

ПЯ и ДС (Лекция V)

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

М.Ю. Плетнёв, доктор хим. наук

Кафедра коллоидной химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

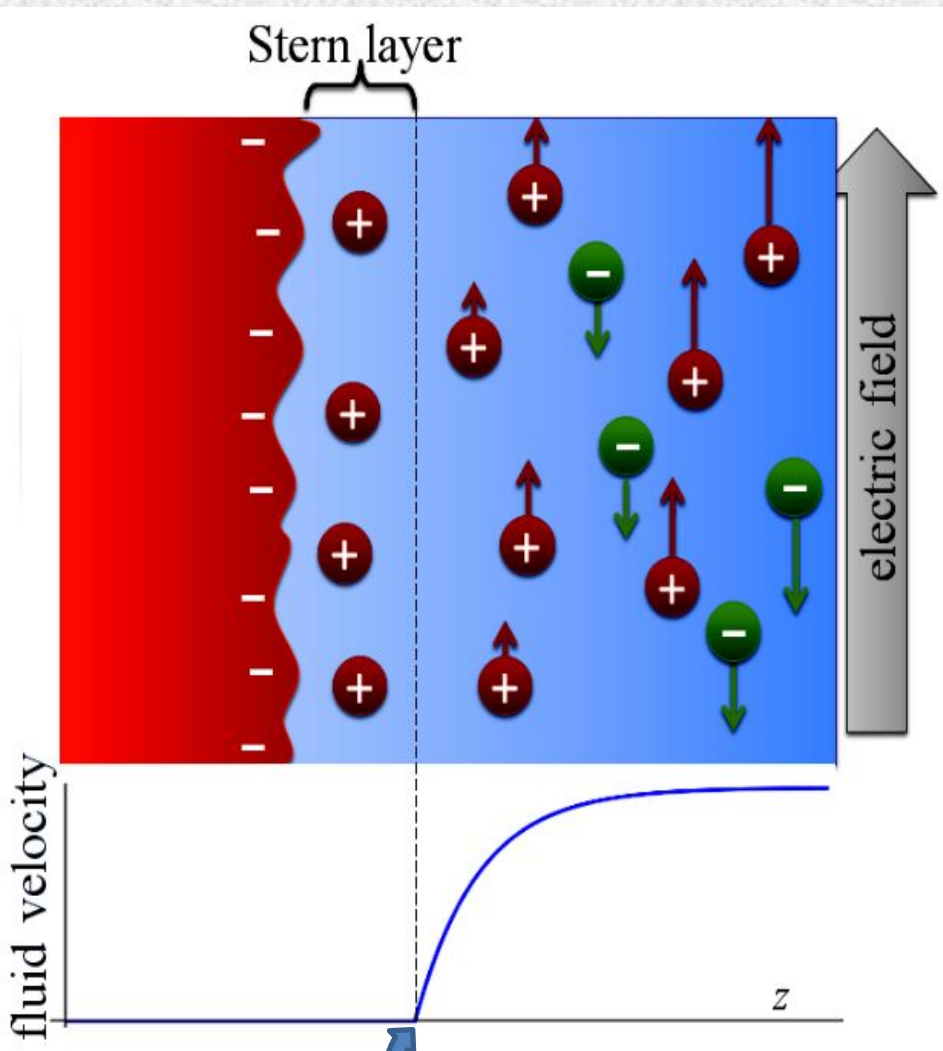
ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

- Причина и механизмы возникновения заряда на поверхности частиц.
- Строение двойного электрического слоя (ДЭС).
- Модель ДЭС по Гельгольцу-Перрену.
- Модель диффузной части ДЭС Гуи и Чепмена.
Внутренняя часть ДЭС. Модель Штерна.
- Адсорбционный и электрокинетический потенциалы.
- Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на ДЭС.
- Уравнение Гельмгольца – Смолуховского.
- Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и седиментации.
- Изоэлектрическая точка материалов.

Механизм возникновения заряда на поверхности частиц твердых тел

- Диссоциация поверхностных групп (коллоидальный кремнезем)
- Окислительно-восстановительные и проч. реакции на поверхности (например, под действием искрового разряда и кислорода)
- Избирательная адсорбция ионов
- Выход ионов и электронов (металлы, полупроводники)

Двойной электрический слой



Двойной электрический слой (ДЭС) – слой ионов, образующихся на поверхности частиц в силу разных причин.

