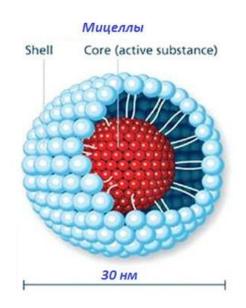


Жизнь — это особая коллоидная система, ... это особое царство природных вод. В.И. Вернадский

Методы диспергирования.

Строение мицеллы. Строения двойного электрического слоя. Электрокинетические явления в дисперсных системах.



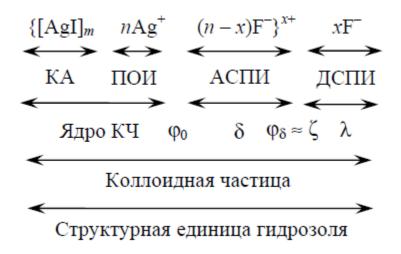
Мицеллы — это агрегаты поверхностно-активных веществ в коллоидном растворе, состоящие из большого количества амфифильных молекул. (Википедия)

Мицелла (новолат. micella, уменьшительное от лат. mica — крошка, крупинка) - отдельная частица дисперсной фазы золя, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой. Мицелла состоит из ядра кристаллической или аморфной поверхностного структуры и слоя, включающего сольватно связанные молекулы окружающей жидкости. Поверхностный слой М. лиофобного золя образован адсорбированными молекулами или стабилизирующего вещества. В случае лиофобных гидрозолей, стабилизованных электролитами, ядро М. окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, т. н. <u>двойным</u> электрическим слоем. Число положительных и отрицательных зарядов в нём одинаково, и поэтому М. в целом электронейтральна.

Модели строения двойного электрического слоя

- 1. Все электрические свойства межфазных поверхностей и явления, протекающие на них, обусловлены наличием ДЭС на границе раздела фаз
- 2. ДЭС, сформировавшийся на протяженной межфазной поверхности или на поверхности коллоидных частиц, состоит из двух обкладок: внутренней, которая образована потенциалопределяющими ионами (ПОИ), адсорбировавшимися на поверхности компактного агрегата (КА), и внешней, состоящей из противоионов (ПИ) адсорбционного (АСПИ) и диффузного слоев (ДСПИ)





Согласно современной теории строения ДЭС (*теория Штерна*), слой ПИ состоит из двух частей: одна часть находится вблизи межфазной поверхности (ядра КЧ) и образует адсорбционный слой противоионов, а другая — диффузный слой противоионов. Толщина АСПИ (δ) равна диаметру гидратированного противоиона, а толщина ДСПИ (δ) значительно больше и может в десятки и сотни раз превышать δ . Такая структура слоя ПИ определяется действием двух факторов: электростатическим полем с потенциалом ϕ_0 , стремящимся притянуть ПИ к поверхности частиц, и тепловым движением частиц, способствующим равномерному распределению ПИ по всему объему дисперсионной среды.

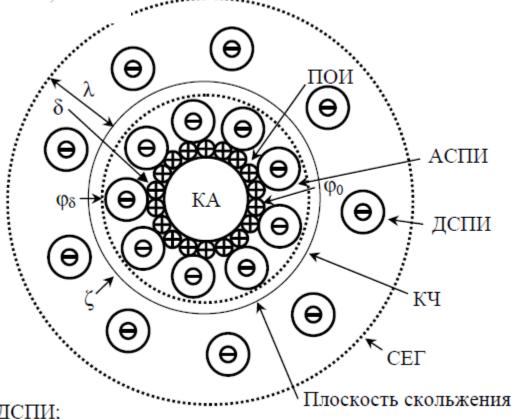
Строение структурной единицы гидрозоля (СЕГ)

ПОИ – потенциалопределяющие ионы;

АСПИ – адсорбционный слой противоионов;

ДСПИ – диффузный слой противоионов;

КЧ – коллоидная частица;



 δ – толщина АСПИ; λ – толщина ДСПИ;

 ϕ_0 – потенциал на границе слоев ПОИ/АСПИ;

φ_δ – потенциал на границе слоев АСПИ/ДСПИ;

С – потенциал на плоскости скольжения

Строение мицеллы

Золь иодида серебра получен методом химической конденсации при избытке нитрата серебра. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе? Напишите формулу мицеллы золя.

Решение: Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра:

$$AgNO_3(изб) + KI = AgI. + KNO_3$$

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим *правилом Фаянса-Панета-Пескова*: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

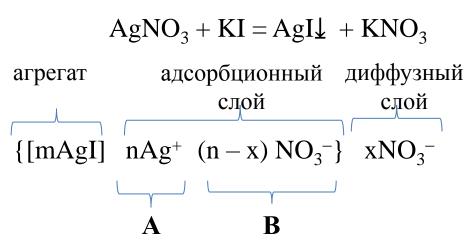
- □ входят в состав агрегата;
- □ способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- □ образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- □ изоморфны с ионами агрегата.»

Так как нитрат серебра взят в избытке, следовательно, раствор $AgNO_3$ будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

В соответствии с правилом Фаянса-Панета-Пескова, ионы Ag^+ будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы $-NO_3^-$ противоионами

Составные части коллоидной мицеллы



Агрегат — мельчайший кристаллик, состоящий из некоторого количества молекул нерастворимого в дисперсионной среде вещества;

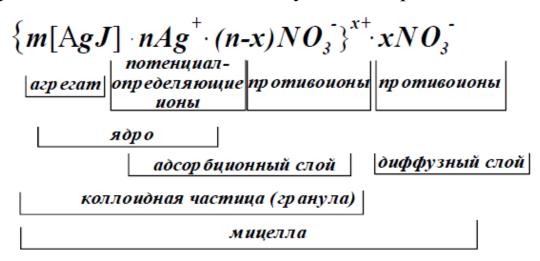
Ядро – включает агрегат и потенциалопределяющие ионы (A), входящие в адсорбционный слой (ионы стабилизатора)

Частица — включает ядро и противоионы (В) адсорбционного слоя **Мицелла** — включает частицу и противоионы диффузного слоя

Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Электролит, ионы которого образуют ДЭС, называется электролитом - стабилизатором, так как он стабилизирует золь, придавая ему агрегативную устойчивость

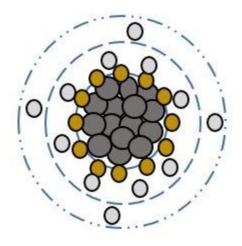
3. Формула мицеллы запишется следующим образом:



- m количество молекул или атомов, образующих агрегат; m n число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата; (n-x) число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);
- x число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя; x^+ заряд коллоидной частицы (гранулы).
 - 4. Так как коллоидная частица заряжена положительно, то при электрофорезе она будет двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоду).

