

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Кафедра физической химии

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Механизмы возникновения двойного электрического слоя

1) Поверхностная ионизация

$$\mu_i^{\circ, мв} + RT \ln a_i^{мв} + z_i \Psi^{мв} F = \mu_i^{\circ, жс} + RT \ln a_i^{жс} + z_i \Psi^{жс} F$$

$$\Delta \Psi = \Psi^{мв} - \Psi^{жс} = \frac{\mu_i^{\circ, жс} - \mu_i^{\circ, мв}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{жс}$$

Кусок металла (пластика, проволока) в воде

Потенциалопределяющие ионы и противоионы

Например, осадок иодида серебра в контакте с водой

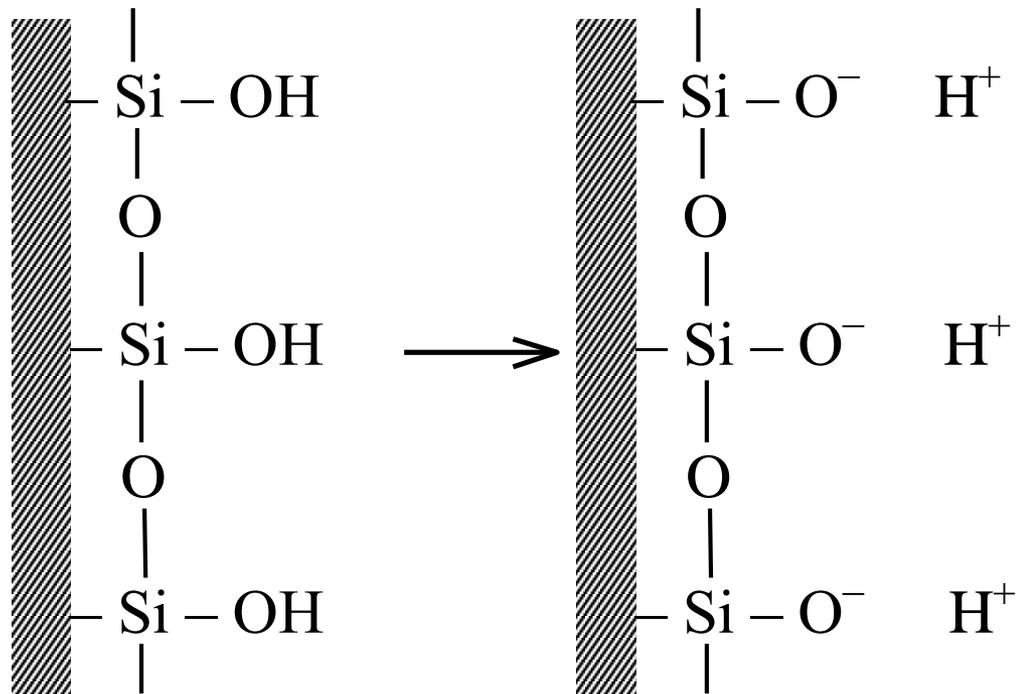
$$\Delta\Psi = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{ж}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{тв}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{ж}}$$

Правило Панета–Фаянса–Гана:

Структуру кристаллической решетки могут достраивать лишь те ионы, которые входят в ее состав, или изоморфные им.

Например, по отношению к ионам I^- изоморфны ионы Cl^- , Br^- и CNS^- , а ионы Pb^{2+} изоморфны ионам Ba^{2+} .

Кислотная ионизация



ДРУГИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЭС:

2) Селективная адсорбция ионов

3) Ориентация диполей на границе раздела фаз

Правило Коэна

Изоэлектрическая и изоионная точки

$$\Delta\Psi = 0$$

Например:

$$\Delta\Psi = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{жс}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{мв}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{жс}}$$