Ионы, непосредственно связанные с поверхностью и придающие ей заряд, называют *потенциалопределяющими*. Ионы противоположного знака связаны с поверхностью электростатически; их называют *противоионами*.

Возникновение ДЭС на поверхности частиц является проявлением стремления системы уменьшить свою поверхностную энергию за счет адсорбции ионов на поверхности.

Эта адсорбция носит избирательный характер.

Граница
скольжения

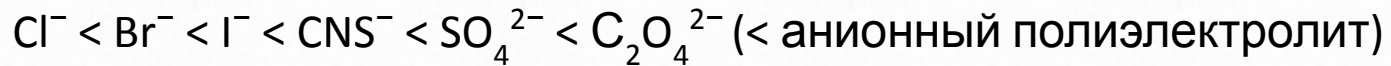
Причина и механизмы возникновения заряда поверхности

Существуют следующие механизмы образования двойного электрического слоя:

- Избирательная адсорбция ионов. Поверхность адсорбирует ион более близкий по природе или хорошо сорбирующийся органический ион.
- Диссоциация поверхностных групп (пример: SiO_2).
- Ионизация поверхности. Металл теряет электроны и заряжается положительно.
- Образование двойного электрического слоя в результате поляризации (например, механохимической обработки или адсорбции на поверхности полярных молекул).

Лиотропные ряды ионов

Последовательность роста адсорбционной способности (и коагулирующей тоже!) катионов и анионов при их ионообменной адсорбции из водных растворов на поверхности твердых тел:



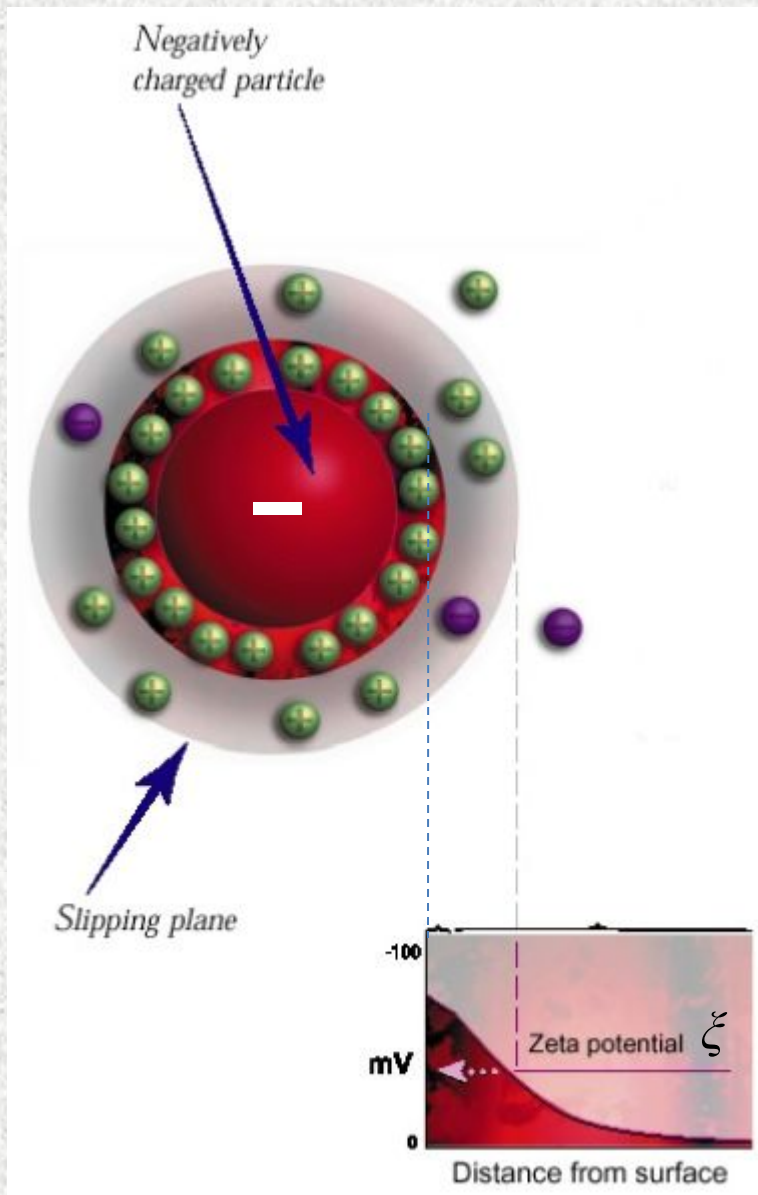
Более высокая адсорбционная способность крупных ионов связана с их большей поляризуемостью и меньшей гидратацией, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела и эффективнее нейтрализовать заряд.

