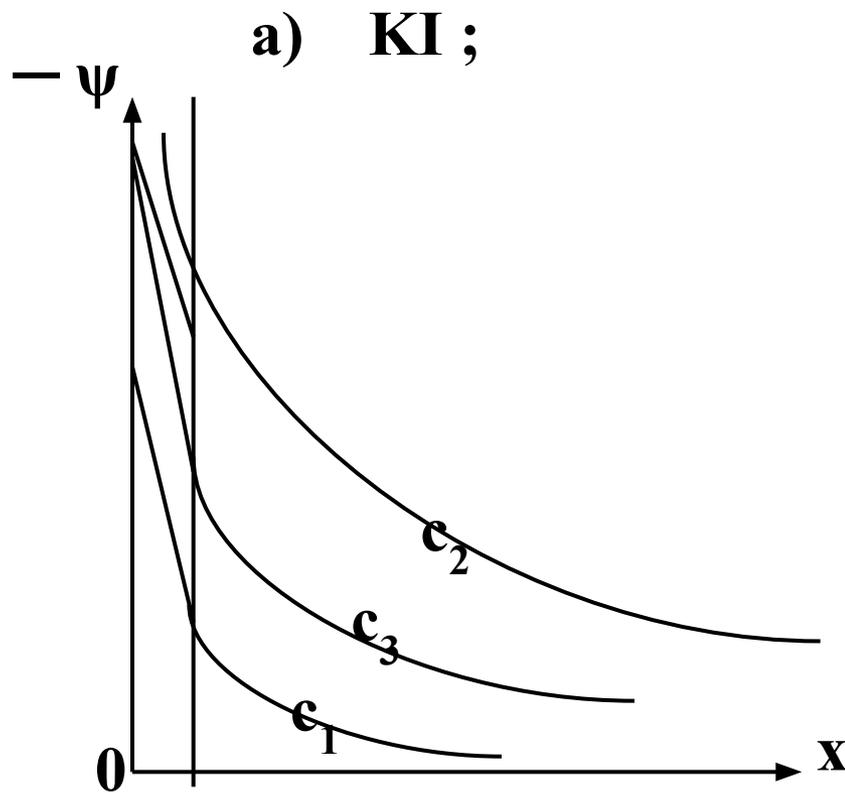
## 2) Влияние электролитов, содержащих потенциал – определяющие ионы .

При рассмотрении этого вопроса следует учесть , что в каждом подобном электролите находится **два вида ионов** , только один из которых способен достраивать кристаллическую решетку твердой фазы; в то время, как *второй ион является индифферентным.*

Первый из них – т.е. собственно потенциал-определяющий ион , способен изменять (повышать или понижать ) значение потенциала поверхности  $\psi^0$  , тогда как , находящийся с ним в паре ион , по мере увеличения концентрации , способен сжимать ДЭС ..

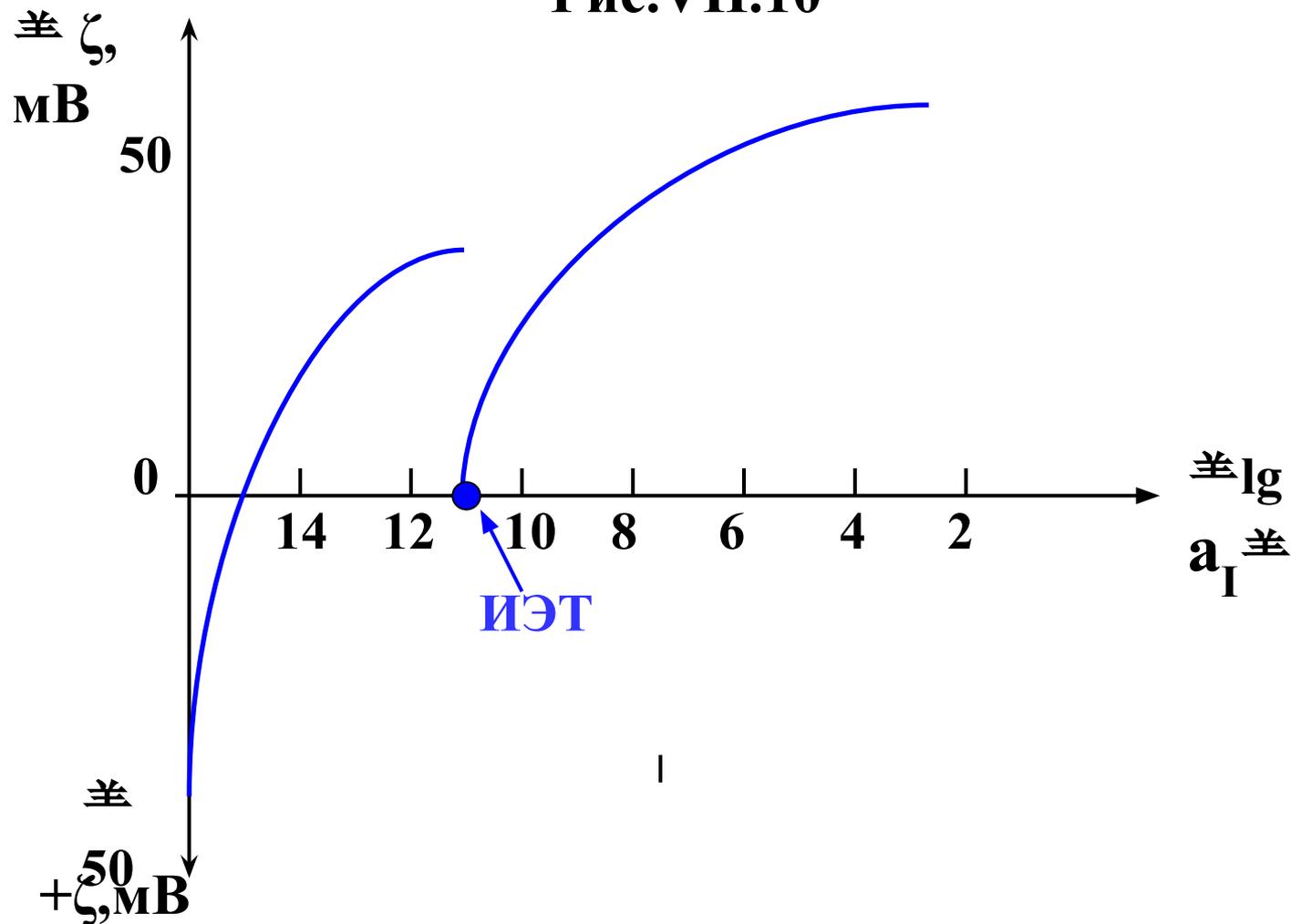
При малых концентрациях проявляется первая тенденция – изменение величины  $\psi^0$  ; при больших концентрациях , когда достройка кристаллической решетки твердой фазы завершена, — увеличение концентрации приводит к сжатию ДЭС