$$p\text{Ag} = 5.5$$

$$\tilde{\mu}_{\text{AgI}}^{\text{мв}} = \tilde{\mu}_{\text{AgI}}^{\text{жс}}$$

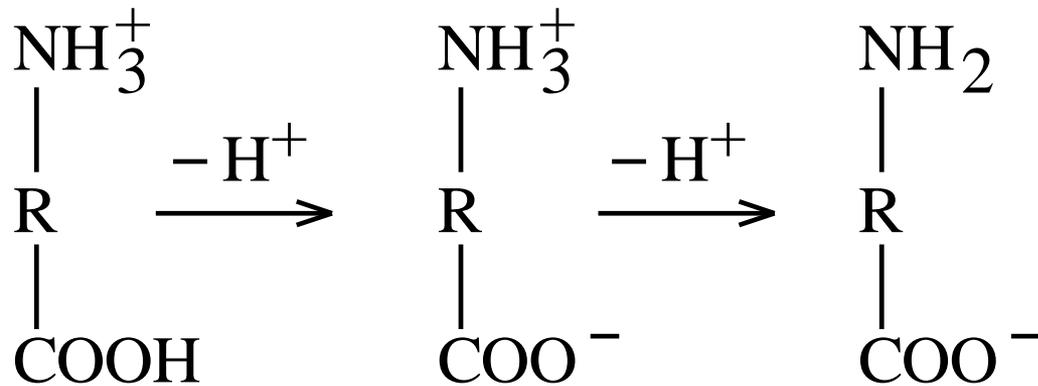
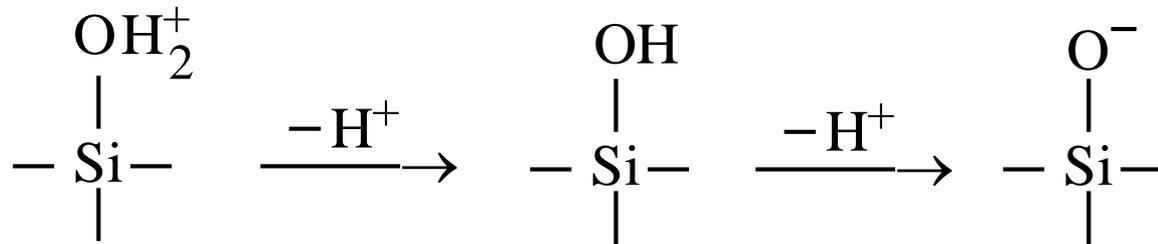
$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, m\theta} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, m\theta} + \Delta\Psi F - \Delta\Psi F = RT \ln(a_{\text{Ag}^+}^{\text{жс}} a_{\text{I}^-}^{\text{жс}}) + \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{жс}} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{жс}}$$

$$\ln(a_{\text{Ag}^+}^{\text{жс}} a_{\text{I}^-}^{\text{жс}}) = \ln K_{sp} = \frac{1}{RT} \left(\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, m\theta} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, m\theta} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{жс}} - \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{жс}} \right)$$

$K_{sp} = 10^{-16.1}$, поэтому если $p_{\text{Ag}} = 5.5$, то $p_{\text{I}} = 16.1 - 5.5 = 10.6$.

А при $p_{\text{Ag}} = -0.5 \log K_{sp} = 8.05$: $\Delta\Psi = -150$ мВ.

Амфотерность:



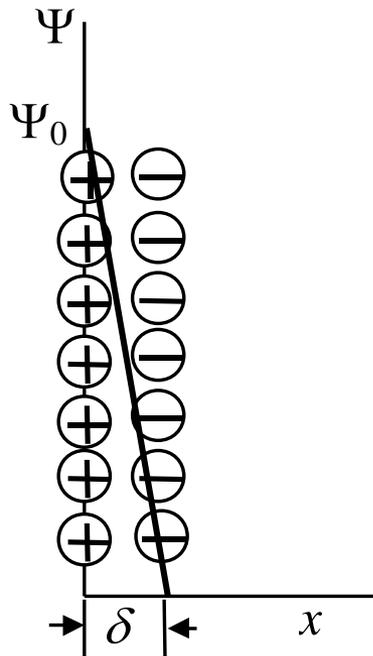
Изоионная точка

Изоэлектрические точки некоторых веществ в водных растворах

Вещество	pH ИЭТ	Вещество	pH ИЭТ
Пепсин	2.0	Клупеин	12.5
Казеин	4.6		
Желатин	4.7	Гидроксифторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	6
Яичный альбумин	4.	Гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	7
Гемоглобин	6.7	Глинозем Al_2O_3	9
Рибонуклеаза	9.7	Кальцит CaCO_3	9.5