Строение ДЭС. Электрокинетический (ξ) потенциал

ПОТЕНЦИАЛ

ЭКП – потенциал на границе скольжения, образуемый свободными противоионами.

Термодинамический потенциал Ψ_0 – полный скачок потенциала между твердой фазой и раствором. Он соответствует работе перемещения г.-эquiv-та ионов из объема раствора на поверхность.



| Дзета-потенциал [мВ] | Стабильность |
|-------------------------|-------------------------------------|
| от 0 до ± 5 , | Быстрая флокуляция или коалесценция |
| от ± 10 до ± 30 | Постепенно протекающая коагуляция |
| от ± 30 до ± 40 | Умеренная стабильность |
| от ± 40 до ± 60 | Хорошая стабильность |

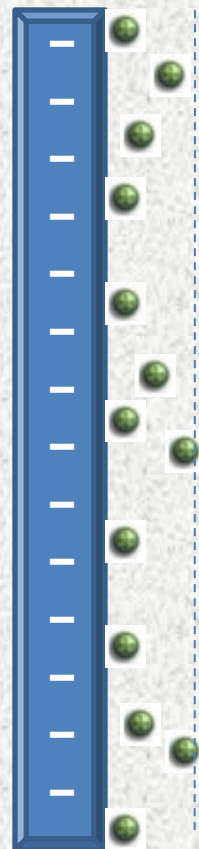
Модель ДЭС по Гельмгольцу и Гуи-Чэпмену



По Гельмгольцу, двойной слой представляется как бы плоским конденсатором, одна обкладка которого связана непосредственно с поверхностью твердого тела (стенкой), а другая обкладка, несущая противоположный заряд, находится в жидкости на очень малом расстоянии от первой. Потенциал в таком двойном слое должен падать линейно с расстоянием.



Поверхностный потенциал, характеризуемый величиной ξ -потенциала, при полной нейтрализации заряда будет равен нулю (изоэлектрическое состояние)



По Гуи-Чэпмену, противоионы не могут быть сосредоточены только у поверхности и образовывать монослой, а рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела.

Такая структура ДЭС определяется, с одной стороны, электрическим полем у твердой фазы, стремящимся притянуть эквивалентное количество противоионов, а с другой – тепловым движением ионов, вследствие которого противоионы стремятся рассеяться во всем объеме жидкой фазы.

Теория Штерна

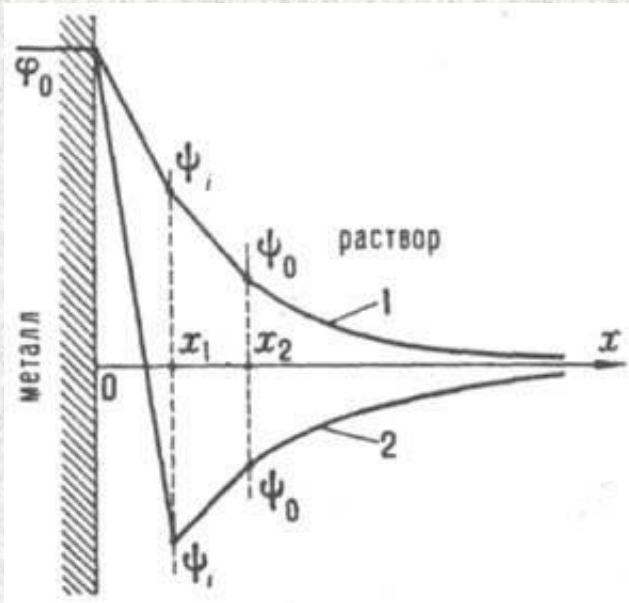


Схема распределения потенциала в двойном электрическом слое:

1 - при $|q_1| < |q|$;

2 - при $|q_1| > |q|$.

q – заряд поверхности.