**Влияние неидифферентного электролита на параметры ДЭС для золя  $\text{AgI}$  с отрицательно заряженными частицами :**



Отличительным признаком этих графиков от предыдущей серии является то, что с изменением концентрации электролита изменяется величина  $\psi_0$  – потенциала, а в случае  $\text{Ag}^+$  происходит даже перезарядка поверхности твердой фазы .

Рис.VII.10



Зависимость  $\zeta$ - потенциала от концентрации **KI**, добавляемого в систему с положительно заряженными частицами **AgI**.

На **рис.VII.10** хорошо видно , что происходит перезарядка ДЭС , причем в отличие от ранее разобранного случая перезарядки с помощью  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  , теперь происходит перемена знаков не только  $\psi^1$  и  $\zeta$  , но и  $\psi^0$  – потенциала . При значении  $\lg a_{\Gamma^-} = -11$  значение  $\zeta$  становится равным нулю , что соответствует изоэлектрической точке (**ИЭТ**).

Следовательно , изоэлектрическая точка — это такая активность потенциал-определяющих ионов , при которой электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) равен нулю , а значит электрокинетические явления отсутствуют .

Следует отметить, что поверхностный заряд также зависит от концентрации потенциал-определяющих ионов, только в этом случае речь идет уже о **точке нулевого заряда (ТНЗ)** .

**ТНЗ – это такая активность потенциал-определяющих ионов, при которой поверхностный заряд ( $\eta_0$ ) равен нулю.**

При наличии специфической адсорбции ионов в поверхностном слое значения ТНЗ и ИЭТ могут не совпадать .

## Электрокинетические явления .

Всего этих явлений **четыре** и их можно сгруппировать по признаку причины, вызывающей эти явления .

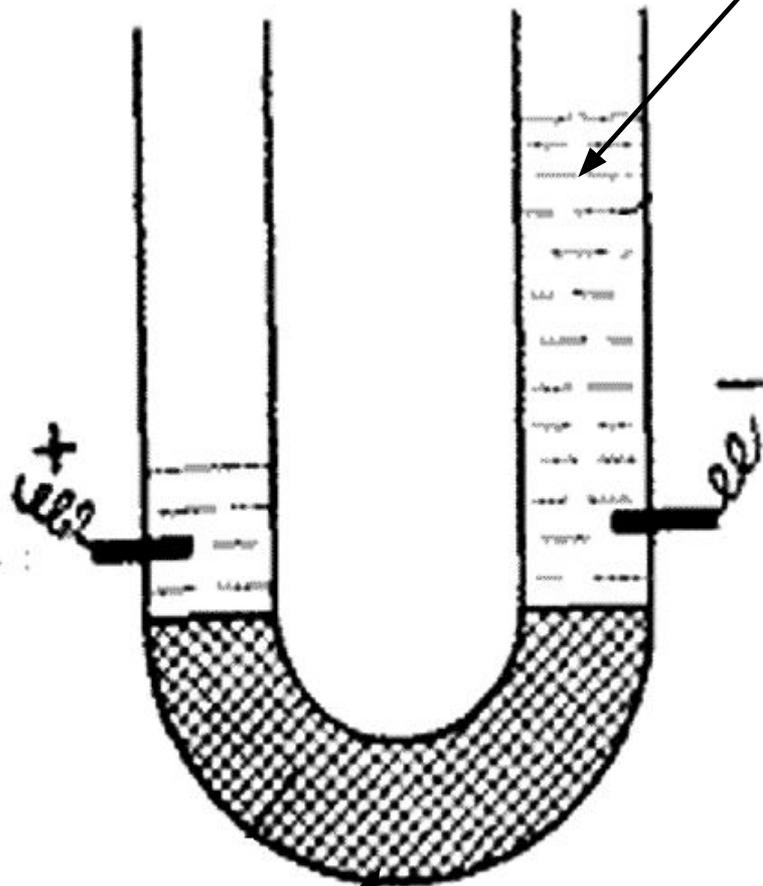
В первой группе причиной является приложенная к системе разность потенциалов, которая вызывает :

- a) **движение** дисперсионной **среды** в капиллярной системе — **электроосмос** ; или
- b) **движение** частиц дисперсной **фазы** в растворе — **электрофорез**.