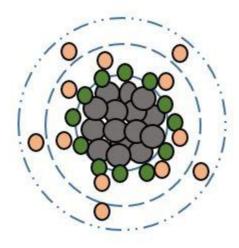
СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ СУЛЬФАТА БАРИЯ

В избытке Na₂SO₄



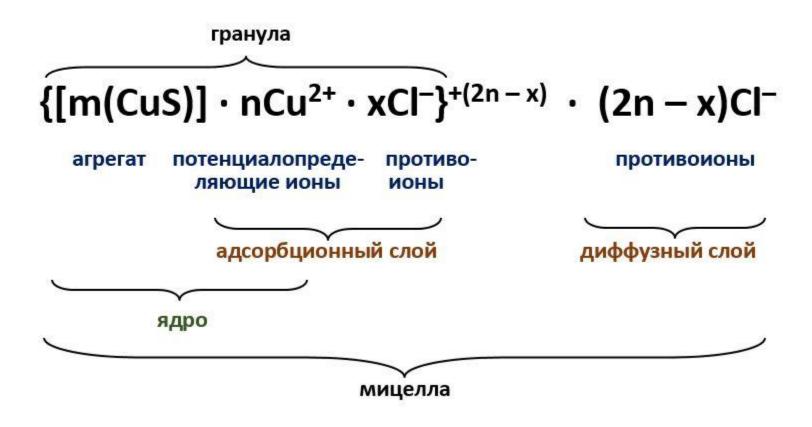
- - О- ионы SO₄²⁻
 - О- ионы Na⁺

В избытке ВаСІ2



- - ●- ионы Ва²⁺
 - О- ионы Cl⁻

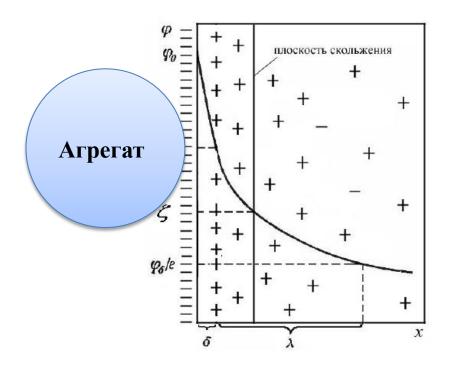
СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ СУЛЬФИДА МЕДИ



Двойной электрический слой и механизм его образования

Возникновение *двойного* электрического слоя (ДЭС) на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз и наличия избыточной поверхностной энергии.

Двойной электрический слой имеет свой потенциал ϕ , заряд q и емкость c.



Виды ДЭС: ионный, адсорбционный (белки, органические молекулы) и электронный (металлы, полупроводники)

Теория Гельмгольца-Перрена (1878)

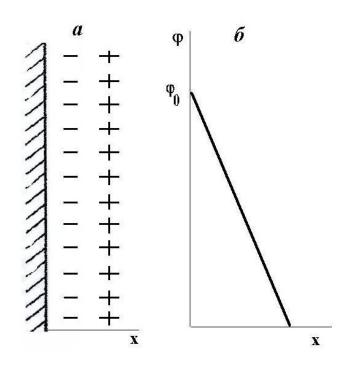


Рис.. Схема ДЭС (а) и зависимость **j** от расстояния (б) от твердой поверхности

По теории Гельмгольца-Перрена ДЭС состоит из 2-х плоских слоев зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого. Эту модель можно рассматривать как конденсатор, одна обкладка которого связана с твердой поверхностью, а другая — противоположно заряженная обкладка находится в жидкости

Ионы первого слоя удерживаются на твердой поверхности за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил, а ионы второго слоя — за счёт электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами. В соответствии с теорией плоского конденсатора, происходит линейное падение потенциала в пределах данного слоя. Модель не учитывает тепловое движение противоионов, не объясняет электрокинетические явления.

MΦ2. KX(3)

Модели (теории) двойного электрического слоя (ДЭС)

Впервые о ДЭС сказал Квинке (1859 г.), первую модель предложил Гельмгольц (1879).

1. Модель Гельмгольца: ДЭС - плоский конденсатор.

$$\varphi_0 = \frac{q}{C}$$

$$\varphi_0$$

потенциал – разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой;

q — заряд поверхности;

C – емкость конденсатора;

$$\delta = d_+ + d_-$$

 δ — толщина слоя Гельмгольца;

диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды

 ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость (вакуум);

Перрену и соответствующий скачок

$$\varphi_0 = \frac{q \cdot \delta}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

$$q \cdot \delta = 8.85 \cdot 10^{-12} \, \phi/M$$

Справедлива для золей с высокой концентрацией ионов >1М.

ДЭС по Гельмгольцу-

потенциалов.

Теория Гуи-Чепмена (1915 г.)

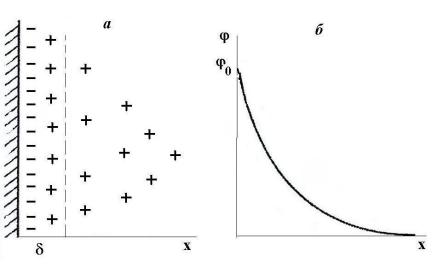


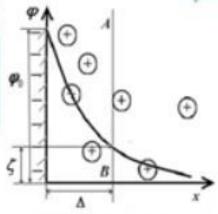
Рис.. Схема строения ДЭС (а) и зависимость j (б).

Согласно этой теории противоионы находятся под влиянием электростатических сил притяжения к потенциалопределяющим ионам и сил диффузии (теплового движения ионов), приводящих к размыванию внешнего слоя ионов, т.е. диффузионному расположению ионов в дисперсионной среде. Эта теория вводит понятие диффузный слой. Изменение потенциала в пределах ДЭС диффузный слой. происходит по экспоненциальному закону. Однако, она ионы рассматривает как точечные заряды, не имеющих собственных размеров и которые неограниченно близко подходят к поверхности; она не учитывает специфическую адсорбцию ионов; не объясняет явление перезарядки частиц ДФ.



2. Модель двойного электрического слоя (ДЭС) Гуи-Чэпмена

Качественное представление о строении ДЭС по теории Гуи – Чепмена



где: ϕ_0 — электрический потенциал, AB — плоскость скольжения (плоскость вдоль которой происходи разрыв ДЭС под действием электрического поля).

ДЭС имеет диффузное строение: ПИ находятся в жидкой фазе на некотором расстоянии от поверхности.

Потенциал ϕ_0 уменьшается по экспоненте.

Плоскость скольжения AB находится в жидкости на некотором расстоянии Δ от межфазной границы. Толщина слоя Δ не известна, но примерно составляет около 1 нм.

Пересечение AB с кривой падения потенциала дает величину ζ . 16

Теория строения ДЭС Гун - Чепмена (1910-1913 гг.)

Оснивные положения

- ПИ вблизи заряженной стенки находится под действием двух сил: электростатических и сил теплового движения, то есть на некотором расстоянии от поверхности.
- ПИ рассматриваются как материальные точки, имеющие заряд, но не имеющие объема.
- Распределение ПИ в поле электроститических сил поверхности твердой фазы подчаниется закону Больциана;

$$C_{\star} = C_0 e^{\frac{F_{L\phi}}{RT}}$$
 $C_{\star} = C_0 e^{\frac{F_{L\phi}}{RT}}$

где: $C_{\phi} = C_{+} + C_{-}$ концентрация ПИ и кононов в объеме раствора при ϕ = 0; $Fz\phi$ – работа по переносу 1 моль ионов из объема раствора, где ϕ = 0 в данную точку ДЭС (ПОИ заряжены отрицательно).

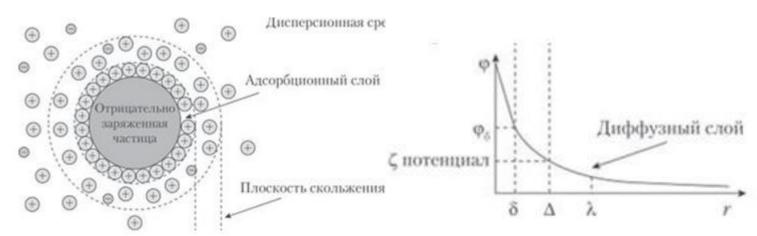


Строение двойного электрического слоя

согласно Штерну-Гельмгольцу-Гуи



Штерн Óтто (1888–1969)



ДЭС представляет собой сложное образование, включающее заряженную поверхность агрегата и прилегающие к ней заряженные слои адсорбированного вещества (слой Штерна) и приповерхностной жидкости (диффузный слой)

Теория Штерна (1924 г.)