В 1924 г. Штерн предложил схему строения двойного электрического слоя. Разрабатывая данную теорию, Штерн исходил из двух предпосылок. Во-первых, он принял, что ионы имеют конечные, вполне определённые размеры и, следовательно, центры ионов не могут находиться у поверхности твёрдой фазы ближе, чем на расстояние ионного радиуса.

Во-вторых, Штерн учёл специфическое, (неэлектрическое) взаимодействие ионов с поверхностью твёрдой фазы. Это взаимодействие обусловлено наличием на некотором малом расстоянии от поверхности поля молекулярных (адсорбционных) сил.

Двойной электрический слой, по Штерну, при этом приближается к слою Гельмгольца, а дзета-потенциал уменьшается, постепенно приближаясь к нулю. При разбавлении системы, наоборот, диффузный слой расширяется, и дзета-потенциал растёт.

В плотную часть ДЭС входят специфически адсорбирующиеся ионы; при этом их электрич. центры образуют так называемой внутр. плоскость Гельмгольца x_1 . По сути он объединил

От чего зависит ДЭС?

На ионы в ДЭС действуют одновременно электростатические силы, силы молекулярного взаимодействия (адсорбционные) и силы, обуславливающие тепловое движение. В результате прямо противоположного влияния этих сил лишь часть ионов остается непосредственно вблизи поверхности частицы (плотная часть ДЭС или *слой Гельмгольца*), а остальные распределяются диффузно в растворе на некотором расстоянии от поверхности частицы или электрода (диффузная часть ДЭС или *слой Гуи*). Степень диффузности (толщина ДЭС) увеличивается с ростом температуры, а также при уменьшении концентрации раствора электролита и при уменьшении заряда поверхности частицы.

Понижение температуры, введение в систему индифферентного электролита (специфически не взаимодействующего с поверхностью) и увеличение заряда его ионов ведут к уменьшению электрокинетического потенциала.

Этот потенциал будет снижаться и с уменьшением диэлектрической проницаемости среды (например, при добавлении в водный раствор спиртов, эфиров и других органических веществ).

Строение ДЭС оказывает большое влияние на электрические свойства межфазных границ, а также протекающие на них процессы — прежде всего, на электрокинетические явления, на устойчивость коллоидных систем, на механизм и кинетику электрохимических реакций и т.д.

Шедевризмь

«У каждого святого есть
прошлое.

У каждого грешника — будущее»