Во второй группе, напротив, причиной является относительное перемещение фаз под влиянием :

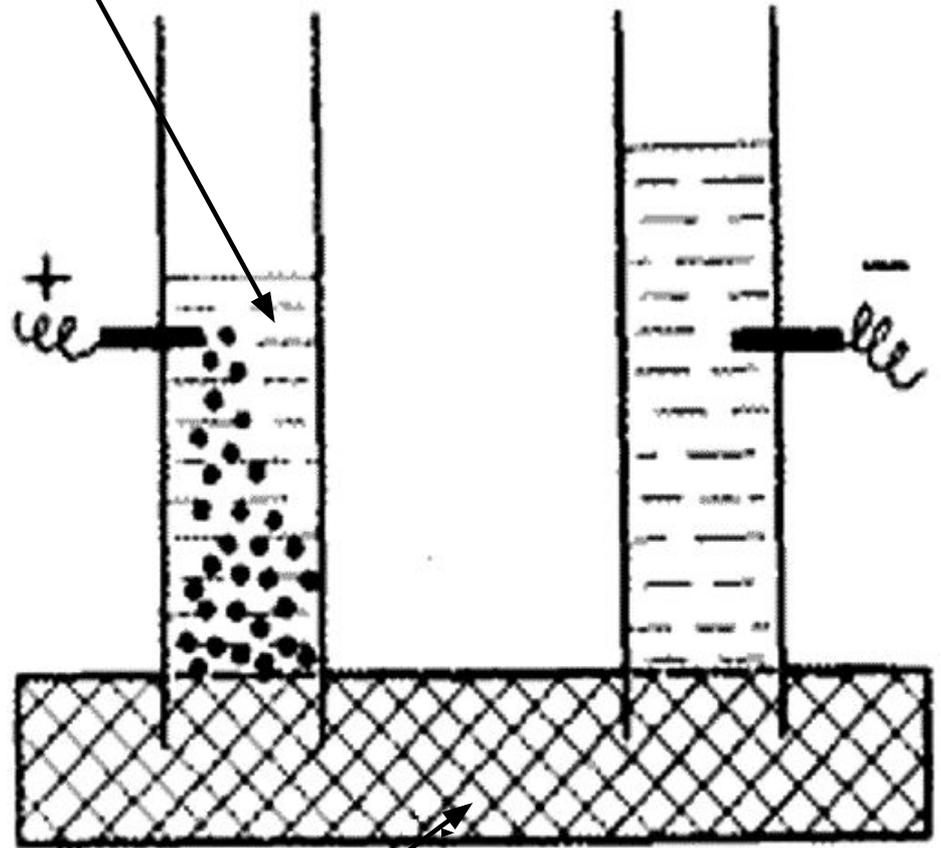
- c) приложенного извне давления — **потенциал течения** ,
  - d) силы тяжести — **потенциал седиментации** ;
- а **результатом** является возникновение электрической разности потенциалов .