Теории строения двойного электрического слоя

Теория Гельмгольца–Шеррена

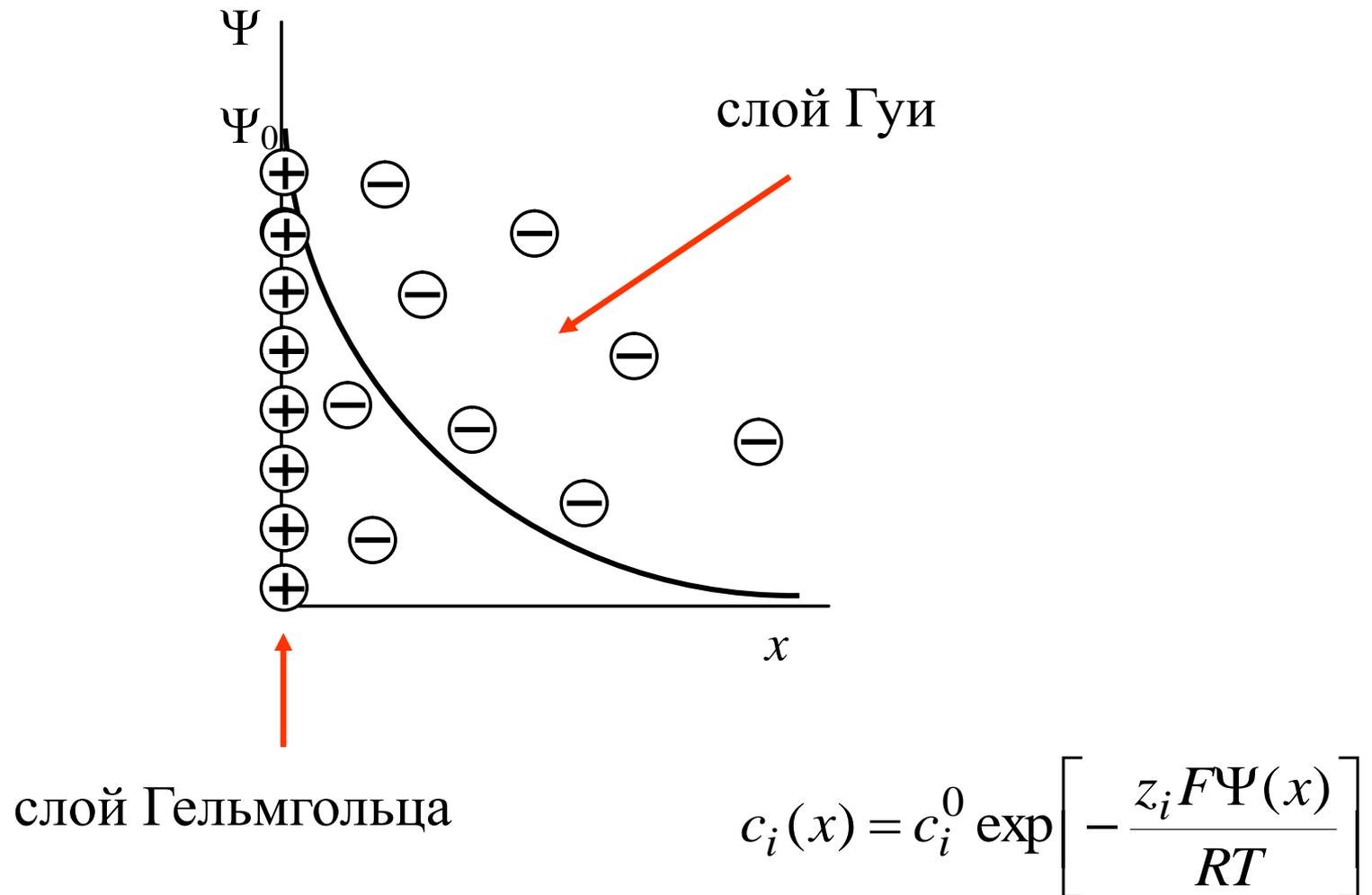


$$q_s = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\delta} \Psi_0$$

$$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{М}^{-1}$$

Теория не может объяснить явление электрофореза

Теория строения ДЭС Гуи–Чепмена



$$c_i(x) = c_i^0 \exp\left[-\frac{z_i F \Psi(x)}{RT}\right] \leftarrow \text{Распределение по Больцману}$$

Граничные условия: при $x \rightarrow \infty$ $\Psi \rightarrow 0$, $d\Psi/dx = 0$;
при $x \rightarrow 0$ $\Psi \rightarrow \Psi_0$.

Объемная плотность заряда в диффузном слое (Кл·м⁻³):

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x)$$

в каждой точке заряд равняется:

$$(c_{i+} - c_{i-}) F z_i .$$

Связь между Ψ и ρ дается уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

оператор Лапласа:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

Для плоского ДЭС:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = -\frac{F}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right)$$

Если потенциал мал, то

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = -\frac{F}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i c_i^0 \left(1 - \frac{z_i F \Psi}{RT}\right)$$

