

Лекция № 2 – Часть 1



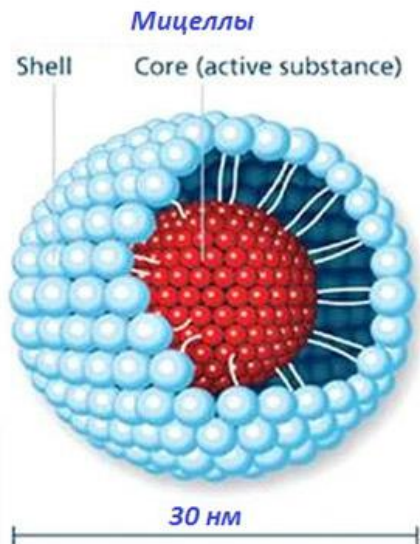
Жизнь – это особая коллоидная система, ... это особое царство природных вод.

В.И. Вернадский

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

Основное содержание предыдущей лекции

- **Физическая химия** изучает происходящие изменения в системах, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения - тепловую, лучистую, электрическую и т.п
- **Коллоидная химия** - химии дисперсных систем и поверхностных явлений, возникающих на границе раздела фаз.
- **Дисперсная среда** состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды
- **Дисперсная среда** характеризуется гетерогенностью, дисперсностью и повышенной поверхностной энергией на границе раздела фаз
- **Классификация дисперсных систем**
 - различии размеров частиц ДФ (*грубодисперсные и среднедисперсные,; высокодисперсные,*
 - различном взаимодействии ДФ и ДС (*лиофильные и лиофобные*);
 - наличии или отсутствии взаимодействия между частицами ДФ (*свободно-дисперсные и связнодисперсные*);
 - различном агрегатном состоянии ДФ и ДС
- **Методы получения дисперсных систем** – диспергация, агломерация
- **Структура мицеллы** – основная структурная единица золя



Рассмотрим образование золя иодида серебра при избытке нитрата серебра:



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

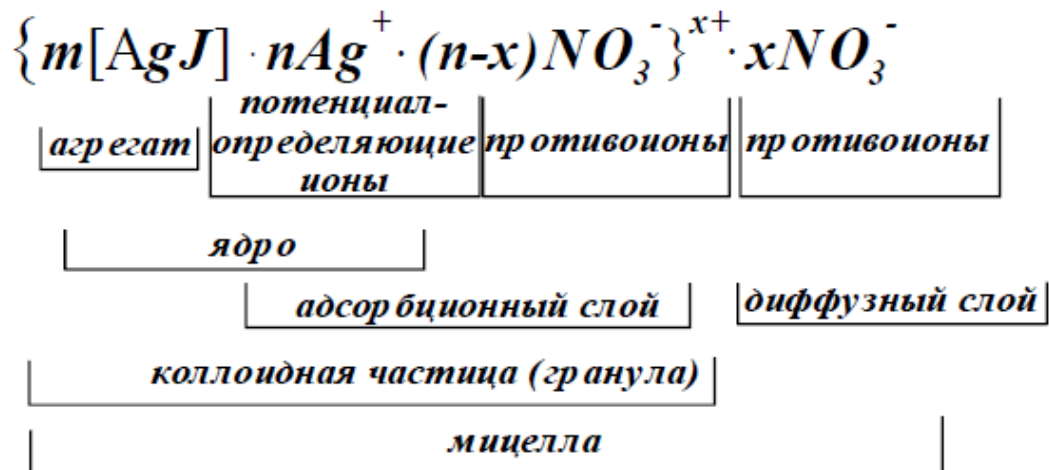
- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Так как нитрат серебра взят в избытке, следовательно, раствор AgNO_3 будет являться электролитом-пептизатором, ионы которого будут образовывать ДЭС



Строение мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра

В соответствии с правилом Фаянса-Панета-Пескова, ионы Ag^+ ($AgNO_3$ взят в избытке, а KI израсходован) будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы $-NO_3^-$ противоионами



Основные положения, лежащие в основе всех теорий ДЭС

1. ДЭС плоский ($\delta \ll r$).
2. ДЭС состоит из относительно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы ПОИ и эквивалентного числа ПИ в жидкой дисперсионной среде.
3. ПОИ равномерно распределены по поверхности дисперсной фазы.
4. Между ПИ адсорбционного слоя и диффузного слоя, существует динамическое равновесие.
5. Дисперсионная среда непрерывна и ее влияние на ДЭС определяется величиной диэлектрической проницаемости (ϵ).