**раствор электролита**



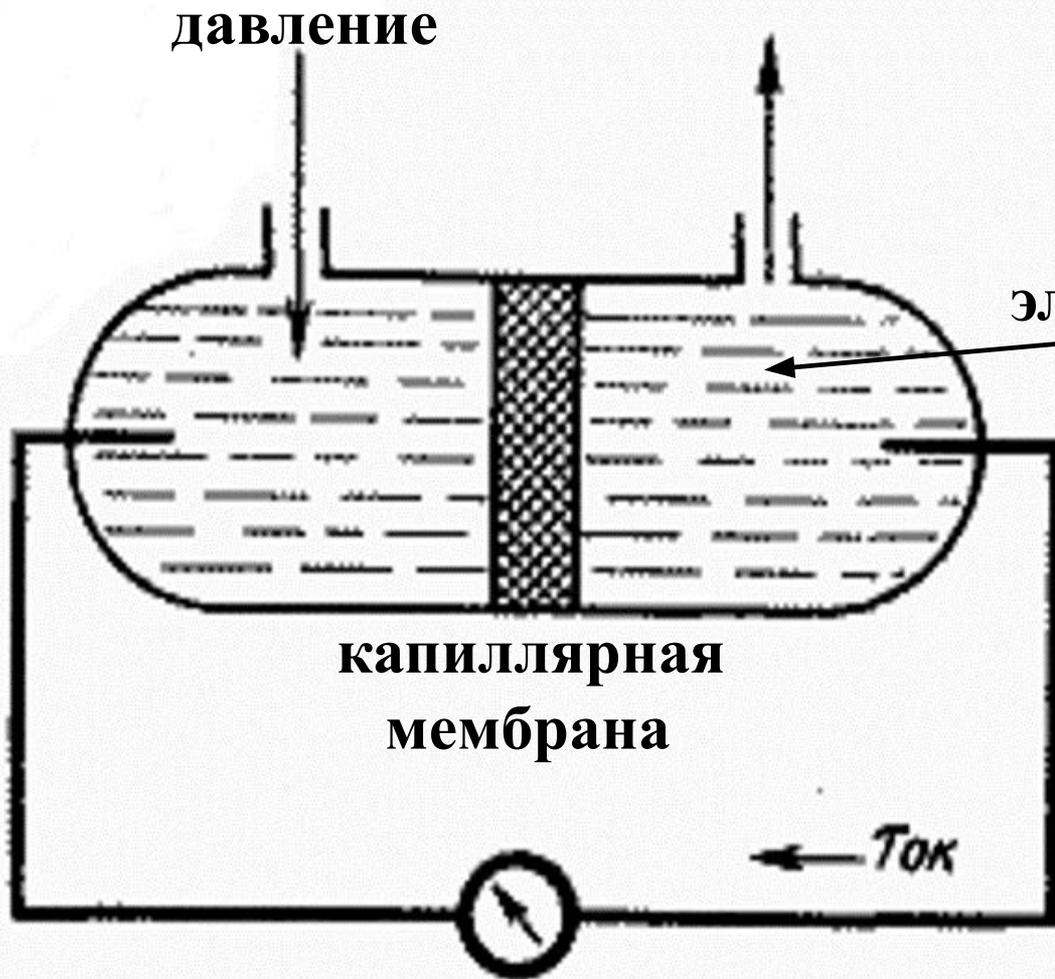
**мембрана из  
кварцевого песка**

**электроосмос**

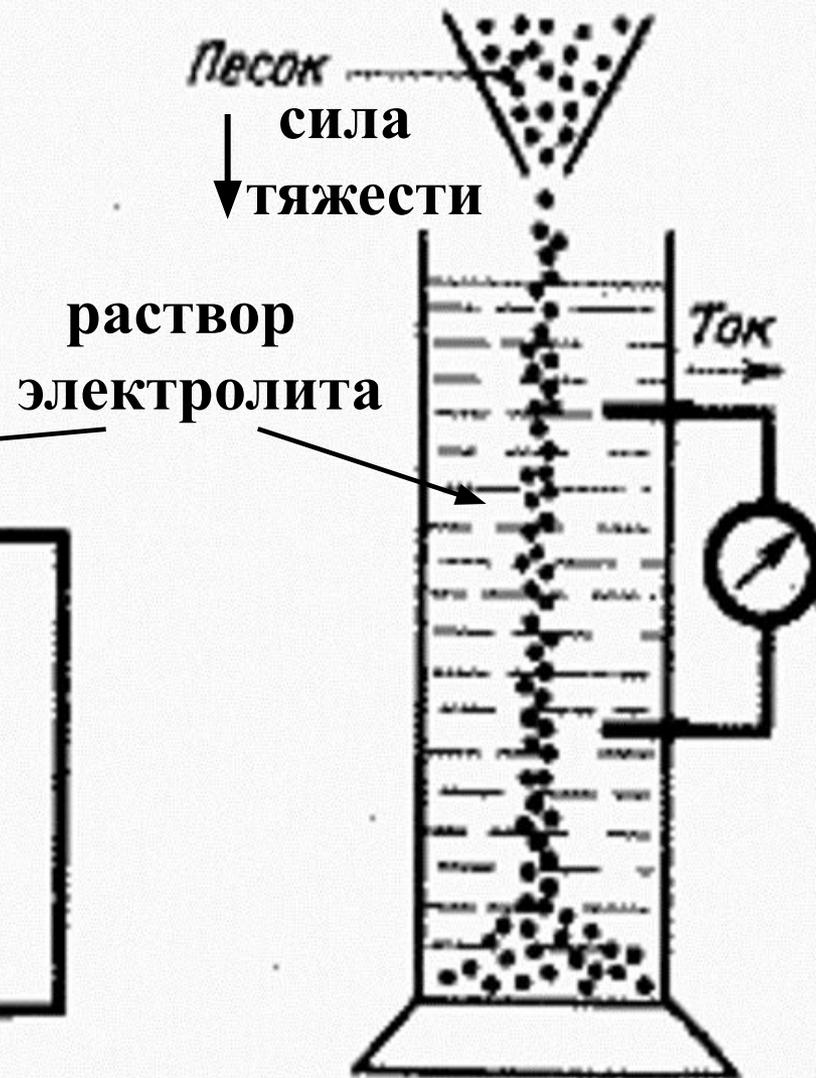


**суспензия глины**

**электрофорез**



**ПОТЕНЦИАЛ ТЕЧЕНИЯ**



**ПОТЕНЦИАЛ СЕДИМЕНТАЦИИ**

Измеряя параметры электрокинетических явлений, можно вычислить значения  $\zeta$ -потенциала, пользуясь формулами Гельмгольца – Смолуховского (VII.15), выведенными на основе теории, разработанной для каждого из этих явлений :

**электроосмос**

$$\zeta = \frac{\eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0} * \frac{V}{I} ;$$

**электрофорез**

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} * \frac{U}{H} ;$$

**потенциал  
течения**

$$\zeta = \frac{\eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0} * \frac{E}{P} ;$$

$\eta$  – вязкость среды ;  $\kappa$  – удельная электропроводность раствора электролита ;  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость жидкости и вакуума;  $V$  - объемная скорость движения жидкости;  $I$  - сила тока ;  
 $E$  – потенциал течения;  $P$  – приложенное давление;  
 $U$  - скорость движения частицы в электрофорезе;  
 $H$  - напряженность электрического поля .