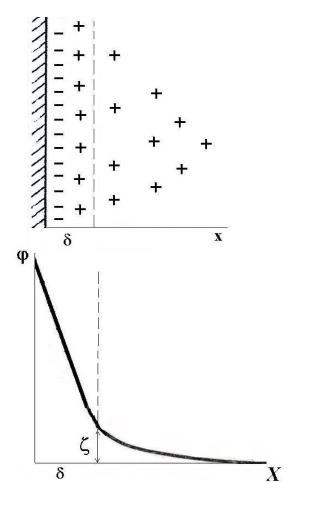
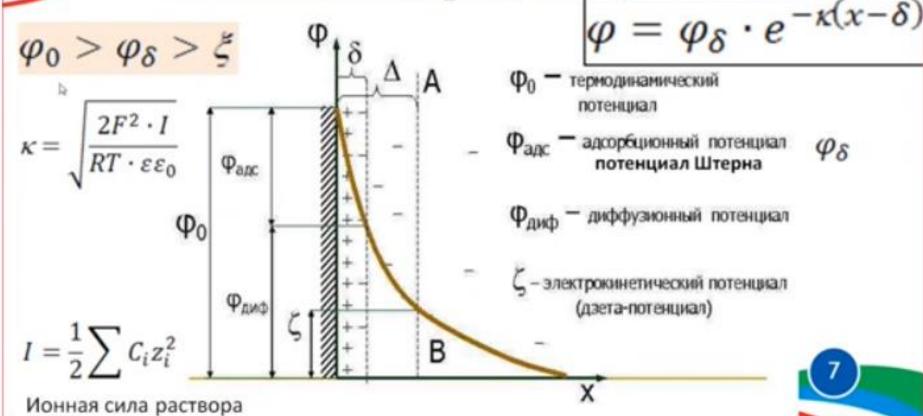


Схема строения ДЭС (a) и зависимость j (x) в теории Штерна

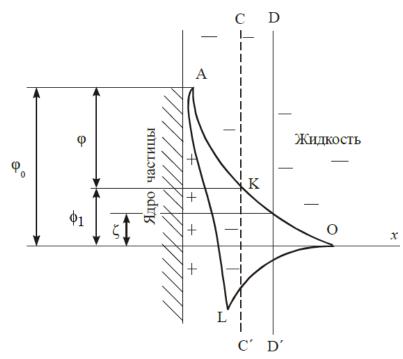
По этой теории часть противоионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности и образует слой, подобный слою Гельмгольца (адсорбционный слой). Оставшаяся противоионов находится в растворе движения образует результате теплового диффузный слой (слой Гуи). В адсорбционной части ДЭС наблюдается линейное снижение потенциала по мере удаления от границы В диффузной ДЭС фаз. части раздела потенциал снижается плавно ПО Штерн экспоненциальному закону. ввёл представление о конечных размерах ионов, учёл специфичность адсорбции



Модели (теории) двойного электрического слоя. 3. Модель Штерна (1924 г.)



Изменение потенциала в ДЭС



термодинамический

потенциал

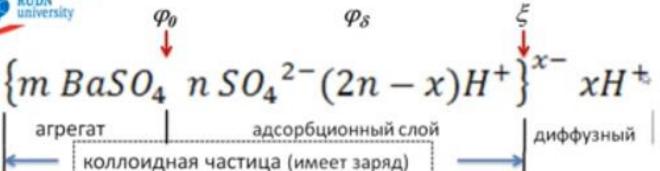
(поверхностный потенциал) — максимальная разность потенциалов между твердой поверхностью и всеми противоионами, вместе взятыми, т.е. полное падение потенциала от значения на поверхности агрегата до нулевого значения (кривая AKO)

адсорбционный потенциал (диффузный потенциал) - падение потенциала в адсорбционном слое (кривая АК), связанная с наличием в нем противоионов

электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) — разность потенциалов, возникающая на границе между подвижной и неподвижной фазами



Потенциалы ДЭС. Изоэлектрическое состояние.

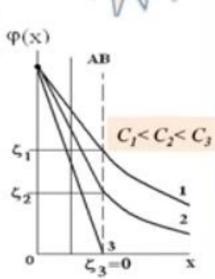


граница скольжения

AB

Мерой агрегативной устойчивости является дзета-потенциал ξ . При ξ = 0 (изоэлектрическое состояние) - быстрая коагуляция. В изоэлектрическом состоянии заряд частицы (гранулы) равен нулю (диффузного слоя нет). Частицы не отталкиваются диффузными слоями и не обладают электрофоретической подвижностью.

$$\{m BaSO_4 \ n SO_4^{2-}(2n-x)H^+\}^0$$



По влиянию на двойной электрический слой все электролиты делятся на две группы: индифферентные и неиндифферентные.

Индифферентными называются электролиты, не содержащие потенциал - определяющих ионов. Эти электролиты не способны достраивать кристаллическую решетку, адсорбироваться на поверхности и изменять величину потенциала поверхности

Неиндифферентные электролиты – это электролиты, не безразличные к поверхности агрегата мицеллы, они содержат потенциалопределяющие ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку поверхности и поэтому влияют на потенциал поверхности, а также на толщину ДЭС и на потенциал.

Действие индифферентных электролитов

- 1. Вызывают только концентрационную коагуляцию
- 2. Возможно два случая

(A)	(B)		
заряд иона-коагулятора не превышает (равен или меньше) по модулю величину заряда потенциалопределяющих ионов (ПОИ), входящих в состав исходного гидрозоля.	заряд иона-коагулятора больше заряда ПОИ		
$\{[\mathbf{AgCl}]_m nCl^{-1}\}$	$(n-x)K^{+}-xK^{+}$		
KNO ₃ , NaF и любой другой индифферентный электролит с однозарядным катионом			
Для гидрозоля с отрицательно заряженной коллоидной частицей ионом-коагулятором является катион			

Действие индифферентных электролитов

(A)	(B	,)
	/ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	

 $\{[\mathbf{AgCl}]_m \, nCl^-(n-x)K^+\}^- xK^+$

 KNO_3 , NaF любой И индифферентный электролит однозарядным катионом

другой $| Al(NO_3)_3$ (и любой другой индифферентный электролит, В

состав которого ВХОДЯТ

многозарядные катионы)

Увеличение концентрации противоионов – ионов К+ – в дисперсной системе приведет к сжатию диффузного слоя противоионов и уменьшению электрокинетического потенциала (ζ), который при определенной концентрации KNO₃ в дисперсной системе (в изоэлектрической точке (ИЭТ)) станет равным нулю. $\{[\mathbf{AgCl}]_m \, nCl^- \, nK^+\}^0.$

 $\{[AgCl]_m \, nCl^- \, (n/3)Al^{3+}\}^0 \, (U\ni T1),$ ${[AgCl]_m \, nCl^- \, (n \, / \, 3 \, + \, y)Al^{3+} \, 3yNO_3^{-}}^0 \, (ИЭТ$

2). свежий осадок можно перевести во взвешенное состояние (обратно в золь) путем

диссолюционной пептизации, просто добавляя в дисперсную систему воду $\{[AgCI]_m nCl^- (n/3-y)Al^{3+}\}^{3y-} yAl^{3+},$ $\{[AgCl]_m nCl^-(n-x)K^+\}^- xK^+$

 $\{[AgCl]_m nCl^-(n/3+y)Al^{3+}(3y-z)NO_3^-\}^{z+}NO_3^-$

Действие неиндифферентных электролитов

1. Вызывают только нейтрализационную коагуляцию

2. Возможно два случая				
(A)	(B)			
знак заряда неиндифферентного иона совпадает со знаком потенциалопределяющих ионов гидрозоля.	знак заряда неиндифферентного иона противоположен знаку заряда ПОИ			
$\{[\mathbf{AgCl}]_m nCl^-(n-x)K^+\}^- xK^+$				
КС1 или любой другой электролит, который содержит анионы, способные образовывать осадки с ионами серебра.	$AgNO_3$ (или любой электролит, который содержит катионы, способные образовывать осадок с ионами хлора).			
Происходит так называемое донасыщение поверхности компактного агрегата ПОИ. увеличение концентрации ИЭ приводит к сжатию диффузного слоя ПИ, переходу	Неиндифферентные ионы Ag ⁺ связывают ПОИ Cl ⁻ в труднорастворимое соединение AgCl, нейтрализуют потенциал поверхности; при этом происходит			
всех ПИ в адсорбционный слой и уменьшению электрокинетического	Нейтрализационная коагуляция гидрозоля При дальнейшем повышении			
потенциала (в изоэлектрической точке – до	концентрации AgNO ₃ в дисперсной			
нулевого значения).	системе происходит концентрационная			

ДСПИ.

