

## 6. Подвійний електричний шар та електрокінетичні явища

Утворення заряду на поверхні твердого тіла відбувається внаслідок:

- адсорбції йонів на поверхні;
- дісоціації молекул на поверхні твердої фази;
- переходи йонів з однієї фази в іншу при встановленні електрохімічної рівноваги.

При зануренні металу у розчин електроліту, який має йони цього металу, встановлюється електрохімічна рівновага. Якщо хімічний потенціал йонів металу  $\mu_{\text{н}}$  більше хімічного потенціалу цих самих йонів у розчині  $\mu_{\text{р}}$ , тоді йони переходять з металу у розчин і поверхня металу заряджається негативно, і навпаки, якщо  $\mu_{\text{р}} > \mu_{\text{н}}$  – заряджається позитивно.

Виникнення зарядів на твердому тілі призводить до того, що на межі поділу фаз виникає електричний потенціал ( $\varphi$ ), який можна визначити за рівнянням Нернста

$$\varphi = \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_{\text{н}}}{a_{\text{р}}},$$

де  $F$  - число Фарадея;  $z$  - заряд йонів;  $T$  - температура;  $R$  - універсальна газова стала;  $a_{\text{н}}$ ,  $a_{\text{р}}$  - активність йонів біля поверхні і у розчині.

Поверхня твердого тіла одержує йони деякого знака, які мають назву *потенціалутворюючих*. До твердої поверхні із рідкого середовища притягуються йони протилежного знака, які мають назву *протийонів*.

Виникає подвійний електричний шар (ПЕШ), який можна розглядати як конденсатор, внутрішня обкладинка якого з потенціалом  $\varphi$  формується з потенціалутворюючого шару (1), а зовнішня – з протийонів (2) (рис. 1.9).

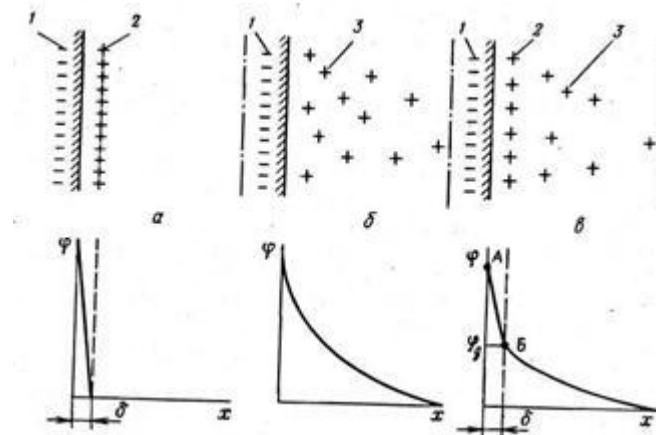


Рис. 6.1. Моделі будови ПЕШ: а – Гельмгольца; б – Гуї і Чепмена; в – Штерна. 1 – потенціалутворюючий шар йонів; 2,3 – протийони у адсорбційному (2) і дифузному (3) шарах;  $\delta$  - товщина адсорбційного шару

Запропоновано декілька теорій утворення ПЕШ. Найпростішою є модель плоского конденсатора Гельмгольца (рис. 1.9 а), де падіння потенціалу відбувається лінійно.

Згідно з моделю Чуї і Чепмена (рис. 1.9 б) протийони розглядаються як точкові заряди, які не мають своїх розмірів, розміщені у дифузному шарі, а потенціал експоненціально знижується при видаленні їх від поверхні.

Сучасні уявлення про будову ПЕШ відображає теорія Штерна (рис. 1.9 в). Протийони розміщені у двох положеннях: одні утворюють адсорбційний шар, а інші розташовані у дифузному шарі, при цьому вони незакріплені.

Поверхня, яка ділить адсорбційний і дифузний шари порційонів, та межа ковзання не збігається (рис. 1.10, лінія АА, ББ).

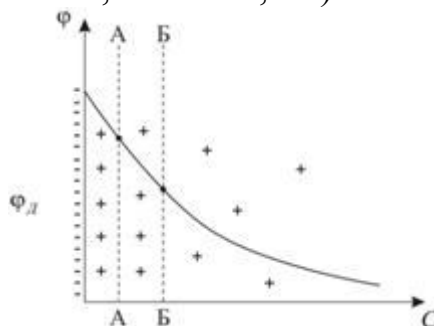


Рисунок 6.2 Змінення  $\varphi$  - потенціалу (ББ – межа ковзання)

За межею ковзання відбувається взаємне переміщення дисперсної фази і дисперсійного середовища. Потенціал, який виникає на межі між адсорбційним і дифузним шаром називають **потенціалом дифузного шару** ( $\varphi_d$ ). За товщину дифузного шару беруть відстань, що відповідає зниженню  $\varphi_d$  - потенціалу в  $e$  раз (2,719 раза).