С наличием ДЭС на границе раздела фаз (твердое тело – жидкость), а также с адсорбцией ионов, связаны **электроповерхностные свойства капиллярных систем** , наиболее важные из которых :

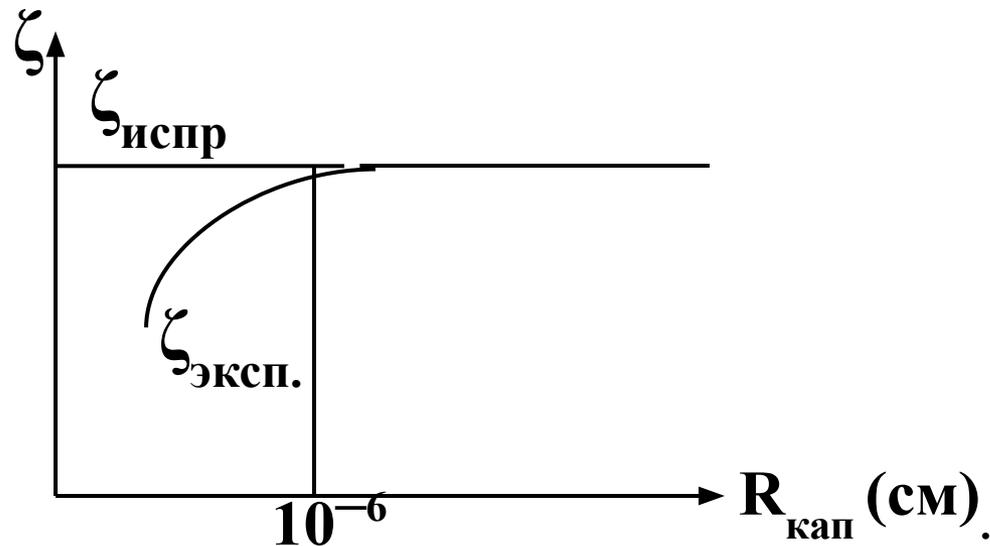
- а) электрокинетический потенциал (  $\zeta$  );
- б) поверхностная проводимость ;
- в) изменение чисел переноса ионов в порах капиллярной системы.

а) Значения  $\zeta$  – потенциала , определенные различными методами , для одной и той же системы совпадают и при этом не зависят от геометрических параметров этой системы ( длины , радиуса капилляра , формы пор в капилляре и т.п. ).

$\zeta$  – потенциал является однозначной характеристикой свойств данной границы раздела фаз, причем зачастую гораздо более чувствительной к изменениям состава и структуры фазы , чем другие методы исследования, (как например, рентгеноструктурный анализ ). Определение величины  $\zeta$  – потенциала часто имеет не только научный, но и практический интерес . Так в биологических и медицинских исследованиях весьма важно знать величину и знак заряда различных бактерий и белков.

## б) поверхностная проводимость ;

Мы уже указывали, что значения  $\zeta$  – потенциала не должны зависеть от размеров капилляра. Однако, в ряде исследований было установлено, что величины  $V/I$  и  $E/P$ , полученные при измерениях электроосмоса или потенциала течения, (а значит и вычисленные по ним величины  $\zeta$  – потенциала), заметно снижаются при уменьшении радиуса капилляра до значений порядка  $10^{-6}$  см.



Такая аномалия объясняется тем, что в формулах Гельмгольца — Смолуховского (VII.15) для расчетов были использованы табличные значения удельной электропроводности  $\kappa$ , измеренные для свободного раствора, без учета поверхностной проводимости

В проводниках второго рода (растворах электролитов) перенос заряда осуществляется ионами. Суммарная концентрация ионов в подвижной части ДЭС оказывается выше, чем в свободном растворе; за счет этого возникает обусловленная избытком этих ионов добавочная электропроводность  $\kappa_s$ , называемая **поверхностной проводимостью**.

Величина  $\kappa_s$  не является удельной электропроводностью только поверхностного слоя, а представляет собой избыток  $\kappa$ , усредненный по всему объему капилляра.

Таким образом, фактическая удельная электропроводность раствора в капилляре складывается из объемной электропроводности  $\kappa_v$  и поверхностной проводимости  $\kappa_s$  :

$$(VII.16) \quad \kappa = \kappa_v + \kappa_s$$

Если использовать в формулах (VII.15) исправленные значения  $\kappa = \kappa_v + \kappa_s$ , т.е, ввести поправочный коэффициент  $\alpha$ , равный отношению фактической проводимости системы к объемной :