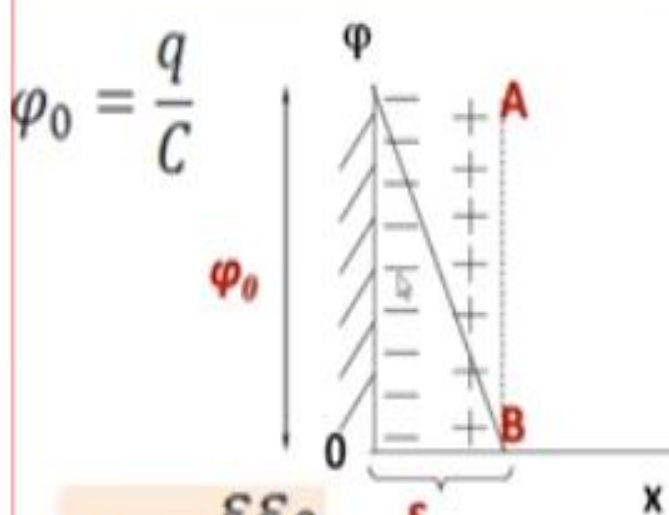
Отличие теорий в том, что их авторы давали различные толкования структуры слоя ПИ, то есть строению внешней обкладки ДЭС.

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

Модели ДЭС

Идею существования ДЭС предложил Квинке (1859), а модель ДЭС Гельмгольц (1879) далее ее развивал Ж.Б. Перрен, но уже в 1904 Г.

1. **Модель Гельмгольца – 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



φ_0 – термодинамический потенциал. Это межфазный потенциал – разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой;

q – заряд поверхности;

C – емкость конденсатора;

δ – толщина слоя Гельмгольца;

ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость (вакуум);

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

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta}$$

ДЭС по Гельмгольцу-Перрену и соответствующий скачок потенциалов.

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

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$$

Справедлива для золь с высокой концентрацией ионов >1М.

Теория Гельмгольца-Перрена (1878)

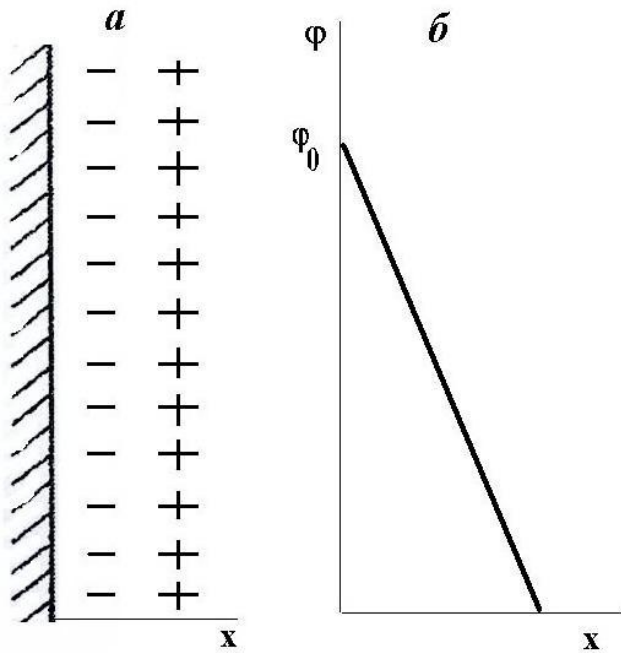


Рис. Схема ДЭС (а) и зависимость j от расстояния (б) от твердой поверхности

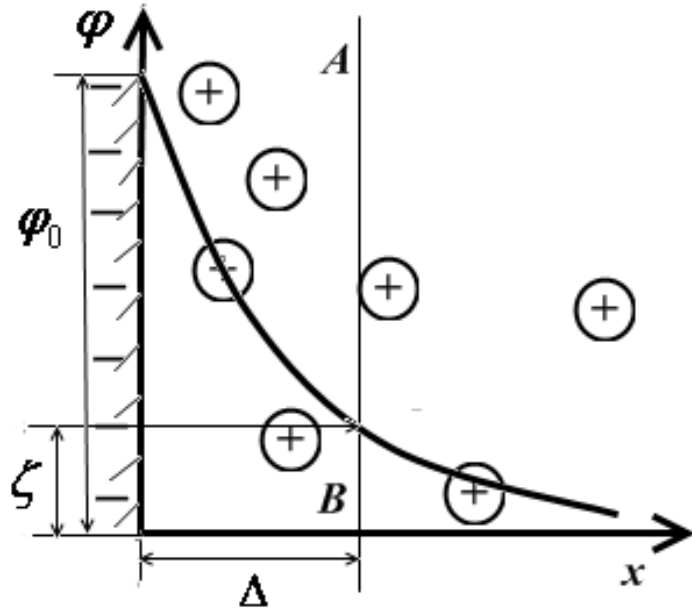
Ионы первого слоя удерживаются на твердой поверхности за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил, а ионы второго слоя – за счёт электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами. В соответствии с теорией плоского конденсатора, происходит линейное падение потенциала в пределах данного слоя.

Модель Гельмгольца – Перрена позволяет количественно оценить емкость ДЭС.

Модель не учитывает тепловое движение противоионов, не объясняет электрокинетические явления. Не учитывается зависимость емкости и заряда поверхности от концентрации электролита и температуры

Модели ДЭС

2. Модель Гуи-Чепмена (1915 г.)