коагуляции гидрозоля за счет сжатия

Действие неиндифферентных электролитов

(A)	(B)			
$\{[\mathbf{AgCl}]_m nCl^-(n-x)K^+\}^- xK^+$				
KCl	$AgNO_3$			
$\{[\mathbf{AgCl}]_m(n+x)Cl^-(n+x)K^+\}^{0}$	$\{[\mathbf{AgCl}]_{m+n}\}^{0}$ (ИЭТ 1), $\{[\mathbf{AgCl}]_{m+n} kAg^{+} kNO_{3}^{-}\}^{0}$ (ИЭТ 2).			
свежий осадок можно перевести во взвешенное состояние (обратно в золь) путем диссолюционной пептизации, просто добавляя в дисперсную систему воду	Осадок, полученный после коагуляции в первой ЗК, можно перевести во взвешенное состояние путем адсорбционной пептизации.			
$\{[\mathbf{AgCl}]_m (n+x)Cl^{-}(n+x-z)K^{+}\}^{z+}zK^{+}$	(KCl) {[AgCl] _{$m+n$} $kCl^{-}(k-z)K^{+}$ } ^{$z-zK^{+}$} (AgNO ₃) {[AgCl] _{$m+n$} $kAg^{+}(k-z)NO_{3}^{-}$ } ^{$z+zNO_{3}^{-}$}			

Прямые и обратные электрокинетические явления

К **прямым** электрокинетическим явлениям относят явления, при которых движение одной фазы дисперсной системы относительно другой происходит вследствие помещения системы в электрическое поле (вызвано разностью потенциалов в системе)., т.е. под действием приложенной к системе разности потенциалов наблюдаются движение фаз относительно друг друга; к ним относятся явления электрофореза и электроосмоса;

К обратным электрокинетическим явлениям относят явления, при которых движение одной фазы дисперсной системы относительно другой вызывает возникновение в системе разности потенциалов (электрического поля), т.е. в результате естественного или принудительного движения фаз относительно друг друга в дисперсной системе возникает разность потенциалов между ее частями; эти явления называются потенциалом течения и потенциалом седиментации.

Классификация и отличительные признаки электрокинетических явлений

Признаки	Электрофорез	Электроосмос	Потенциал (эффект) протекания	Потенциал (эффект) седиментации	
	Ф.Ф. Рейсс, 1809		Г. Квинке, 1859	Е. Дорн, 1878	
			Вода	Песок	
Схема процесса	2 - 1	1 +	3		
	1 — прозрачная вода; 2 — мутная вода; 3 — кварцевый песок				
Условия воз-			Вызывают движе-	Вызывают движение	
никновения	Подают внешн	ее напряжение	ние жидкой диспер-	частиц дисперсной	
_		1	сионной среды	фазы в жидкости	
Движущаяся фаза	Заряженные частицы дисперсной фазы	Жидкая диспер	рсионная среда	Заряженные частицы дисперсной фазы	
Наблюдаемый эффект	Движение к элекро- дам частиц дисперс- ной фазы	Вода движется к катоду	Измерительный прибор регистрирует появление электрического тока		
Измеряемая величина	Скорость движения частиц дисперсной фазы	Скорость движения жидкости	Разность потенциалов		

Электроосмос – это направленное перемещение жидкой дисперсионной среды в пористом теле под действием приложенной разности потенциалов.

Электрофорез -

направленное движение частиц твердой дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов.

Экспериментально электрофорез обнаруживается по выделению дисперсной фазы на одном из электродов или в приэлектродном пространстве, по смещению границы раздела коллоидная система — дисперсионная среда к одному из электродов (макроэлектрофорез), а также путем наблюдения за перемещением отдельных частиц с помощью микроскопа (микроэлектрофорез)

Электрофорез может происходить только в седиментационно устойчивых ультрамикрогетерогенных или микрогетерогенных свободнодисперсных системах с жидкой или газообразной дисперсионной средой

Электрофорез

Зная линейную скорость движения коллоидных частиц (ϑ) в электрическом поле, величину электрокинетического потенциала можно рассчитать по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\vartheta \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 H},$$

где η — вязкость дисперсионной среды; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды); ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; H — градиент электрического потенциала (напряженность электрического поля).

Электроосмос

Расчет электрокинетического потенциала при определении его электроосмотическим методом проводят по *уравнению Гельмгольца* — *Смолуховского*, которое для явления электроосмоса имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{\eta \vartheta_{o6}}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \mathfrak{E},$$

где η — вязкость дисперсионной среды; ϑ_{o6} — объемная скорость движения дисперсионной среды; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды); ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; I — сила тока; α — удельная электропроводность дисперсионной среды.

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

Электрофорез применяют в лечебных целях в физиотерапии. В химической промышленности он используется для осаждения дымов и туманов, для изучения состава растворов и др. Электрофорез является одним из наиболее важных методов для разделения и анализа компонентов веществ в химии, биохимии и молекулярной биологии. Одним из методов для подтверждения подлинности анализируемого белка и наличия белковых примесей в исследуемом образце является электрофоретическое исследование. Электрофорез занимает центральное место среди методов исследования белков и нуклеиновых кислот. Метод позволяет разделять макромолекулы, различающиеся по таким важнейшим параметрам, как размеры, пространственная конфигурация, вторичная структура и электрический заряд.

Потенциал седиментации — возникновение разности потенциалов по высоте столба суспензии, содержащей оседающие частицы.

 Потенциал
 течения
 (протекания)
 –

 возникновение
 разности
 потенциалов
 по

 толщине
 мембраны
 при
 протекании

 дисперсионной
 среды
 через
 поры
 мембраны
 за

 счёт перепада давления.

Потенциал течения $У_{pавнение}$ $\Gamma_{eльмгольца}$ — $C_{moлуховского}$ для расчета ζ -потенциала при помощи потенциала течения (E_{τ}) имеет вид

$$\zeta = \frac{\eta E_{_{\text{T}}}}{\varepsilon \varepsilon_0 P} \mathfrak{E},$$

где η — вязкость дисперсионной среды; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды); ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; P — приложенное давление; ϵ — удельная электропроводность дисперсионной среды.

Потенциал седиментации

Связь между потенциалом седиментации ($E_{\text{сед}}$) и электрокинетическим потенциалом (ζ) частиц выражается уравнением Гельмгольца — Смолуховского в виде

$$\zeta = \frac{\eta E_{\text{ceg}}}{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi(\rho_{\text{Д}\Phi} - \rho_{\text{ДCp}})g} \text{ ae,}$$

где η — вязкость дисперсионной среды; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды); ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; ϕ — объемная доля дисперсной фазы; $\rho_{\text{д}\Phi}$, $\rho_{\text{д}\text{Cp}}$ — соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение свободного падения; e — удельная электропроводность дисперсионной среды.