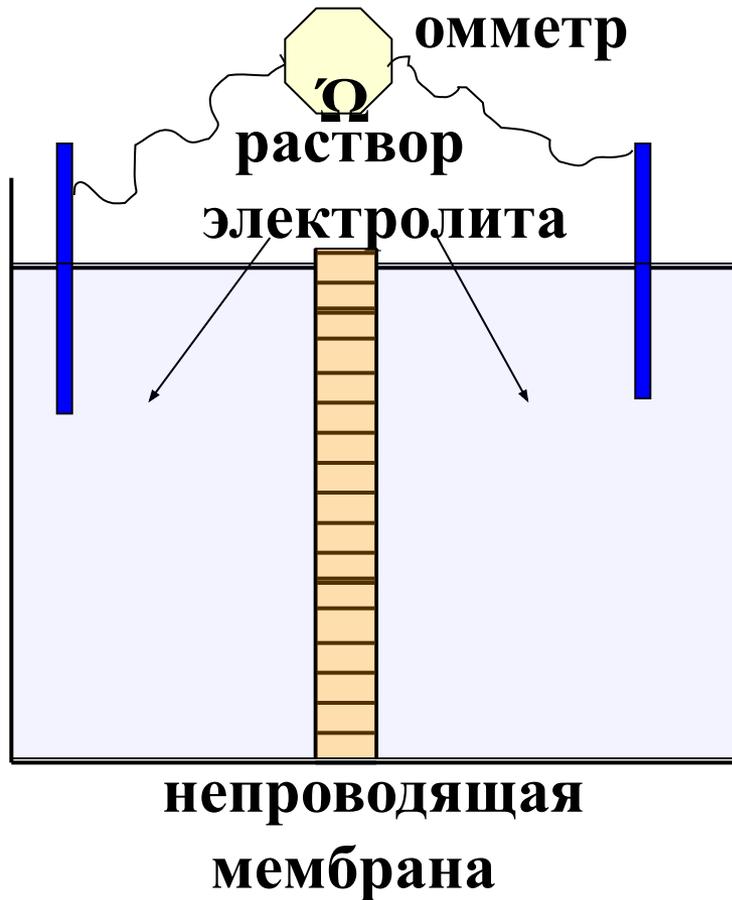
$$\alpha = (\kappa_v + \kappa_s) / \kappa_v$$

то окажется, что полученные значения

$$\zeta_{\text{испр.}} = \alpha * \zeta_{\text{эксп.}}$$

практически не изменяются с уменьшением радиуса капилляра .

# Явление капиллярной сверхпроводимости.



Поместим в раствор электролита, сопротивление которого  $R_{эл}$  мы измерили, между измерительными электродами непроводящую пористую мембрану, находящуюся в равновесии с этим раствором ,

Общее сопротивление такой системы  $R_{\Sigma}$  должно увеличиться за счет замены части проводящего раствора электролита на непроводящий скелет мембраны .

Коэффициент структурного сопротивления  $\beta = R_{\Sigma} / R_{эл}$  показывает во сколько раз увеличивается сопротивление системы при замене раствора мембраной

Однако, в порах этой мембраны находится тот же электролит , а значит существует поверхностная проводимость , которая уменьшает сопротивление системы в  $\alpha$  раз .

В этом случае отношение сопротивлений системы с мембраной и без неё уже выразится формулой

$$R_{\Sigma} / R_{\text{эл.}} = \beta / \alpha ,$$

причем  $\beta$  не зависит от концентрации электролита, а  $\alpha$  возрастает с уменьшением, как концентрации раствора, так и радиуса пор в мембране.

Поэтому, когда коэффициент  $\alpha$  окажется больше, чем  $\beta$ , то введение непроводящей мембраны не только не увеличит, а напротив, уменьшит сопротивление системы.

Это явление “капиллярной сверхпроводимости”, было открыто и весьма подробно исследовано на кафедре коллоидной химии СПбГУ в 60-х годах XX века Д.А. Фридрихсбергом.

с) изменение чисел переноса ионов в порах капиллярной системы (мембраны) по сравнению со свободным раствором.

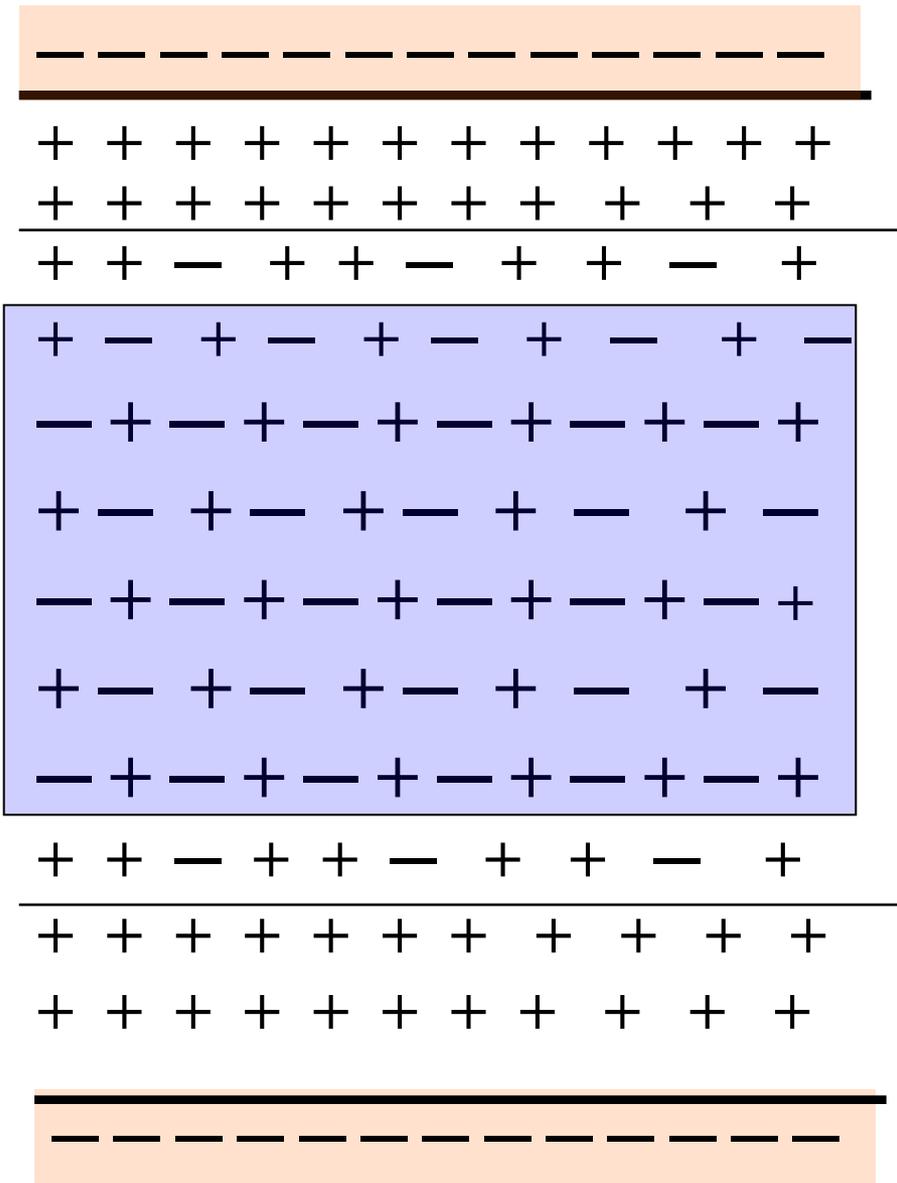
Числом переноса  $i$ -го иона называется отношение количества электричества, перенесенного ионом  $i$ -го рода ( $q_i$ ), к общему количеству электричества, прошедшего через раствор  $\Sigma Q$ .