Основные положения

1. ПИ находятся под влиянием электростатических сил притяжения к ПОИ и сил диффузии (теплового движения ионов), приводящих к размыванию внешнего слоя ионов, т.е. диффузионному расположению ионов в дисперсионной среде.
2. ПИ рассматриваются как материальные точки, имеющие заряд, но не имеющие объема
3. Распределение ПИ в поле электростатических сил поверхности твердой фазы подчиняется законам Больцмана

$$C_+ = C_\Phi \cdot e^{-\frac{Fz\phi}{RT}}$$

$$C_- = C_\Phi \cdot e^{\frac{Fz\phi}{RT}}$$

$$C_\Phi = C_+ + C_-$$

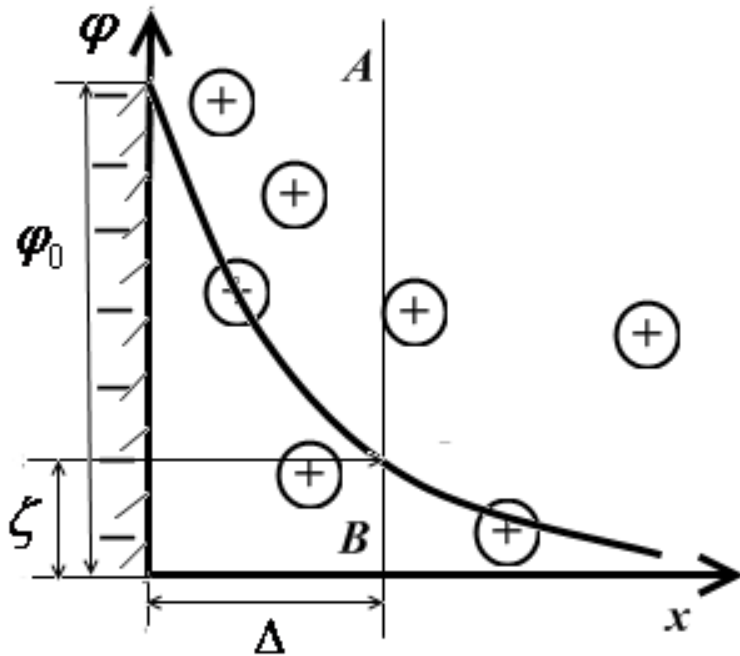
C_Φ – концентрация ПИ в объеме раствора при $\phi = 0$

$Fz\phi$ - работа по переносу 1 моль ионов из объема раствора где $\phi=0$ в данную точку ДЭС (ПОИ заряжены отрицательно)

F – постоянная Фарадея ($F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль)

Модели ДЭС

2. Модель Гуи-Чепмена (1915 г.)



$\varphi_{\text{ф}}$ - электрический потенциал
AB - плоскость скольжения
(плоскость вдоль которой происходит разрыв ДЭС под действием электрического поля)

Недостатки

- Ионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющих собственных размеров и которые неограниченно близко подходят к поверхности;
- Не учитывается специфическая адсорбция ионов; не объясняется явление перезарядки частиц ДФ.
- Не учитывается увеличение эффективности действия ионов при увеличении их радиуса;
- Не может объяснить перезарядку ДЭС;
- Не подходит для определения ДЭС в концентрированных растворах

Модели ДЭС

3. Строение двойного электрического слоя (1924)



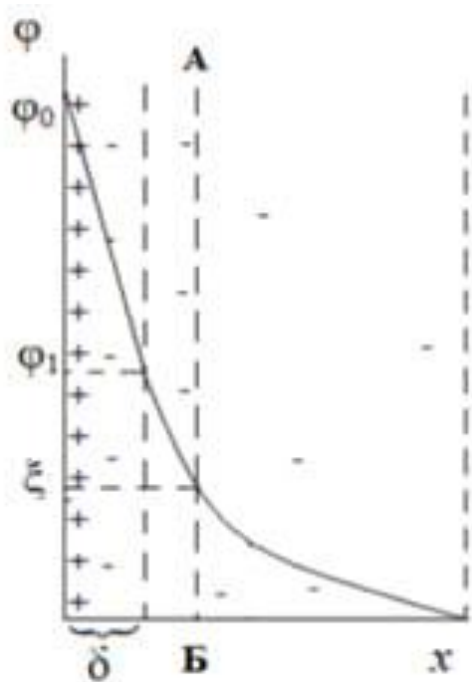
В 1924 г. Штерн предложил схему строения ДЭС, в которой объединил теории Гельмгольца – Перрена и Гуи – Чепмена.

Штерн Óтто
(1888–1969)

Противоионы ориентируются около заряженной поверхности под действием трех сил:

- 1) электростатических (кулоновских) сил притяжения,
- 2) специфических (адсорбционных) сил притяжения;
- 3) сил теплового движения, стремящихся равномерно распределить ионы по объему ДЭС.
- 4) Ионы он представлял как частицы имеющие конечные радиусы;
- 5) Учет энергии специфического адсорбционного притяжения противоионов к поверхности.