С учётом электронейтральности раствора:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{F^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT} \sum_i z_i^2 c_i^0 \Psi = \kappa^2 \Psi$$

$$\lambda = 1/\kappa \quad \kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i z_i^2 c_i^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}}$$

$$\frac{d\Psi}{dx} d\left(\frac{d\Psi}{dx}\right) = \kappa^2 \Psi d\Psi$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 \Big|_{x \rightarrow \infty}^x = \frac{1}{2} \kappa^2 \Psi^2 \Big|_0^\Psi$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{1}{2} \kappa^2 \Psi^2$$


$$\frac{d\Psi}{dx} = \pm \kappa \Psi \longrightarrow \frac{d\Psi}{\Psi} = -\kappa dx \longrightarrow \Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x)$$

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x)$$

(Для $|\Psi_0| < 25$ мВ)

А при высоких потенциалах и $x \gg 1/\kappa$:

$$\Psi(x) = \frac{4RT}{zF} \gamma \exp(-\kappa x)$$

$$\gamma = \frac{\exp[zF\Psi_0/(2RT)] - 1}{\exp[zF\Psi_0/(2RT)] + 1}$$

При $|\Psi_0| \geq 100$ мВ коэффициент $\gamma \approx 1$ и потенциал Ψ_x практически не зависит от потенциала Ψ_0 .

Поверхностная плотность заряда:

$$q_s = -\int_0^{\infty} \rho dx$$

$$q_s = \int_0^{\infty} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi dx = \int_0^{\infty} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_0 e^{-\kappa x} dx$$

$$q_s = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \Psi_0}{\lambda}$$

$$(\lambda = 1/\kappa)$$

Недостатки теории:

Теория Гуи–Чепмена рассматривает ионы как точечные заряды, которые не имеют размеров, а больцмановское распределение ионов начинается непосредственно от поверхности раздела фаз.

Расчеты при высоких (по абсолютной величине) значениях Ψ дают непомерно большие значения локальных концентраций. Например, при $c^0 = 0.001$ моль·дм⁻³ ($T = 298$ К):

Ψ , мВ	c_{-} , моль·дм ⁻³
10	0.0015
50	0.007
100	0.049
150	0.344
200	2.41
250	16.9
300	118

Учёт плотного слоя:

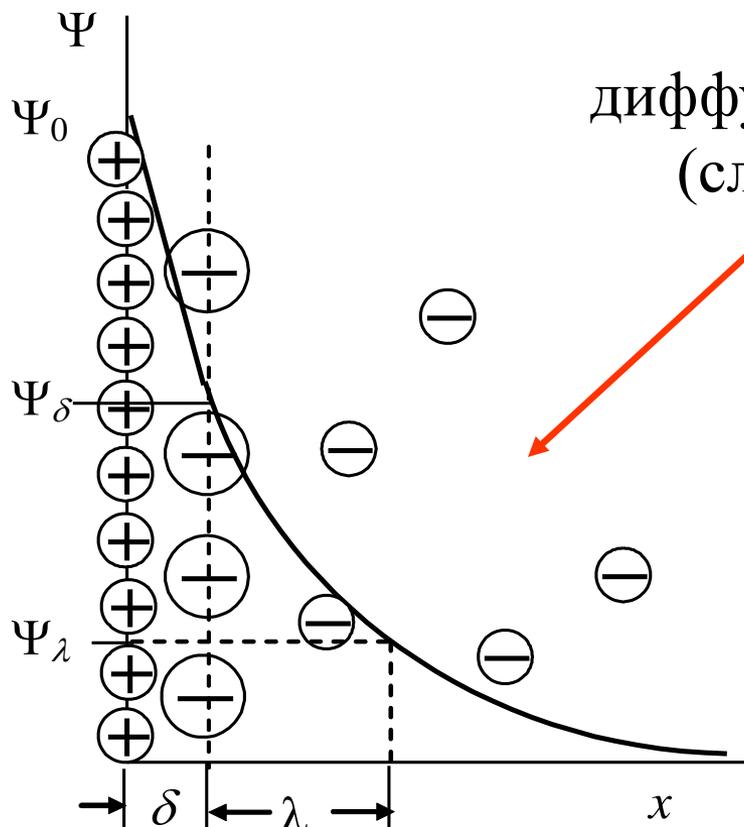
Замена Ψ_0 на Ψ_δ :

$$\Psi_x = \Psi_\delta \exp(-\kappa x)$$

$$q_s = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_\delta$$

Теория строения ДЭС Штерна

Специфическая адсорбция на твердой поверхности, а также размер ионов учитываются теорией строения ДЭС Штерна.