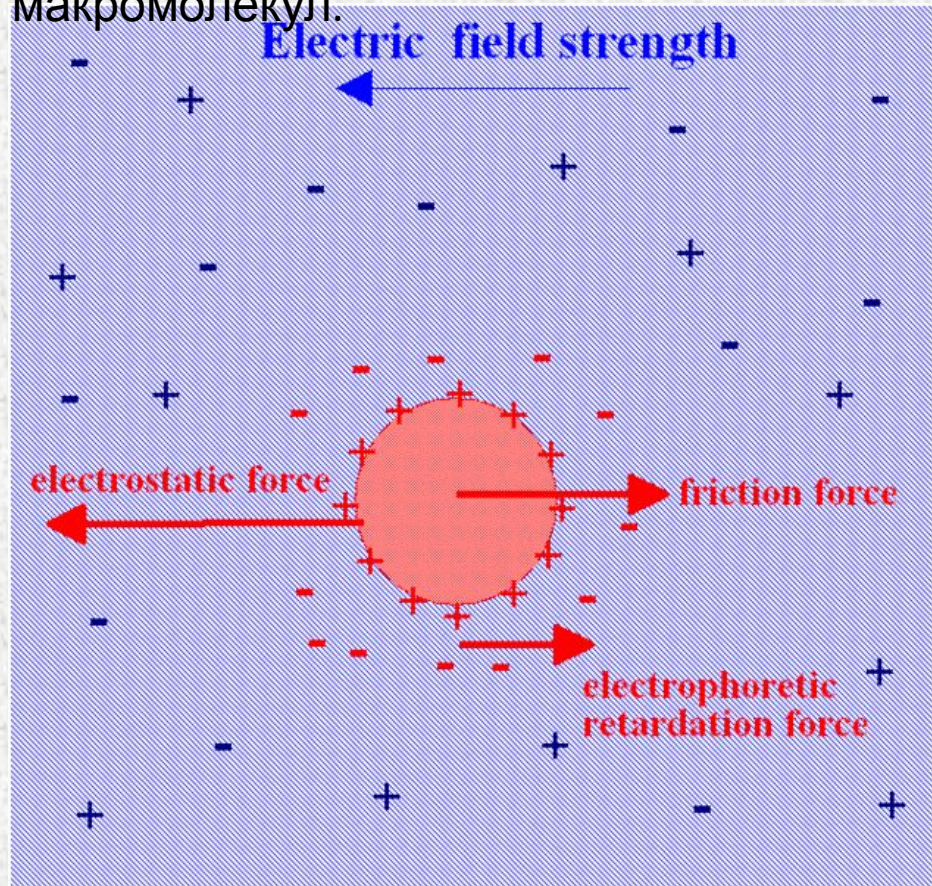
Из христианской проповеди

«Поступай, как должно. Да будь
что будет, и да поможет мне
Бог!»

Электрофорез (Ф.Ф. Рейсс, 1808)

Электрофорез – движение заряженных частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде при наложении внешней разности потенциалов.

Это понятие также распространяется на движение заряженных макромолекул.



Это движение можно связать с эл.-кинетическим потенциалом и другими свойствами коллоидной системы.

Сила F_e , которая заставляет двигаться частицу, имеющую заряд q , в эл. поле E

$$F_e = q E$$

Этой силе препятствует сила трения (вязкостного сопротивления) среды F_f , которая равна:

$$F_f = f v,$$

где f – к-т трения, v – скорость. При стационарном движении эти силы равны:

$$q E = f v$$

Отсюда электрофоретическая подвижность μ определяется как

Электрофорез в реальных системах

Полученное выражение $\mu = v/E = q/f$ справедливо лишь в случае слабо заряженных частиц в непроводящих ток средах. На самом деле, многозарядные частицы и макромолекулы окружены диффузным облаком противоионов, и эффективный эл. заряд частицы зависит от приложенной ЭДС.

В действительности, эл.-форетическая подвижность зависит и от свойств частицы (размера, плотности поверхностного заряда и др.), и от свойств дисперсионной среды (таких как ионная сила, рН, вязкость и диэлектрическая проницаемость).

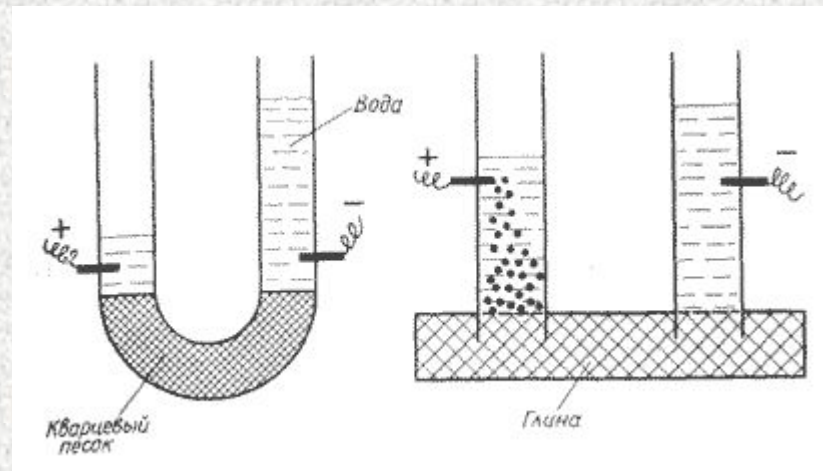
Для свободнодисперсной системы с достаточно высоким значением ионной силы выражение для μ приближенно описывается *уравнением Смолуховского*:

$$\mu = \varepsilon \varepsilon_0 \xi / \eta.$$

Здесь ε и ε_0 – соответственно, диэлектрические постоянные жидкости и вакуума; ξ – дзета-потенциал частицы; η – вязкость дисперсионной среды.

В целом, сила электрофоретического торможения f зависит от радиуса и формы частиц, а также радиуса ионной атмосферы (т. наз. дебаевского коэффициента).