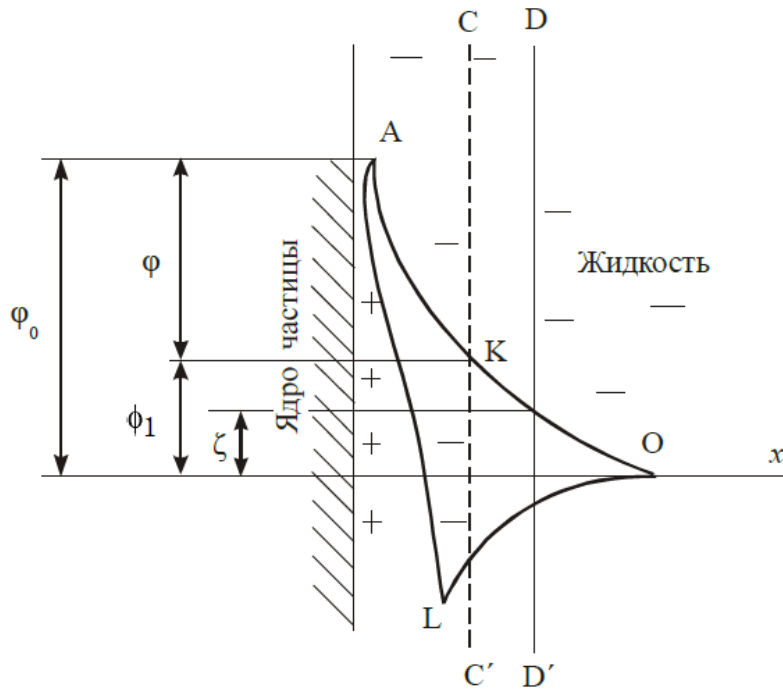
Теория Штерна (1924 г.)



Согласно современной теории слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной δ , которая равна радиусу гидратированных ионов, его составляющих. Другая часть противоионов находится в диффузной части — диффузный слой (слой Гуи) с потенциалом φ_δ , толщина λ которой может быть значительной и зависит от свойств и состава системы.

Внутреннюю (плотную) часть Штерн представил как адсорбционный моноионный слой, в котором противоионы примыкают к поверхности благодаря электростатическим силам и специфическому взаимодействию. Введенный Штерном потенциал φ_δ часто называют штерновским (адсорбционным)

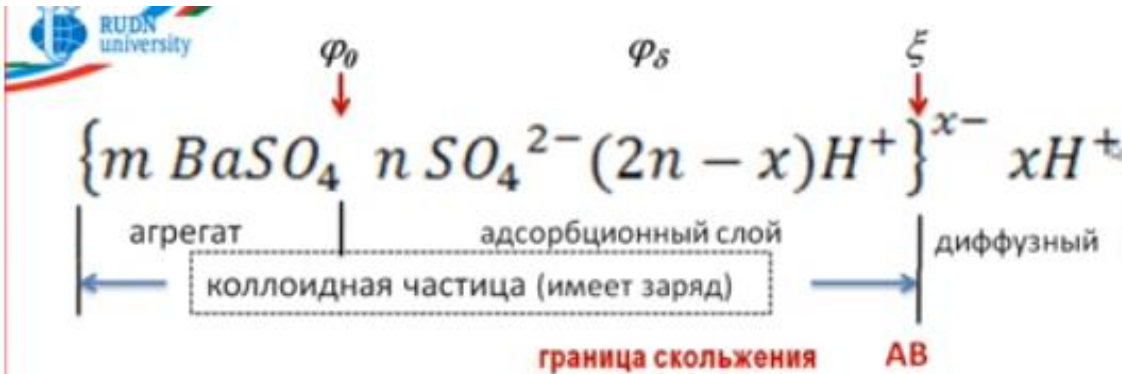
Изменение потенциала в ДЭС



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 АКО)

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

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



Основные выводы из Теории Штерна

- При введении электролитов в систему ионы из диффузионного слоя переходят в адсорбционный слой из-за чего ζ -потенциал уменьшается и может достичь нуля.
- При разбавлении системы ζ -потенциал увеличивается.
- На размер ДЭС сильно влияет природа противоионов
 - чем больше валентность противоиона, тем меньше ДЭС и меньше ζ -потенциал.
 - если валентность атомов ПОИ одинакова, то толщина диффузного слоя и ζ -потенциал определяются специфической адсорбцией – увеличение адсорбции вызывает сжатие слоя;
 - чем больше радиус иона (чем меньше гидратируемость), тем меньше ДЭС;
 - чем больше поляризуемость системы, тем меньше ДЭС.

Часть 2

Прямые и обратные электрокинетические явления

Электрокинетические явления связаны с наличием у коллоидных частиц двойного электрического слоя. Это явления, при которых происходит движение двух фаз дисперсной системы относительно друг друга – либо под действием электрического поля, либо само движение вызывает образование электрического поля.