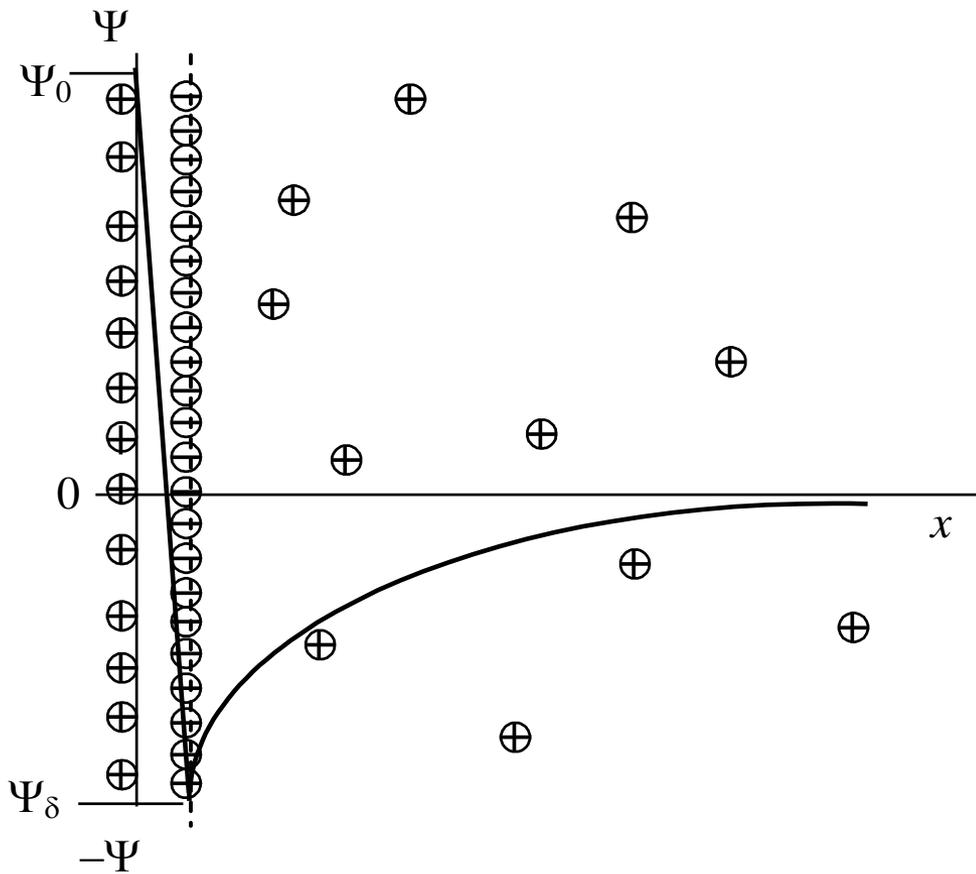
слой Штерна-
Гельмгольца

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + z_i F \Psi}{RT}\right)$$

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{K_i x_i}{1 + K_i x_i}$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = x_i \exp\left(-\frac{\Phi_i + z_i F \Psi}{RT}\right)$$

Перезарядка поверхности



Электроповерхностные явления. Уравнения Липпмана

$$sd\sigma + qd\Psi = 0$$

$$\frac{d\sigma}{d\Psi} = -\frac{q}{s} = -q_s$$

(первое уравнение Липпмана)

Дифференциальная ёмкость ДЭС: $C_d = dq_s/d\Psi$

$$d^2\sigma/d\Psi^2 = -(dq_s/d\Psi) = -C_d$$

(второе уравнение Липпмана)

Интегральная ёмкость ДЭС: $C = q_s/\Psi$

$$d\sigma/d\Psi = -C\Psi; \quad d\sigma = -C\Psi d\Psi$$

Интегрируем:

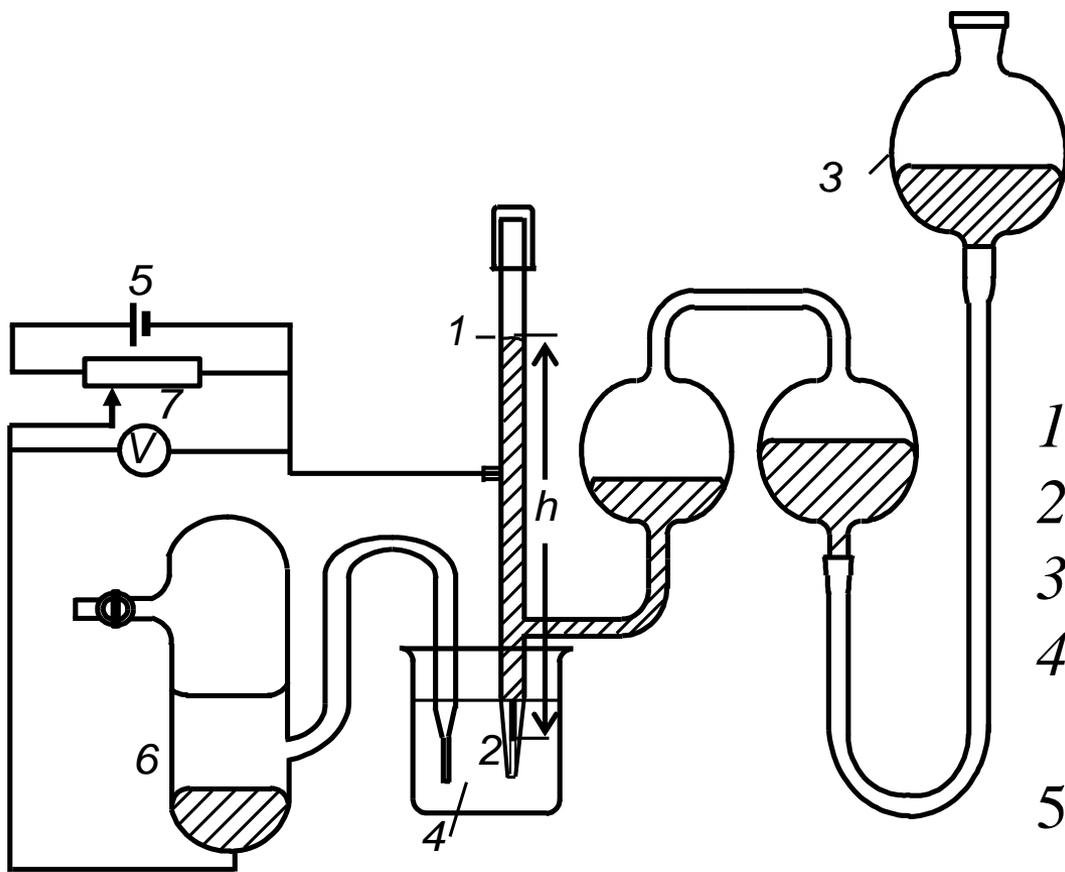
$$\int_{\sigma}^{\sigma_{\text{макс}}} d\sigma = -C \int_{\Psi}^{\Psi(0)} \Psi d\Psi$$

$\Psi = \Psi(0)$: заряд равняется нулю – точка нулевого заряда, ТНЗ

$$\sigma_{\text{макс}} - \sigma = C[\Psi^2/2 - \Psi^2(0)/2]$$

(уравнение электрокапиллярной кривой)