Явления потенциала седиментации и потенциала течения наблюдаются на производствах, где осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, способные стать причиной искровых разрядов, что может привести к пожарам или взрывам. Потенциал оседания удобно использовать для определения знака заряда частиц ДФ суспензий или эмульсий, так как фиксация разности потенциалов в слое жидкости представляет собой довольно простую для экспериментатора задачу. Учет потенциала седиментации при описании отдельных стадий технологических процессов позволяет в значительной степени облегчить контроль этих стадий.

Учет потенциала течения на практике имеет большое значение, поскольку в одних случаях это позволяет значительно упростить и удешевить некоторые стадии технологических процессов (фильтрование жидкости пористыми фильтрами и др.), а в других — снизить риски возникновения неполадок, аварий и катастроф. Так, протекание полярной жидкости, в которой растворены электролиты, через пористую перегородку приводит к возникновению на этой перегородке разности потенциалов. Эту разность потенциалов в одних случаях можно использовать как сигнал системы, позволяющий контролировать технологический процесс, в других — как фактор, ускоряющий (или замедляющий) перекачку.

Эффект Дорна (потенциал седиментации) применяется для измерения и регистрации вибрации и ускорения, главным образом, в летательных аппаратах.

MΦ2. KX(3)

Практическое значение электрофореза и электроосмоса в фармации и медицине

Фармация

• Контроль качества лекарств, ГОСТ анализ витаминов, ферментов и других фарм препаратов

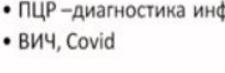
- Лечение. Физиотерапия. Лечебное веществ наносится на прокладки электродов.
- Диагностика заболеваний

Медицина

Молекулярная

генетика

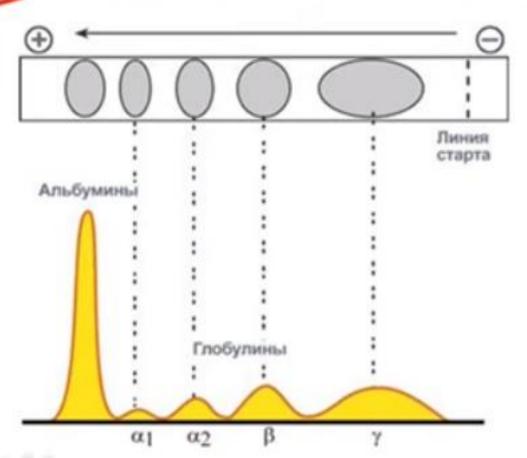
- Диагностика болезней на молекулярном уровне
- ДНК-диагностика,
- ПЦР диагностика инфекций







Электрофорез белков плазмы крови

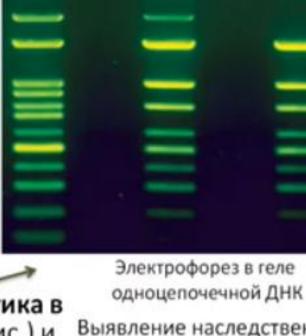


для аналитического электрофореза QI Axel

Сразу 12 образцов, анализ - 3 мин.







Выявление мутаций (скриннинг)

МЕДИЦИНСКАЯ ГЕНЕТИКА Флуоресцентные методы детекции

Компьютерный анализ

Генетическая диагностика в офтальмологии (см.рис.) и ПЦР-диагностика

наследственных болезней

Выявление наследственных болезней: ПЦР

 Полимеразная Цепная Реакция или специфическая амплификация ДНК

16

Лекция № 2 — Часть 2



По отношению к коллоидам очень важно заметить, что они способны «свертываться» (коагулировать) не только иногда при переменах температуры или от явного изменения в составе жидкости, в которой они висят, но иногда и от прибавки малейших количеств разных (но не всяких) солей, кислот и оснований.

Д.И. Менделеев

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Виды устойчивости дисперсных систем. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди

Устойчивость дисперсной системы.

Термодинамический подход: устойчивая система — это система, которой при данных конкретных условиях соответствует меньшее значение термодинамической функции

Энергия Гиббса $\Delta G = \Delta U - T \Delta S < 0$.

Кинетический подход: устойчивой системой принято считать такую, в которой основные параметры, определяющие дисперсность и равновесное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде, меняются с пренебрежимо малой скоростью

Виды устойчивости:

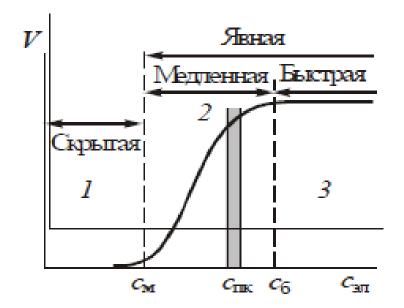
Седиментационная - способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде Агрегативная - способность системы сохранять на постоянном уровне степень дисперсности

Устойчивость дисперсной системы.

термодинамически	термодинамически
устойчивые системы	неустойчивые системы
лиофильные золи, микроэмульсии, гели, ксерогели из макромолекул	лиофобные золи, которые находятся в метастабильном состоянии и обладают некоторой кинетической устойчивостью

Химические и физико-химические факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем

Воздействие	Механизм действия		
при стабилизации		при коагуляции	
Посторонний электролит	Образуется ДЭС, обеспечивающий расклинивающее давление	Разрушается ДЭС	
Дисперсии другого соста- ва	Формируют в отдельных случаях защитные слои	Возникают эффекты гетероко- агуляции, гетероадагуляции, ИПДС	
Броуновское движение	Поддерживает непрерыв- ное хаотичное движение частиц дисперсной фазы	Способствует столкновениям частиц дисперсной фазы	
Повышение температуры	Увеличивает кинетичес- кую энергию частиц дис- персной фазы	Сообщает энергию активации коагуляции	
Понижение температуры	_	Приводит к вымораживанию растворителя из сольватного слоя	
Механическое перемешива- ние	Усиливает непрерывное движение частиц	Способствует частому столк- новению частиц дисперсной фазы, сообщает энергию акти- вации коагуляции	
Диализ	Удаляет ионы примесей, способные разрушить ДЭС	Удаляет ионы ДЭС	
Концентриро- вание золя	_	Уменьшаются толщина диф- фузного слоя и дзета-потенциал частицы	



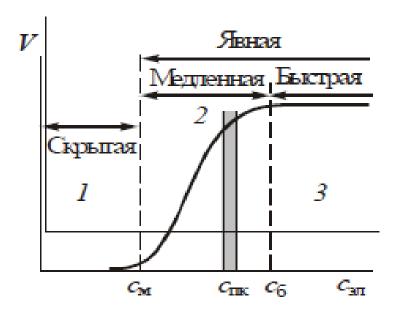
1. Первая зона представляет собой начальную стадию падения степени Ha дисперсности. ЭТОЙ стадии агрегирование частиц происходит без ВИДИМОГО разделения коллоидной фазы. Стадию системы на характеризуют изменение опалесценции, увеличение вязкости коллоидной системы, уменьшение осмотического давления И другие которые показатели, ОНЖОМ регистрировать только помощью приборов.

Кинетика коагуляции

Зависимость скорости коагуляции золя от концентрации коагулирующего электролита: 1 — зона скрытой коагуляции; 2 — переходная зона (медленная коагуляция); 3 — зона быстрой коагуляции

2. Зону перехода скрытой коагуляции в явную также называют медленной коагуляцией, или первой стадией явной коагуляции.

порог коагуляции, т. е. минимальная концентрация добавляемого электролита, вызывающая видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление осадка)
Порогу коагуляции соответствует снижение величины дзета-потенциала до критической величины, равной примерно 0,03 В. .