Электроосмос (схема опытов Рейсса)

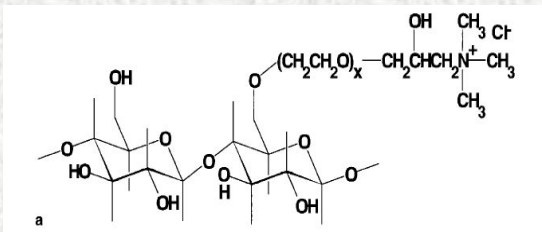


Направленное перемещение жидкости в пористом теле при наложении внешнего эл. поля (*электроосмос*) удобно изучать с помощью прибора, схематически показанному на рисунке слева.

Электроосмос используют для удаления избыточной влаги из почв при прокладке транспортных магистралей и гидротехническом строительстве, для осушки торфа, а также для очистки воды, технических жидкостей и др. Явление электроосмоса используется в физиологических экспериментах для введения веществ через микроэлектрод внутрь отдельной клетки

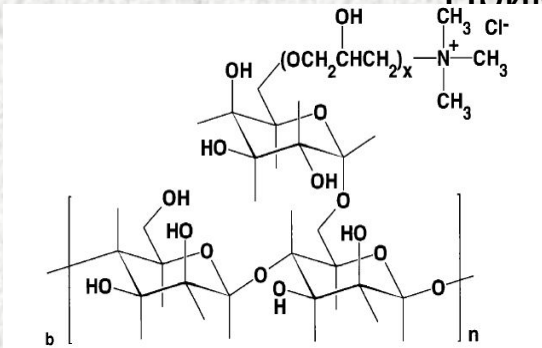
Вещества - антистатика

- Вещества, позволяющие уменьшить накопление электростатического заряда, – антистатика



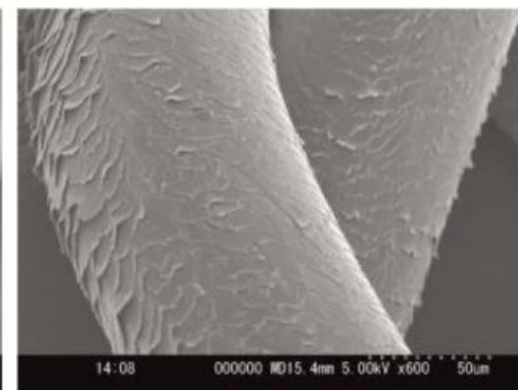
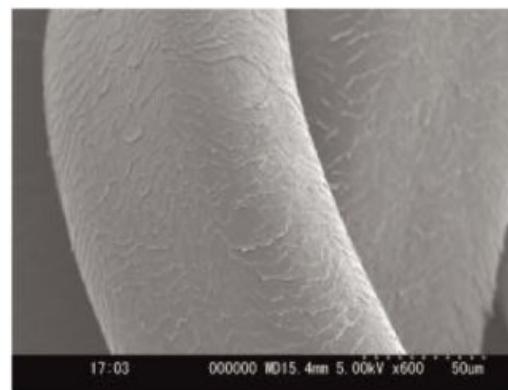
катионные ПАВ в одном углеводородном и хорошими антистатиками, используются в смягчителях белья, в косметике для волос.

Примеры:



триметиламмоний хлорид $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$,
диметиламмоний хлорид $(C_{16}H_{33})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$.

- (a) Производное гидроксиэтилцеллюлоз
- (b) Производное камеди гуара

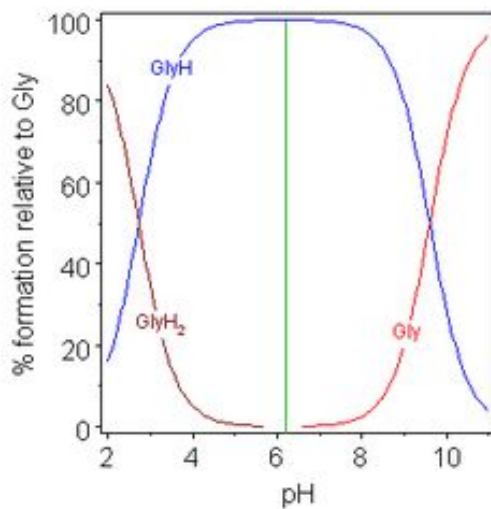
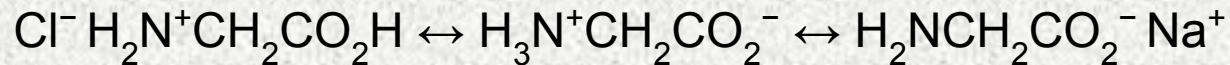