Потенціал на межі ковзання (рис 1.9, лінія ББ), розміщеної у дифузному шарі, називають **електрокінетичним** чи **дзета-потенціалом** ( $\xi$ ). Дзета-потенціал є важливою характеристикою подвійного електричного шару: визначає можливість і швидкість відносного переміщення дисперсної фази і дисперсійного середовища; інтенсивність електрокінетичних явищ; стійкість золь; руйнування дисперсних систем електролітами. Якщо усі протийони розміщені в адсорбційному шарі, відбувається повна компенсація потенціалутворюючого шару і  $\xi$  - потенціал дорівнює нулю. Точка, що характеризує подібний стан ПЕШ має назву ізоелектричної точки (ІЕТ).

Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникнення різниці потенціалів при переміщенні цих фаз одна стосовно іншої називають **електрокінетичними явищами**.

До них належить **електрофорез**. Це явище переміщення частинок дисперсної фази у дисперсному середовищі під дією зовнішнього електричного поля.

Електрофорез широко використовують для введення в організм ліків. Крім того, електрофорез використовують для очищення від домішок колоїдних розчинів ВМС. Електрофорез широко застосовують у дослідницькій практиці електрофоретичного методу аналізу і розділення білків.

Швидкість руху частинок дисперсної фази в електричному полі залежить від величини  $\xi$  - потенціалу, який розраховують за формулою

$$\xi = \frac{\eta \nu}{\epsilon \epsilon_0 H}$$

де,  $\xi$  - дзета-потенціал, В;  $\epsilon$  - діелектрична проникність дисперсійного середовища;  $\epsilon_0$  - діелектрична стала, яка дорівнює  $8,85 \cdot 10^{-12}$ , Ф/м;  $\eta$  - в'язкість середовища;  $H$  - градієнт зовнішнього електричного поля, В/м;  $v$  - швидкість електрофорезу, м/с;  $\psi$  - коефіцієнт, який враховує форму частинок.

Явище переміщення дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля називають *електроосмосом*. Рух дисперсійного середовища обумовлений притяганням різноіменних зарядів. Якщо дзета-потенціал негативний, то позитивно заряджені протийони дифузного шару притягуються до негативного електрода. Позитивно заряджені протийони тянуть за собою рідину, яка належить до складу дисперсійного середовища. При цьому відбувається рух рідини на межі ковзання.

**Потенціал седиментації** виникає при седиментації частинок дисперсної фази за рахунок надлишкового заряду частинок, який визначається  $\xi$  - потенціалом. Потенціал седиментації зворотний електрофорезу.

Потенціал течії виникає при переміщенні рідкого дисперсійного середовища за рахунок зарядів дифузного шару.

Усі електрокінетичні явища пов'язані з відносним переміщенням дисперсної фази і дисперсійного середовища і відбуваються на межі ковзання. Швидкість руху у перерахунку на одиницю напруги електричного поля називають *електрофоретичною рухомістю*, яка визначається за формулою

$$v_E = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_a \xi}{\eta}$$

З урахуванням форми частинок дисперсної фази

$$v = \frac{\epsilon_a \xi \cdot E}{\eta \psi} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \psi}{\eta \psi} \cdot E$$

Для розрахунку потенціалу течії ( $E_T$ ), що відбувається під дією зовнішнього тиску ( $P_1$ ) використовують формулу

$$E_T = \frac{(P_1 - P_2) \cdot \epsilon \epsilon_0 \xi}{\eta \cdot k}$$

де  $k$  - питома електропровідність дисперсійного середовища;  $P_1 - P_2$  - перепад тиску при течії дисперсійного середовища.

### Запитання для самоперевірки

1. Приведіть причини виникнення електричних зарядів на твердій поверхні, яка межує з рідиною.
2. Які моделі ПЕШ вам знайомі, їх особливості?
3. Будова ПЕШ.
4. Що таке електрофорез і електроосмос?