1 рода



2 рода

Связаны с перемещением одной из фаз под действием разности потенциалов – *электрофорез и электроосмос*

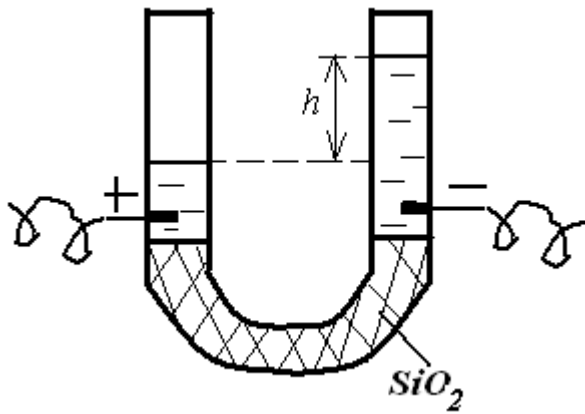
Проявляются, когда взаимное перемещение фаз вызывает возникновение разности потенциалов – *потенциал седиментации (эффект Дорна) и потенциал протекания (эффект Квинке)*

Электрокинетические явления 1 рода

Фердинанд Фридрихович
Рейс (1778-1852),

Электроосмос - явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.

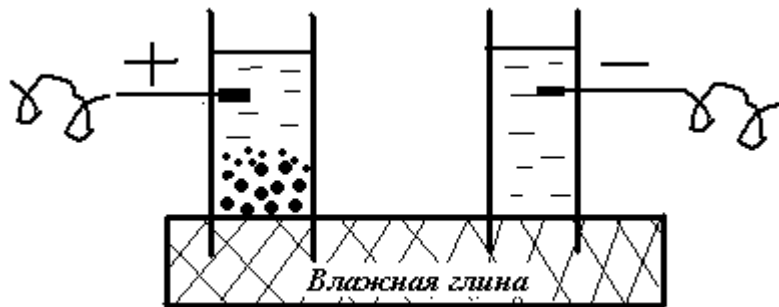
Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейсом в 1808 г. Рейс исследовал явление электролиза воды (открытое Фарадеем). С целью разделения продуктов электролиза он заполнил нижнюю часть U-образной трубки толченым кварцем и заметил, что приложение внешнего напряжения к электродам (100 В) приводит к перемещению воды в сторону отрицательного электрода. Это явление было названо электроосмосом.



Электрокинетические явления 1 рода

Электрофорез - (от электро- + др. -греч. φορέω «переносу») явление перемещения дисперсной фазы относительно жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля

Во второй серии опытов Рейс погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, наполненные водой, в трубки были введены электроды. После включения электрического тока наблюдалось движение отрывающихся частичек глины к положительному электроду. Это явление было названо электрофорезом.

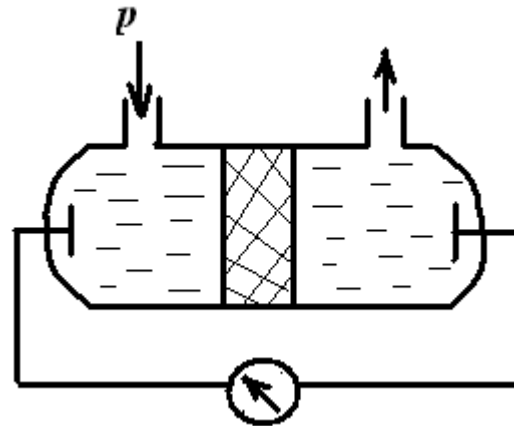


Электрокинетические явления 2 рода



Георг Герман Квинке
(1834-1924)

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы. В 1859 г. Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму возникает разность потенциалов, пропорциональная давлению, под которым протекает жидкость. Это явление, обратное электроосмосу, было названо потенциалом течения.



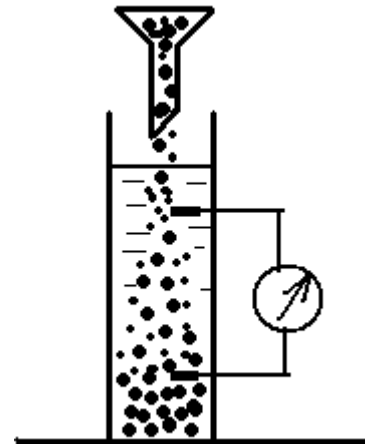
Электрокинетические явления 2 рода



Фридрих Дорн
(1848-1916)

Потенциал оседания (седиментации) – явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.

В 1879 г Дорном было открыто явление, обратное электрофорезу. При оседании частиц кварца в воде возникала разность потенциалов, возникающая между двумя электродами, расположенными на разной высоте. Это явление, обратное электрофорезу было названо потенциалом оседания (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
Схема процесса				
	<i>1 – прозрачная вода; 2 – мутная вода; 3 – кварцевый песок</i>			
Условия возникновения	Подают внешнее напряжение		Вызывают движение жидкой дисперсионной среды	Вызывают движение частиц дисперсной фазы в жидкости
Движущаяся фаза	Заряженные частицы дисперсной фазы	Жидкая дисперсионная среда		Заряженные частицы дисперсной фазы
Наблюдаемый эффект	Движение к электродам частиц дисперсной фазы	Вода движется к катоду	Измерительный прибор регистрирует появление электрического тока	
Измеряемая величина	Скорость движения частиц дисперсной фазы	Скорость движения жидкости	Разность потенциалов	

Применение электрокинетических явлений

Способы очистки коллоидных систем

Коллоидные растворы могут содержать примеси, снижающие их стабильность, вследствие чего производят их очистку. Для этого используют такие методы, как **диализ, электродиализ, фильтрация и ультрафильтрация.**