Поэтому числа переноса катиона и аниона соответственно равны:  $n_k = q_k / \Sigma Q$  и  $n_a = q_a / \Sigma Q$ ,  
причем сумма  $n_a + n_k = 1$ .

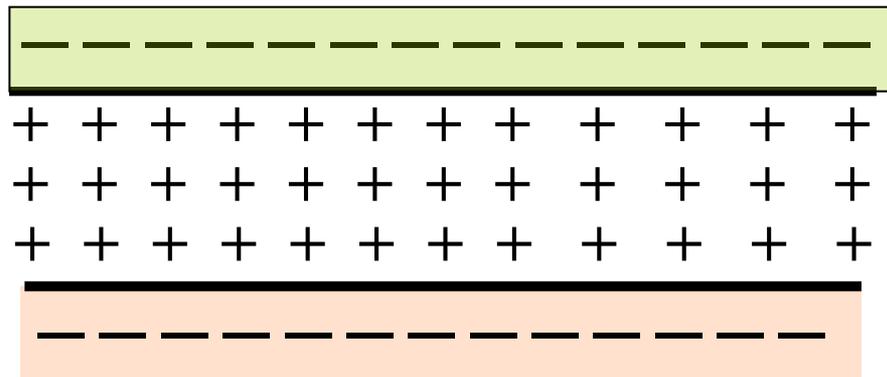
Для такого электролита, как **KCl**, где подвижности ионов почти одинаковы:

$$n_a = n_k = 0,5.$$

На рис. VII.12 представлен продольный разрез капилляра с отрицательным зарядом поверхности, заполненного электролитом с ДЭС. Из этого рисунка видно, что в подвижной зоне диффузного слоя концентрация катионов больше, чем анионов. Тем не менее в центральной части достаточно широкого капилляра есть **зона свободного электронейтрального раствора**, где числа переноса не изменяются. Если объем этой центральной части будет составлять подавляющую часть общего объема капилляра, то суммарное значение числа переноса иона практически не изменяется по сравнению со свободным раствором.



**a) широкий капилляр**



**b) очень узкий капилляр**

**рис. VII.12**

Однако с уменьшением радиуса капилляра доля катионов в общем объеме будет увеличиваться, значит число переноса катиона будет возрастать, а число переноса аниона – убывать . А в очень узком капилляре анионов практически нет, соответственно число переноса катиона приближается к единице , тогда как число переноса аниона стремится к нулю. Иными словами, мембрана с капиллярами типа **b** будет пропускать только ионы одного знака заряда .