3. Явная быстрая коагуляция заключается в дальнейшем развитии процесса укрупнения коллоидных частиц и значительном падении степени дисперсности частиц золя. В системе визуально наблюдаются существенные изменения, в том числе: помутнение и последующее расслоение дисперсной фазы и дисперсионной среды, сопровождающееся выпадением осадка или образованием геля. Явная коагуляция всегда заканчивается разделением коллоидной системы на фазы.

Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион называют *ионом-коагулянтом*.

Закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов

Правило порога коагуляции:

Все сильные электролиты, добавленные к золю в достаточном количестве, вызывают коагуляцию.

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется порогом коагуляции. Его обзначают Ск (моль/л или ммоль/л).

$$C_{\rm m} = \frac{C_{\rm s} V_{\rm sm} 1000}{V_{\rm s} + V_{\rm sm}},$$

 $C_{
m II} = rac{C_{
m 3} V_{
m 3Л} 1000}{V_{
m 3} + V_{
m 3T}},$ где $C_{
m 3Л}$ – концентрация электролита, ммоль-экв/л; $V_{
m 3Л}$ – объем электролита. мл: $V_{
m 3}$ – объем электролита. мл: $V_{
m 3}$ – объем электролита.

Иногда вместо порога коагуляции используют величину V_{κ} , называемую коагулирующей способностью. Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моля электролита:

$$V_k = C_k^{-1}$$

меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность чем электролита.

Закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов

2) Правило знака заряда: коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Этот ион называют ионом-коагулянтом.

Мицелла

$$\{m[AgJ] \cdot nAg^{+} \cdot (n-x)NO_{3}^{-}\}^{x+} \cdot xNO_{3}^{-}$$

Коагулянт - KCl

Ион- Коагулянт - K+ или Cl- ?

Закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов

3) Правило валентности (правило Шульце – Гарди): коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

$$C_K^I: C_K^{II}: C_K^{III} = 1: \left(\frac{1}{2^6}\right): \left(\frac{1}{3^6}\right)$$
 $C_K = \alpha \cdot \left(\frac{1}{Z^6}\right)$

где α — постоянная для данной системы величина; Z — заряд иона-коагулянта; C^I_K , C^{II}_K — порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона-коагулянта.

Для золя As_2S_3 с отрицательным зарядом дисперсных частиц порог коагуляции для двухвалентных катионов (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}) примерно в 75–80 раз ниже, чем для одновалентных; для трехвалентных это соотношение еще больше (примерно в 550 раз).

Закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов

4) Правило размера коагулирующего иона:

коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называют лиотропными рядами, или рядами Гофмейстера

Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей адсорбционной способности:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$
.

В этой же последовательности возрастает и их коагулирующая способность. Для двухвалентных катионов этот ряд будет представлен следующими ионами:

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$
.

Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в следующей последовательности:

$$Cl^{-} < Br^{-} < NO_{3}^{-} < I^{-} < CNS^{-}$$
.

Виды коагуляции электролитами

концентрационная	нейтрализационная
происходит под действием индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не способных к специфической адсорбции.	вызывается неиндифферентными электролитами, содержащими ионы, способные адсорбироваться твердой поверхностью агрегата мицеллы и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя.
ионы этих электролитов не являются потенциалопределяющими	происходит нейтрализация потенциалопределяющих ионов Нейтрализация - неиндифферентный электролит следует добавить в строго эквивалентном количестве При избытке электролита происходит перезарядка коллоидных частиц
изменяют толщину диффузного слоя. сжимают ДЭС, что связано с перемещением ионов из диффузного в адсорбционный слой и уменьшением ξ-потенциала и коагуляции	снижается потенциал поверхности (ϕ_0) и величина ξ -потенциала. В результате ослабляются силы электростатического отталкивания и происходит слипание частиц.

Действие индифферентных электролитов

- 1. Вызывают только концентрационную коагуляцию
- 2. Возможно два случая

(A)	(B)	
заряд иона-коагулятора не превышает (равен или меньше) по модулю величину заряда потенциалопределяющих ионов (ПОИ), входящих в состав исходного гидрозоля.	заряд иона-коагулятора больше заряда ПОИ	
$\{[\mathbf{AgCl}]_m nCl^-(n-x)K^+\}^- xK^+$		
KNO ₃ , NaF и любой другой индифферентный электролит с однозарядным катионом	$Al(NO_3)_3$ (и любой другой индифферентный электролит, в состав которого входят многозарядные катионы)	
Для гидрозоля с отрицательно заряженной коллоидной частицей ионом-коагулятором является катион		

Концентрационная коагуляция электролитами

Концентрационная коагуляция золя хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра, при введении в золь нитрата калия.

Формула мицеллы имеет вид

$${n[AgCl] \cdot mAg^+ \cdot (m-x)NO_3^-}^{*+} \cdot xNO_3^-$$

При добавлении KNO₃ диффузный слой противоионов сжимается, формула мицеллы приобретает вид:

$$\{n[AgCl]\cdot mAg^{+} mNO_{3}^{-}\}$$

Так как в данном случае причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов, она называется концентрационной коагуляцией.

Нейтрализционная коагуляция электролитами

Нейтрализационная коагуляция происходит при добавлении к золю неиндифферентного электролита. При этом потенциалопределяющие ионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к уменьшению абсолютных величин термодинамического потенциала, а следовательно, и ξ -потенциала вплоть до нуля.

золь хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра

Формула мицеллы имеет вид

$${n[AgCl] \cdot mAg^+ \cdot (m-x)NO_3^-}^{*+} \cdot xNO_3^-$$

для нейтрализации потенциалопределяющих ионов Ag⁺ в золь необходимо ввести, например, хлорид калия. После добавления определённого количества этого неиндифферентного электролита мицелла будет иметь вид:

В системе не будет ионов, способных адсорбироваться на поверхности частицы AgCl, и поверхность станет электронейтральной. При столкновении таких частиц происходит коагуляция.



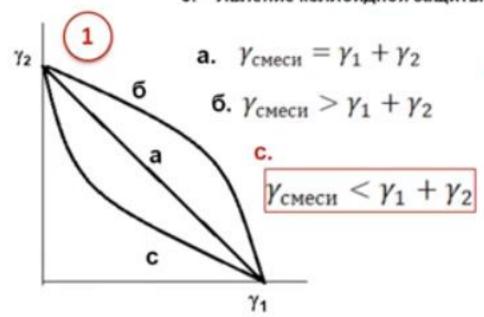
Особые случаи электролитной коагуляции.

- 1. Коагуляция смесью электролитов
- 2. Коагуляция много зарядными ионами (явление неправильных рядов)

Перезарядка

Е- потенциал равен нулю Н

- 3. Взаимная коагуляция и гетерокоагуляция
- Добавления малых количеств ВМС (сенсибилизация/флокуляция)
- Явление коллоидной защиты Лабораторная работа 8





en.ppt-online.org

Коагуляция

Привыкание. Эффект проявляется в том, что для достижения определенной степени коагуляции при медленном прибавлении электролита требуется большее количество этого электролита, чем при быстром разовом введении. Общепринятого объяснения этому явлению пока нет.

Сенсибилизация. Эффект заключается в понижении порога коагуляции золя электролитом в присутствии небольших добавок ВМС. Существует два объяснения этому процессу. В первом варианте предполагается взаимная коагуляция в системе из противоположно заряженных частиц золя и макромолекул ВМС. Во втором варианте принимают, что молекула ВМС адсорбируется одновременно на нескольких коллоидных частичках и как бы склеивает их, образуя при этом флокулы – рыхлые хлопьевидные частицы.