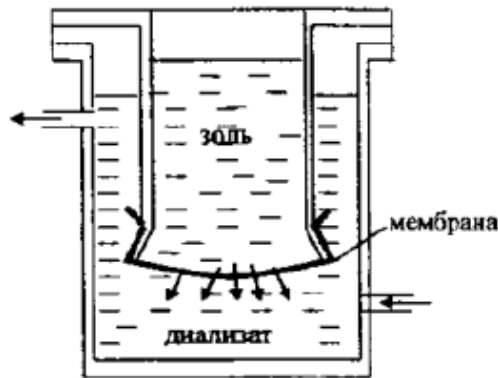


Схема диализатора

Диализ — удаление низкомолекулярных соединений с помощью мембран, способных задерживать коллоидные частицы и пропускать частицы меньшего размера. Прибор, используемый в этих целях, называют диализатор

В 1861г. английский исследователь Томас Грэм (1805-1869), один из основателей коллоидной химии, применил диализ для очистки коллоидных систем. Очищаемый раствор он наливал в сосуд, который был отделен от другого сосуда с чистой водой мембраной из пергамента, целлюлозы, коллодия или керамическим фильтром. В результате диффузии все растворимые низкомолекулярные компоненты удалялись через мембрану во внешний раствор.

Применение электрокинетических явлений

Способы очистки коллоидных систем

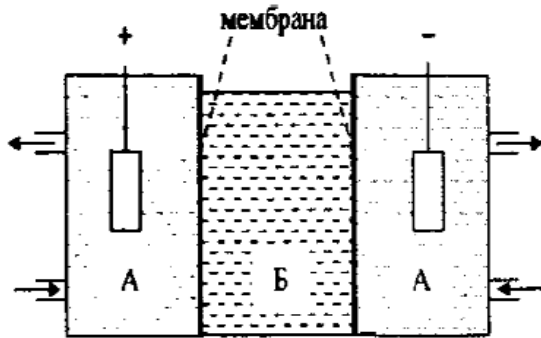


Схема электродиализатора

Электродиализ — используется для увеличения скорости диализа посредством электрического поля. Прибор, используемый для проведения электродиализа, называют электродиализатором. Он состоит из трех частей: средняя часть отделена полупроницаемыми мембранами от соседних частей, соединенных с электродами. Коллоидный раствор помещается в среднюю часть электродиализатора. При создании электрического поля, находящиеся в коллоидном растворе катионы, начинают движение через мембрану к катоде, а анионы — к аноду.

Электродиализ используют для опреснения морской воды, очистки речной и озерной воды, очистки промышленных стоков, шахтной и рудничной воды, фракционирования вакцин, сывороток, для удаления солей из суспензий, паст, минералов.

Способы очистки коллоидных систем

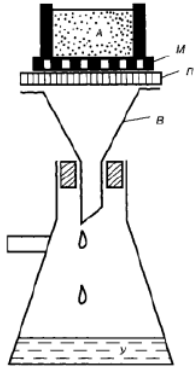
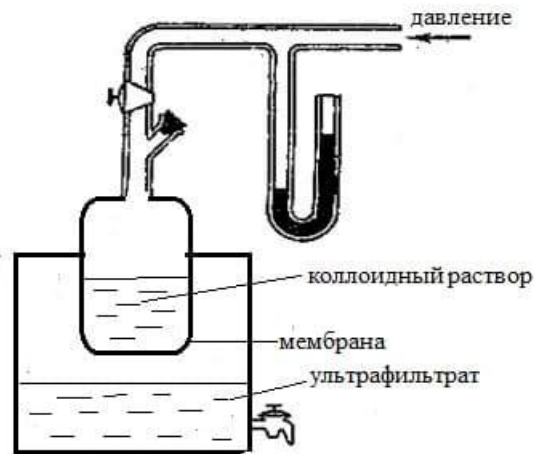


Схема прибора для ультрафильтрации



Фильтрация и Ультрафильтрация – это процесс отделения примесей от коллоидных частиц путем фильтрования коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны под давлением.

В качестве мембраны при ультрафильтрации применяют специальные фильтры (целлофан, пергамент, асбест, керамические фильтры и т. п.): поры обычной фильтровальной бумаги легко пропускают коллоидные частицы. Использование мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были установлены размеры некоторых вирусов и бактериофагов.