Изоэлектрическая точка

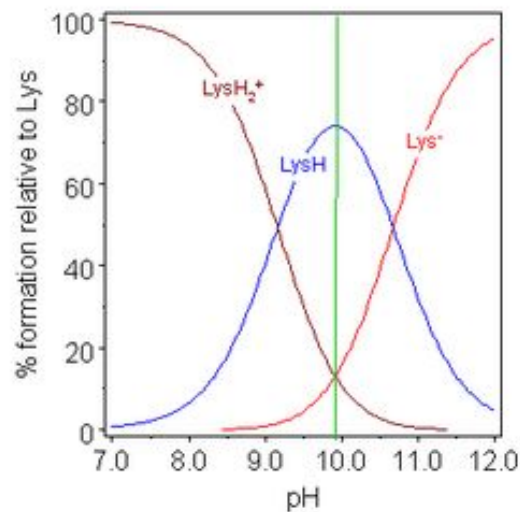
Изоэлектрическая точка – значение pH, при котором частица или амфотерная (макро)молекула электронейтральна.

Для аминокислот типа 1:1

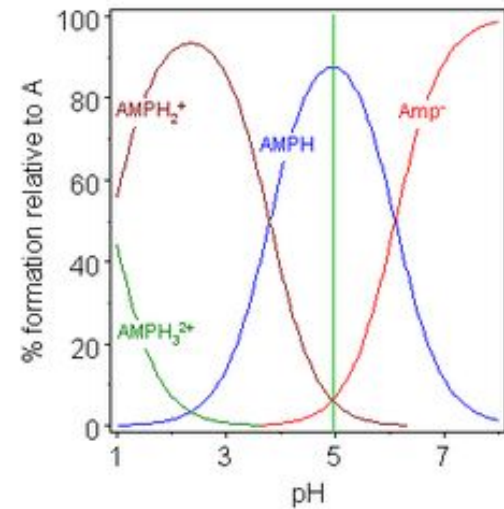
$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$



glycine pK = 2.72, 9.60



lysine pK = 2.15, 9.16, 10.67



Adenosine monophosphate pK = 0.9, 3.8, 6.1

Isoelectric point at 25 °C for selected materials in water (pH_{25°C}):

Note: The list is ordered by increasing pH values.

Vanadium (V) oxide (vanadia) V₂O₅: 1-2^[5] (3^[4])

Silicon dioxide (silica) SiO₂: 1.7-3.5^[4]

Silicon carbide (alpha) SiC: 2-3.5^[6]

Tin (IV) oxide SnO₂: 4-5.5 (7.3^[7])

Zirconium (IV) oxide (zirconia) ZrO₂: 4-11^[4]

Manganese (IV) oxide MnO₂: 4-5

Titanium (IV) oxide (titania) (rutile or anatase) TiO₂: 3.9-8.2^[4]

Iron (II, III) oxide (magnetite) Fe₃O₄: 6.5-6.8^[4]

Cerium (IV) oxide (ceria) CeO₂: 6.7-8.6^[4]

Chromium (III) oxide (chromia) Cr₂O₃: 7^[5] (6.2-8.1^[4])

Aluminium oxide (gamma alumina) Al₂O₃: 7-8

Thallium (I) oxide Tl₂O: 8^[8]

Alpha iron (III) oxide (hematite) Fe₂O₃: 8.4-8.5^[4]

Aluminium oxide (alpha alumina, corundum) Al₂O₃: 8-9

Yttrium (III) oxide (yttria) Y₂O₃: 7.15-8.95^[4]

Copper (II) oxide CuO: 9.5^[7]

Zinc oxide ZnO: 8.7-10.3^[4]

Lanthanum (III) oxide La₂O₃: 10

Nickel (II) oxide NiO: 10-11^[7] (9.9-11.3^[4])

Lead (II) oxide PbO: 10.7-11.6^[4]

Источник:
Wikipedia

Рекомендуемая литература

1. И.А. Тупорский, Краткий курс коллоидной химии, ч. - М.: МИТХТ, 2004.
2. Б.Д. Сумм, Основы коллоидной химии, - М.: Изд-во "Академия", 2006.
3. Ю.Г. Фролов, Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы, 3-е изд. - М.: Альянс, 2009.



Пожалуйста, задавайте
вопросы