три основных механизма формирования ДЭС на межфазной поверхности:

Поверхностная ионизация. Образование ДЭС происходит за счет перехода ионов из одной фазы в другую, что обусловлено различной величиной химического потенциала иона в граничащих фазах.

знак и величина заряда поверхности одной фазы будет определяться потенциалопределяющими ионами, а компенсация этого заряда со стороны другой фазы осуществляется противо-ионами.

Адсорбция. Образование ДЭС происходит за счет избирательной адсорбции на межфазной поверхности ионов, не входящих в состав веществ, образующих фазу, т. е. в результате адсорбции примеси.

Ориентация полярных молекул сопряженных фаз. Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. В этом случае, согласно правилу Кёна, из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

Коагуляция — это процесс потери агрегативной устойчивости дисперсных систем, связанный с агрегацией частиц с образованием флокул.

Флокулы — это образования агрегатов частиц дисперсной фазы, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

Стадии коагуляции:

1 стадия – скрытая коагуляция.

На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия – явная коагуляция.

На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Коагуляцию вызывают как физические, так и химические воздействия.

К физическим относят перемешивание, механическую вибрацию, воздействие ультразвука, электрического или магнитного поля, изменение температуры, различные виды излучения (ультрафиолетовое, рентгеновское, радиоактивное). Основным химическим воздействием, вызывающим коагуляцию коллоидных растворов, является растворение в дисперсионной среде электролитов.

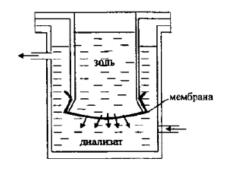
Методы очистки коллоидно-дисперсных систем

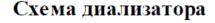
Диализ — очистка золей от примесей с помощью полупроницаемых мембран, омываемых чистым растворителем

Электродиализ — диализ, ускоренный за счет электрического поля.

Ультрафильтрация

очистка путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через полупроницаемую мембрану (ультрафильтр).





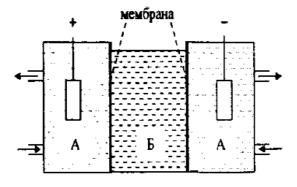


Схема электродиализатора

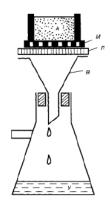


Схема прибора для ультрафильтрации

При электрофорезе измеряют скорость движения частиц твердой фазы, которая определяется величиной ξ-потенциала

$$U_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi \xi}{k_{\Phi} \pi \eta l},$$

где U_0 — скорость электрофореза, м/с; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 — электрическая постоянная, равная $8,9\cdot 10^{-12}~{\rm A\cdot c/B\cdot m};~\Delta\phi$ (E) — разность потенциалов от внешнего источника, B; ξ — электрокинетический потенциал, B; k_{ϕ} — коэффициент, значение которого зависит от формы частиц, для частиц сферической формы $k_{\phi}=6$, для частиц цилиндрической формы $k_{\phi}=4$; π — число Пифагора; η — вязкость дисперсионной среды, ${\rm H\cdot c/m^2};~l$ — расстояние между электродами, м.

Скорость электрофореза изменяется пропорционально напряженности электрического поля, поэтому не является характеристикой частиц дисперсной фазы. Для этого используют значение электрофоретической подвижности (Uэф), которая определяется скоростью движения частиц при электрофорезе при градиенте потенциала (H), равном 1 В/м, и рассчитывается по формуле

$$U_{\ni \Phi} = \frac{U_0}{H} = \frac{U_0}{\Delta \phi / l} = \frac{U_0 l}{\Delta \phi} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \xi}{k_{\Phi} \pi \eta}.$$

Значение градиента потенциала электрического поля (H) u ξ -nотенциала определяются по формулам:

$$H = \frac{\Delta \varphi}{l}; \qquad \xi = \frac{k_{\varphi} \pi \eta U_{\vartheta \varphi}}{\varepsilon \varepsilon_0}.$$

Уравнение, по которому проводится расчет ξ-потенциала для процессов электроосмоса, имеет вид

$$\xi = \frac{U_{30}k_{\Phi}\pi\eta l}{\varepsilon\varepsilon_{0}\Delta\varphi S},$$

где Uэо — объемная скорость движения дисперсионной среды (жидкости) через мембрану площадью S, M^3/c .

Выражения концентрации дисперсной фазы

Концентрация	Определение	Единицы измерения
Численная v (счетная, частичная)	Число частиц (N_{ϕ}) в единичном объеме дисперсной системы (V_c) , т.е. число частиц в 1 м ³ $v = N_{\phi}/V_c$	M^{-3}
Массовая v _м	Масса дисперсной фазы в единице объема $v_{_{\rm M}} = m_{_{\rm C}}/V_{_{\rm C}}$	кг / м ³
Объемная v _{об}	Объем дисперсной фазы (V_{ϕ}) , приходящийся на единичный объем дисперсной системы $v_{of} = V_{\phi}/V_{c}$	Безразмерная

Коагуляция	Пептизация
Заряд коллоидных частиц понижается	Заряд коллоидных частиц повышается.
Структура мицеллы нарушается: диффузная ионная атмосфера исчезает, гидратация частиц резко понижается	Структура мицеллы восстанавливается: появляется диффузная ионная оболочка, восстанавливается гидратация частиц.
Силы притяжения между частицами начинают превышать силы взаимного отталкивания одноименных зарядов, лежащих ниже критического потенциала коагуляции.	Силы взаимного отталкивания между частицами с одноименным зарядом, лежащим выше критического потенциала пептизации, начинают превышать силы притяжения
Частицы слипаются в агрегаты, образуя хлопья: золь переходит в осадок.	Агрегаты частиц распадаются, частицы осадка разъединяются, осадок снова переходит в золь.
Броуновское движение частиц вследствие их укрупнения прекращается	Броуновское движение коллоидных частиц восстанавливается

Строение двойного электрического слоя

Толщина ионной сферы $\lambda = 1/\chi$ рассчитывается по уравнению

$$\chi^2 = \frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT},$$

где F – постоянная Фарадея ($F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль); ϵ – $\chi^2 = \frac{2F^2I}{\epsilon\epsilon_0 RT}$, диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8,85\cdot10^{-12}$ Ф/м); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31 \, \text{Дж/(моль·К)}$); Т – температура, К; І – ионная сила раствора, определяется по формуле

 $I = \frac{1}{2} \sum_{i} C_i Z_i^2$

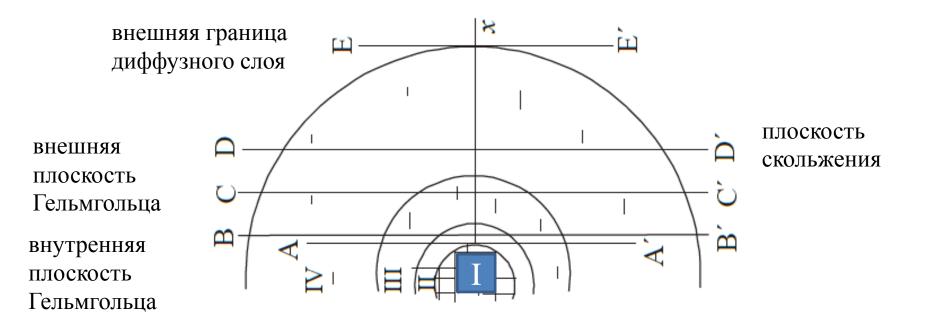
где C_i – концентрация иона электролита; Z_i – заряд иона.