Практическое значение электрофореза и электроосмоса в фармации и медицине

Фармация

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

Медицина

- **Лечение** . Физиотерапия. Лечебное вещество наносится на прокладки электродов.
- **Диагностика заболеваний**

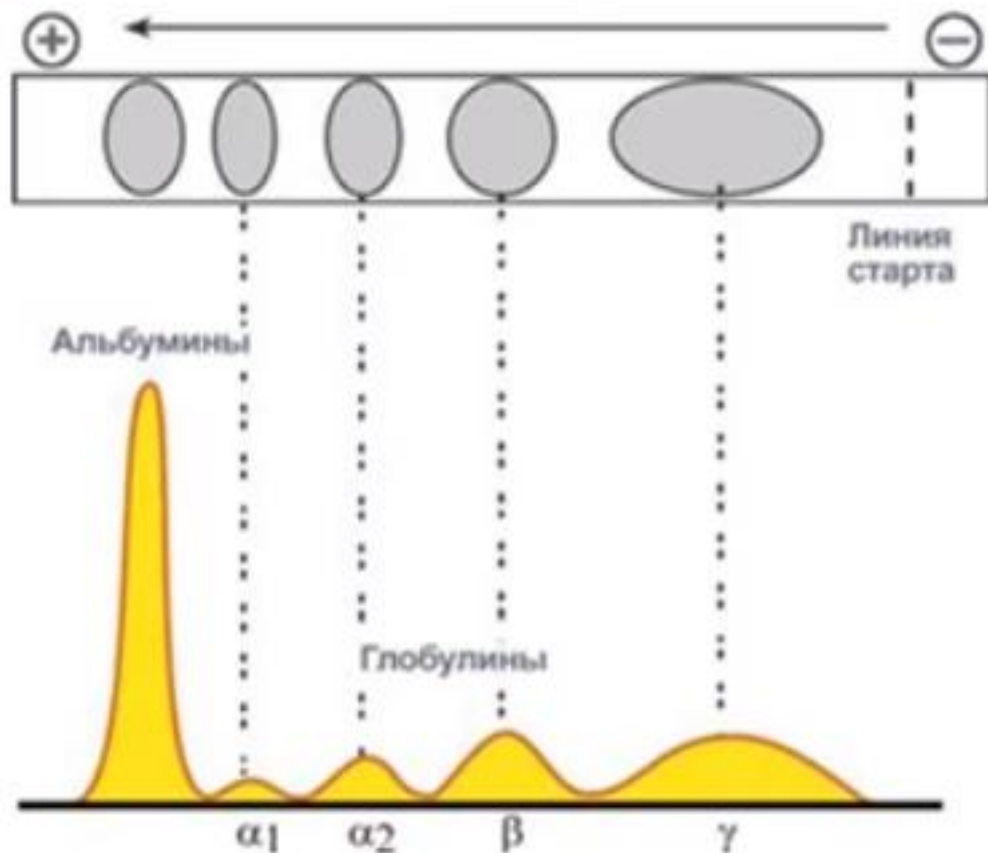


Молекулярная генетика

- Диагностика болезней на молекулярном уровне
- ДНК-диагностика,
- ПЦР –диагностика инфекций
- ВИЧ, Covid



Электрофорез белков плазмы крови

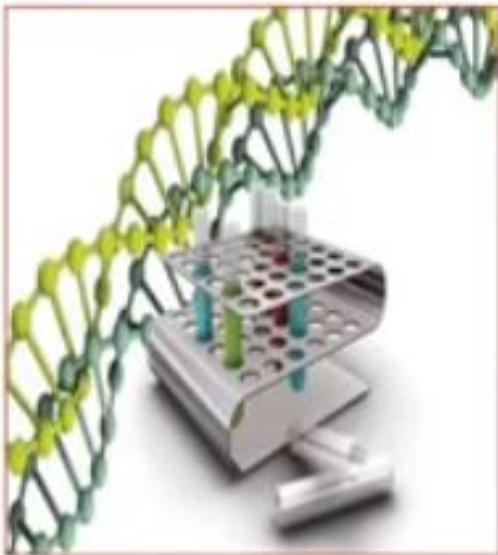


для аналитического электрофореза
QI Axcel

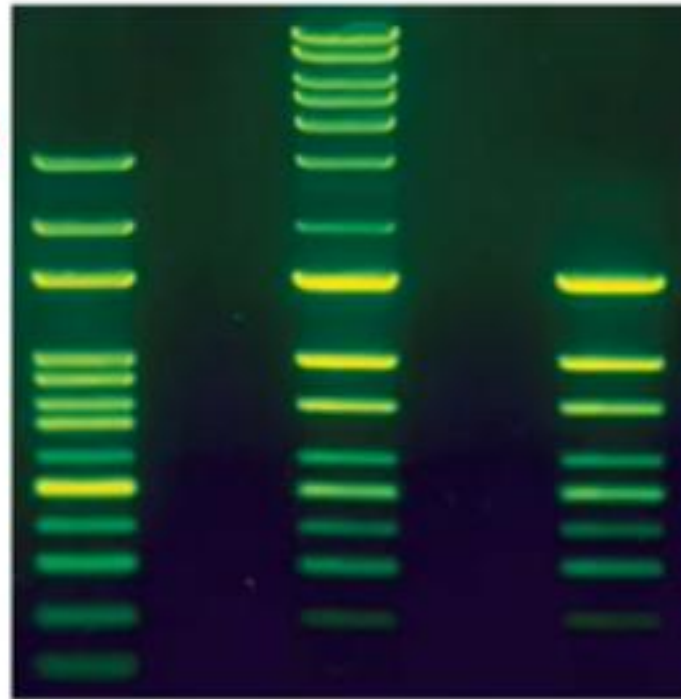
Сразу 12 образцов, анализ – 3 мин.



Как увидеть ДНК?