**Поэтому по влиянию на числа переноса ионов мембраны можно разделить на три группы :**

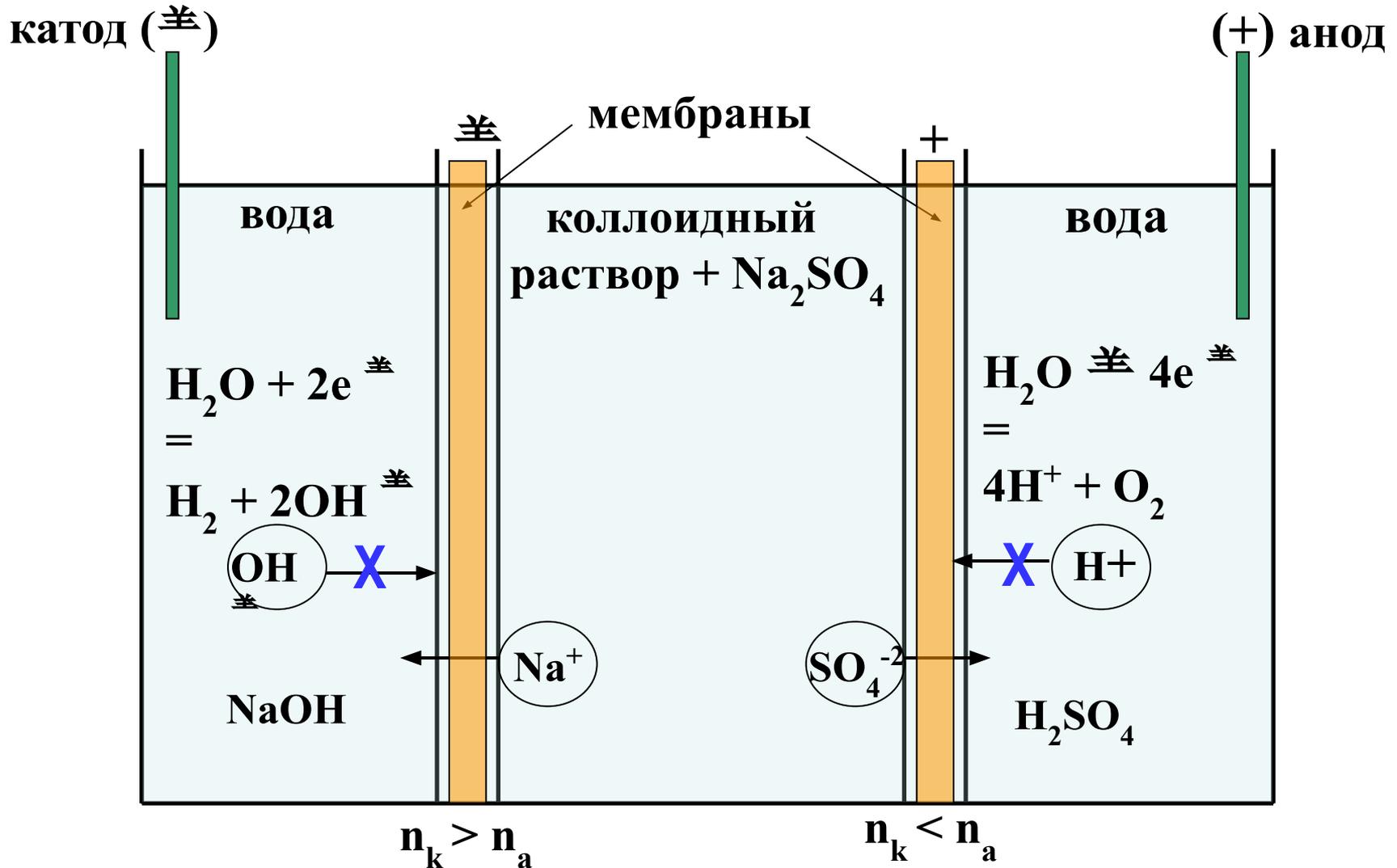
1) **электрохимически неактивные мембраны** – не изменяют числа переноса ионов по сравнению с их значениями в свободном растворе ;

2) **электрохимически активные мембраны** – изменяют числа переноса ионов по сравнению с их значениями в свободном растворе ; в них, в зависимости от знака заряда твердой фазы, повышается число переноса противоположного по знаку иона .

3) **идеально электрохимически активные мембраны** – т.е. мембраны, проницаемые для ионов лишь одного знака заряда. В таких мембранах число переноса ионов одного знака заряда равно **1**, а другого иона — равно **0**.

Подобное разделение мембран на группы связано с их применением для очистки коллоидных растворов от электролитов методом **электродиализа**.

# Схема электролизатора



Необходимо, чтобы заряд твердой фазы мембраны совпадал по знаку с зарядом соответствующего электрода

(⚡) — к катоду ;

(+) — к аноду.

**Электродиализ** находит широкое применение прежде всего **для очистки воды** . При получении дистиллированной воды методом перегонки приходится испарять огромную массу воды для удаления ничтожно малой по весу части примесей . При электродиализе поступают наоборот и удаляют электролиты не затрагивая массы воды. При этом оказалось, что расход энергии на электродиализ невской воды был в 16 раз меньше, чем расход на её дистилляцию

Широкое применение находит электродиализ **в медицине и биологии** как препаративный метод удаления электролитов из различных коллоидных растворов . При получении иммунных сывороток было обнаружено , что основные иммунологические свойства их связаны с определенной фракцией белков крови – с глобулинами. Остальные же компоненты (форменные элементы крови , фибрин , альбумин ) являются балластом и для достижения лучшего иммунологического действия сыворотки должны быть удалены из крови . Для этой цели в плазму крови вводят раствор сернокислого аммония , который осаждает только глобулин , оставляя прочие компоненты в растворе , после чего сернокислый аммоний удаляют электродиализом

# Практическое применение электрокинетических явлений .

**Электрофорез** широко используется :

**а) в медицине и биологии** для:

- 1) выявления биохимической и физиологической роли различных ВМС
- 2) диагностики причины болезни и последующего контроля за результатами введения лекарственных препаратов .

**б) в промышленности** для нанесения покрытий на различные поверхности (как например, грунтовка кузовов автомашин). Особенно важно то, что этот процесс можно проводить в неводных средах (спирт, ацетон и т.п.), а также применять для покрытия металлических деталей каучуком, используя для этой цели латексы – водные дисперсии каучука .

**Электроосмос** успешно применяется для удаления избыточной влаги при возведении плотин, дамб и т.п. гидротехнических сооружений, а также для осушки сырых стен зданий ,

Явление **потенциала протекания** лежит в основе исследований токов сердечно-сосудистой системы (электрокардиографии), а также играет существенную роль в изучении биотоков сердца и мозга . В геофизике широко используется метод электроразведки , когда после подачи на исследуемый участок разности потенциалов возникает вторичная ЭДС , величина которой , обусловлена залеганием проводящих рудных тел