Если предположить, что расстояние от поверхности $x = \lambda = 1/\chi$ и подставить в уравнение Гуи – Чепмена, то:

$$\varphi = \varphi_{\delta} \cdot e^{\frac{1}{\chi} \cdot \chi} = \varphi_{\delta} / e.$$

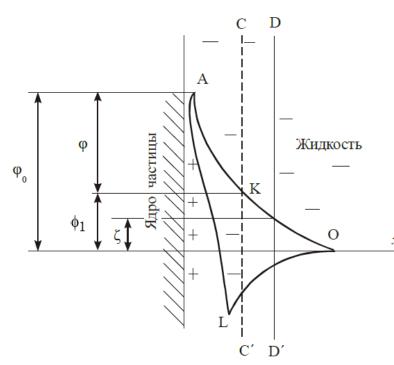
Отсюда за толщину диффузионного слоя Гуи принято считать такое расстояние от межфазной поверхности, на котором диффузионный потенциал ϕ_{δ} уменьшается в eраз. Толщина слоя Гуи зависит от концентрации ионов в растворе, их заряда, температуры, диэлектрической проницаемости среды.

Схема строения двойного электрического слоя:



а — мицелла: I — агрегат; II — слой потенциалобразующих ионов (на внутренней плоскости Гельмгольца); III — слой адсорбированных противоионов (на внешней плоскости Гельмгольца); IV — диффузный слой; б — плоскости, выделяемые в ДЭС: AA — поверхность агрегата; BB — внутренняя плоскость Гельмгольца; СС — внешняя плоскость Гельмгольца; DD — плоскость скольжения; EE — внешняя граница диффузного слоя

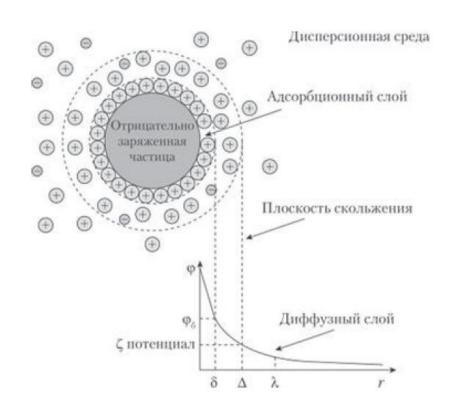
Изменение потенциала в ДЭС



Различают термодинамический (ϕ_0) , диффузный (ϕ_1) и электрокинетический потенциалы (ξ) .

АКО — соответствует изменению термодинамического потенциала (ϕ_0), АК — диффузному потенциалу (ϕ_1), КО — ξ электрокинетическому потенциалу , ALO — падению потенциала при перезарядке поверхности агрегата;

Строение двойного электрического слоя



Падение потенциала в адсорбционном слое ПО аналогии ПЛОСКИМ линейный носит конденсатором В диффузионной характер. части изменение потенциала с расстоянием подчиняется экспоненциальной зависимости согласно уравнению Гуи – Чепмена

$$\varphi_{x} = \varphi_{1} \cdot e^{-kx}$$

где κ — величина обратная толщине диффузного слоя; $\delta = 1/\kappa = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon R T / 2 F^2 I}$; ϵ_0 — электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$); ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; I — ионная сила раствора. κ — расстояние от межфазной поверхности;





 $U_{3\dot{\Phi}}$

Скорость электрофореза, м/с

$$H = \frac{E}{L}$$

Градиент электрич. поля, В/м

$$H_{3\dot{\Phi}} = \frac{U_{3\dot{\Phi}}}{H} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta\cdot\psi}\cdot\xi$$

 электрофоретическая подвижность, м²/В с

ү –фактор формы:

0,66 у сфер,

1 у палочек

Электрофорез (А) и электроосмос (В)



 $U_{3/0}$

Скорость электроосмоса, м/с

L – расстояние между электродами, м !!!

E - разность потенциалов, В

$$\frac{U_{3/0}}{H} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \cdot \xi$$

частицы

мембрана

Противоионы

 $\eta-$ вязкость дисперсии, Па \cdot с

$$\{m SiO_2 \ n SiO_3^{2-}(2n-x)H^+\}^{x-} xH^+$$

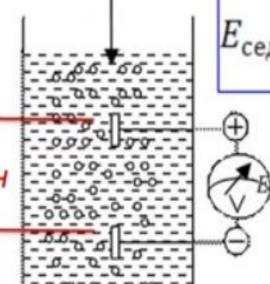
12



Потенциал седиментации (C). Потенциал течения (D).

эффект Дорна

На частицы действует сила тяжести

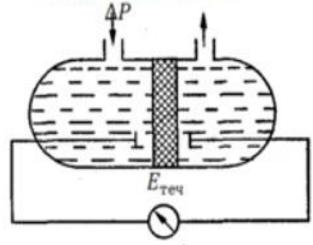


$$E_{\text{сед}} = \frac{F_{\text{сед}} \cdot \varepsilon \varepsilon_0}{\eta \cdot \kappa} \cdot \xi$$

Общее всех электрокинетических явлений: в формулах Гельмгольца (электрокинетический потенциал & (дзета)

$$F_{\text{сед}} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) v \boldsymbol{H}$$



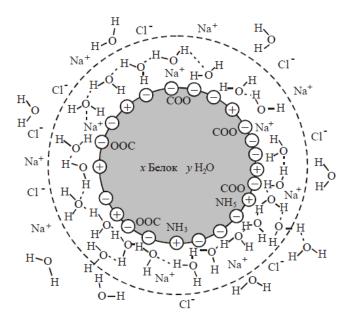


$$E_{\text{теч}} = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon \varepsilon_0}{\eta \cdot \kappa} \cdot \xi$$



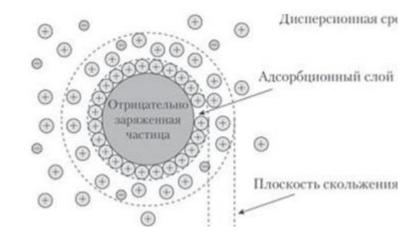
адсорбционно-сольватный фактор

В лиофобных золях сольватные оболочки образуются сольватными слоями ионов двойного электрического слоя



Строение золя глобулярной частицы белка в присутствии NaCl: (штриховой линией показаны водородные связи между отдельными молекулами воды)

В лиофильных золей рассматриваются два варианта формирования сольватных оболочек: образование двойного электрического слоя и взаимодействие молекул растворителя (например, воды) с полярными группами, входящими в состав молекул лиофильного золя

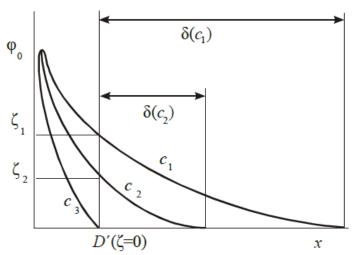


Электрокинетический потенциал

для граничных условий от $\phi_x = \xi \ npu \ x = \delta$ до $\phi = 0 \ npu \ x = 0$,

$$\zeta = \phi_1 \exp\left(-x\sqrt{\frac{2F^2I}{\epsilon\epsilon_0 RT}}\right).$$

диэлектрическая проницаемость среды, ионная сила, температура влияют на величину дзета-потенциала



величина электрокинетического потенциала определяется толщиной диффузного слоя δ и находится в обратной зависимости от концентрации растворенного электролита.

Кривые падения потенциала в ДЭС в присутствии добавок индифферентного электролита $c_1 < c_2 < c_3$

Термодинамические факторы, определяющие агрегативную устойчивость дисперсной системы

- 1) адсорбционно-сольватный фактор устойчивости обусловлен взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой или адсорбцией веществ-стабилизаторов на поверхности частиц дисперсной фазы;
- 2) энтропийный фактор устойчивости действует в основном в ультрамикрогетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение; сущность его состоит в стремлении частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по всему объему системы;
- 3) электрический фактор устойчивости дисперсных систем обусловлен существованием на межфазной границе дисперсной фазы двойного электрического слоя.