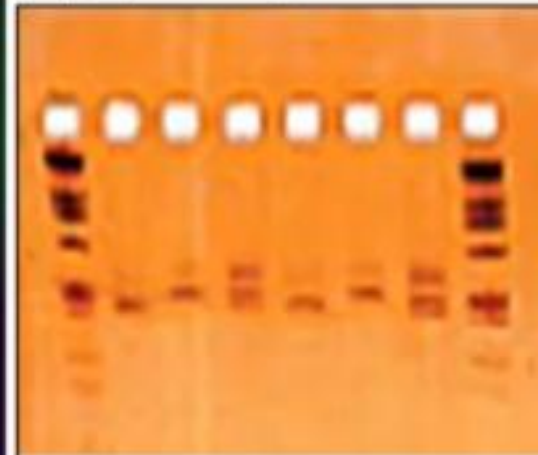


Генетическая диагностика в офтальмологии (см.рис.) и ПЦР-диагностика наследственных болезней



Электрофорез в геле одноцепочечной ДНК

Выявление мутаций (скрининг)



МЕДИЦИНСКАЯ ГЕНЕТИКА
Флуоресцентные методы детекции
Компьютерный анализ

Выявление наследственных болезней: ПЦР - Полимеразная Цепная Реакция или специфическая амплификация ДНК

Применение потенциала седиментации (эффект Дорна) и потенциала протекания (эффект Квинке)

Потенциалы течения (эффект Квинке) возникают при транспортировке жидкого топлива, при заполнении резервуаров, цистерн, нефтеналивных судов, бензобаков самолетов. Когда по трубам течет топливо, на концах трубопроводов возникают достаточно высокие разности потенциалов, из-за которых на нефтеналивных судах случались грандиозные пожары

Потенциалы оседания - причина грозовых разрядов в атмосфере.

Когда кровь течет через капилляры кровеносной системы, возникают потенциалы течения, являющиеся одним из источников биопотенциалов. Установлено, к примеру, что один из пиков электрокардиограммы обусловлен возникновением потенциалов течения крови в коронарных сосудах сердца. Эти потенциалы измеряют в кардиологических клиниках и лабораториях.

Измерение электрокинетического потенциала из явлений электрофореза и электроосмоса

Электрокинетический потенциал – потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из ЭК явлений .

Скорость перемещения коллоидной частицы в электрическом поле зависит:

- напряженности внешнего электрического поля H ;
- от строения ДЭС коллоидной частицы – величины ζ ;
- от свойств дисперсионной среды (вязкости η , диэлектрической проницаемости ε).

Отношение линейной скорости перемещения частиц дисперсной фазы (дисперсионной среды) U , отнесенная к напряженности электрического поля H , называется *электрофоретической (электроосмотической) подвижностью* U_0 :

$$U_0 = \frac{U}{H}$$

Электрокинетический потенциал связан с электрофоретической подвижностью, **уравнением Гельмгольца – Смолуховского:**

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

где: h – смещение границы золь - боковая жидкость за время электрофореза; t – время электрофореза.

$$U = \frac{h}{t}$$

U_0 – электрофоретическая (электроосмотическая) подвижность

U – линейная скорость движения частиц

$$H = \frac{\Delta\varphi}{l}$$

где $\Delta\varphi$ – приложенная разность потенциалов;
 l – расстояние между электродами.

Уравнение **Гельмгольца - Смолуховского** для электрофореза:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{h \cdot \eta \cdot l}{t \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta\varphi}$$

ε_0 – диэлектрическая постоянная (вакуум), равная $8,9 \cdot 10^{-12}$ А·с/В·м;

ε - диэлектрическая проницаемость среды

Расчет электрокинетического потенциала для электрофореза с учетом формы частиц

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

$$H = \frac{\Delta\varphi}{l}; \quad \xi = \frac{k_{\phi}\pi\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

где U_0 – скорость электрофореза, м/с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,9 \cdot 10^{-12}$ А·с/В·м; $\Delta\varphi$ (E) – разность потенциалов от внешнего источника, В; ξ – электрокинетический потенциал, В; 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, Н·с/м²; l – расстояние между электродами, м.

Расчет электрокинетического потенциала для электрофореза с учетом формы частиц

$$\xi = \frac{U_{\text{эо}}k_{\phi}\pi\eta l}{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi S},$$

где $U_{\text{эо}}$ – объемная скорость движения дисперсионной среды (жидкости) через мембрану площадью S , м³/с.

Уравнение **Гельмгольца - Смолуховского** для электрофореза с учетом формы частиц

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

где U_0 – скорость электрофореза, м/с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,9 \cdot 10^{-12}$ А·с/В·м; $\Delta \varphi (E)$ – разность потенциалов от внешнего источника, В; ξ – электрокинетический потенциал, В; $k_{\text{ф}}$ – коэффициент, значение которого зависит от формы частиц, для частиц сферической формы $k_{\text{ф}} = 6$, для частиц цилиндрической формы $k_{\text{ф}} = 4$; π – число Пифагора; η – вязкость дисперсионной среды, Н·с/м²; l – расстояние между электродами, м.