Электрометр Липпмана

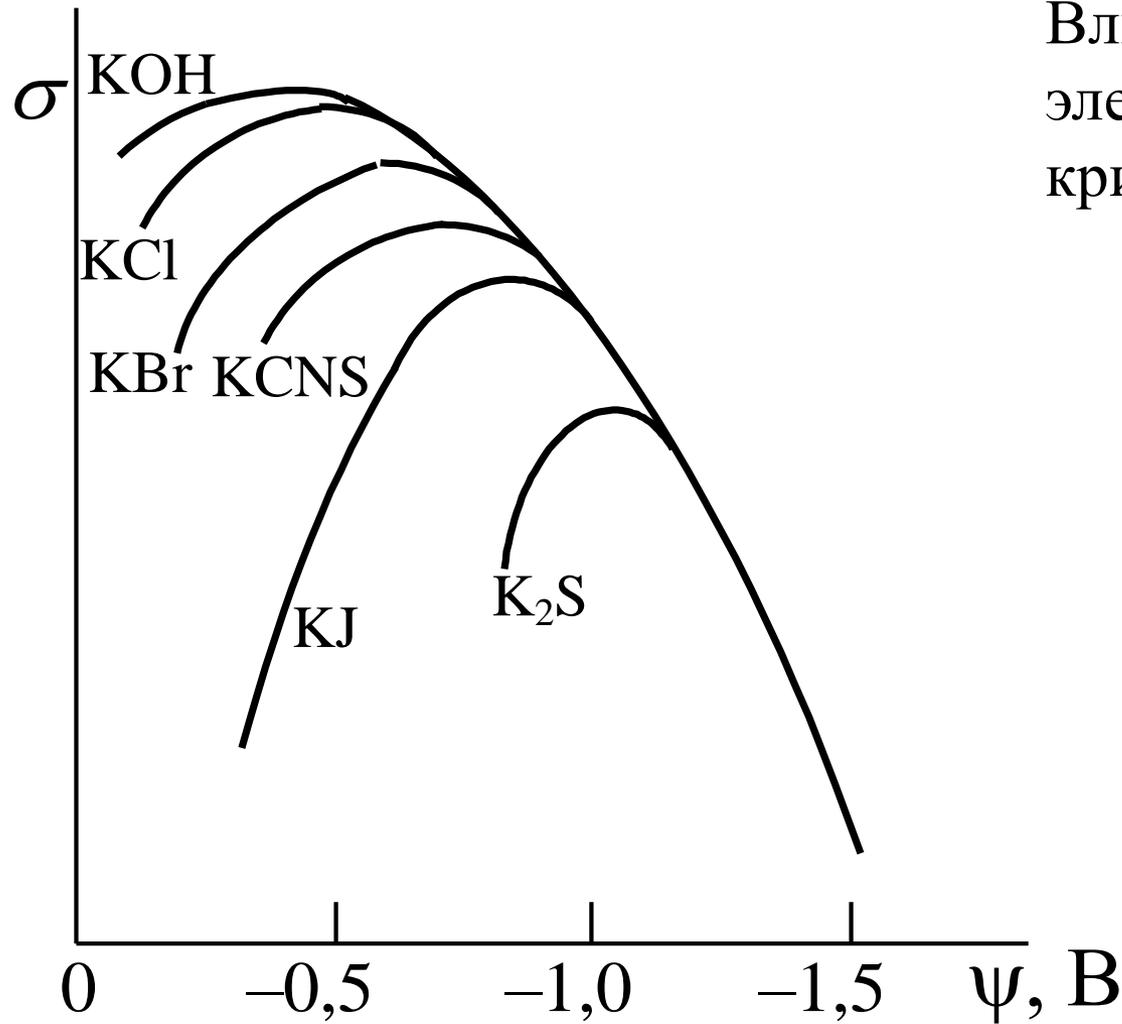


- 1 – стеклянная трубка
- 2 – капилляр
- 3 – сосуд с ртутью
- 4 – исследуемый раствор
- 5 – внешний источник, поляризующий ртуть
- 6 – вспомогательный электрод
- 7 – реостат

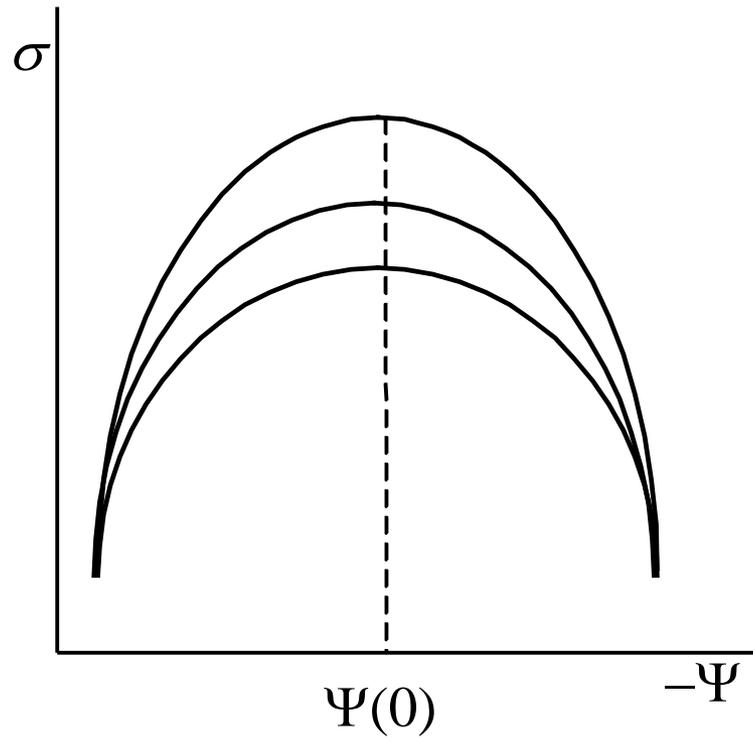
$$2\pi r\sigma = \pi hr^2\rho g$$

$$\sigma = \frac{h}{2}r\rho g$$

Влияние анионов на электрокапиллярные кривые



$\Psi(0) = -0.48$ В относительно НКЭ



Влияние неионных ПАВ на электрокапиллярные кривые

ДЭС на поверхности воды:

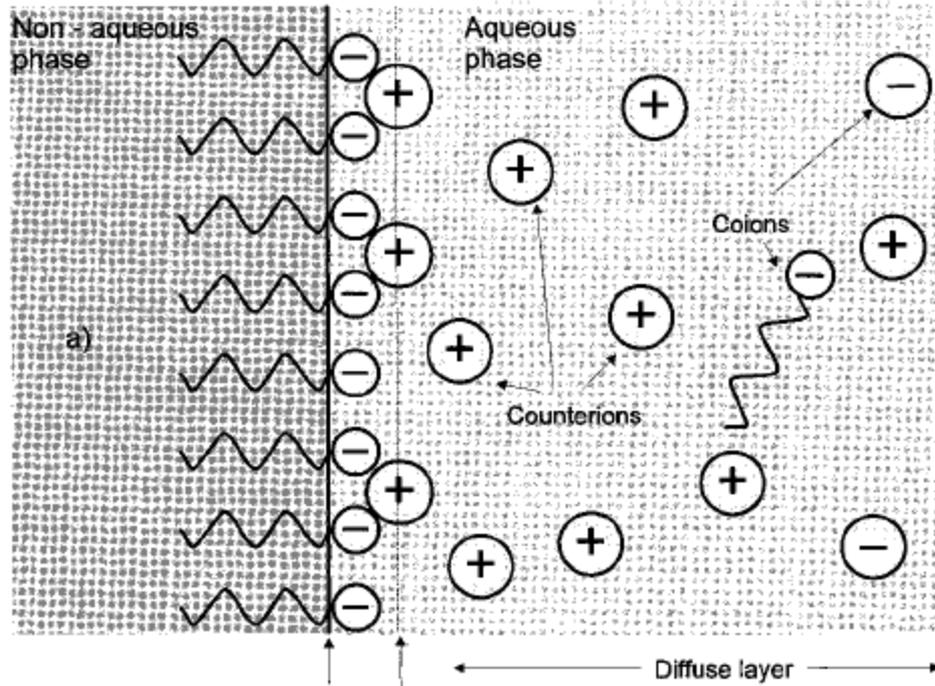
Ионные ПАВ
Неионные ПАВ

Растворимые в воде ПАВ
Нерастворимые ПАВ

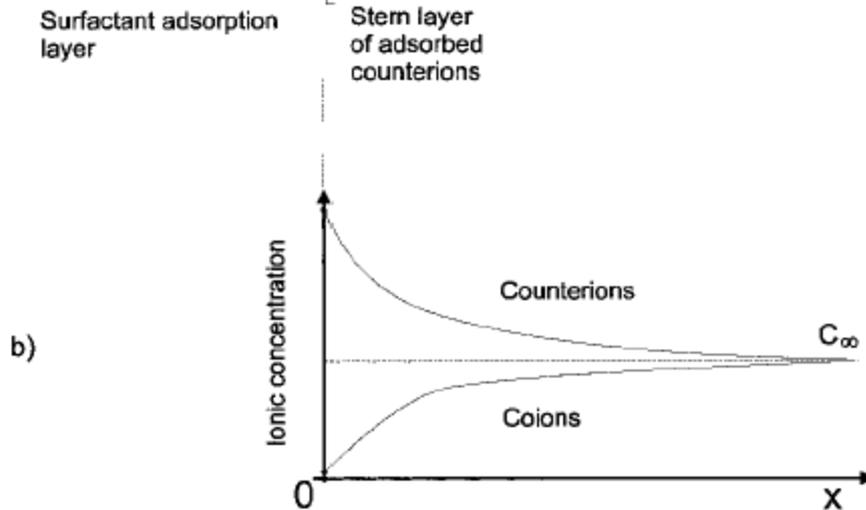
Вода/воздух
Вода.масло

С индифферентным электролитом в водной фазе
Без посторонних добавок в водной фазе

Ионное ПАВ на границе вода/воздух или масло/воздух



$$d\sigma = \Gamma_2 RT d \ln a_2 + \Gamma_3 RT d \ln a_3$$



$$\Gamma_2 = \Gamma_2^* + \Gamma_2^d$$

$$\Gamma_3 = \Gamma_3^* + \Gamma_3^d$$

причём

$$\Gamma_2^d < 0, \Gamma_3^d > 0$$

В водном растворе ионного ПАВ без других компонентов:

$$\Gamma_2 = \Gamma_3.$$

В разбавленном растворе:

$$a_3 = a_2 = c_2$$

$$-d\sigma = 2\Gamma_2 RT d \ln a_{\pm} \approx 2\Gamma_2 RT d \ln a_2$$



При избытке инертной соли (например, NaCl):

$$d \ln a_3 = da_3 / a_3 \rightarrow 0$$

$$-d\sigma = \Gamma_2 RT d \ln c_2$$

При средних концентрациях соли:

$$-d\sigma = \Gamma_2 RT \left(1 + \frac{c_2}{c_2 + c_{salt}} \right) d \ln c_2 .$$

Адсорбция ионов и ионный обмен

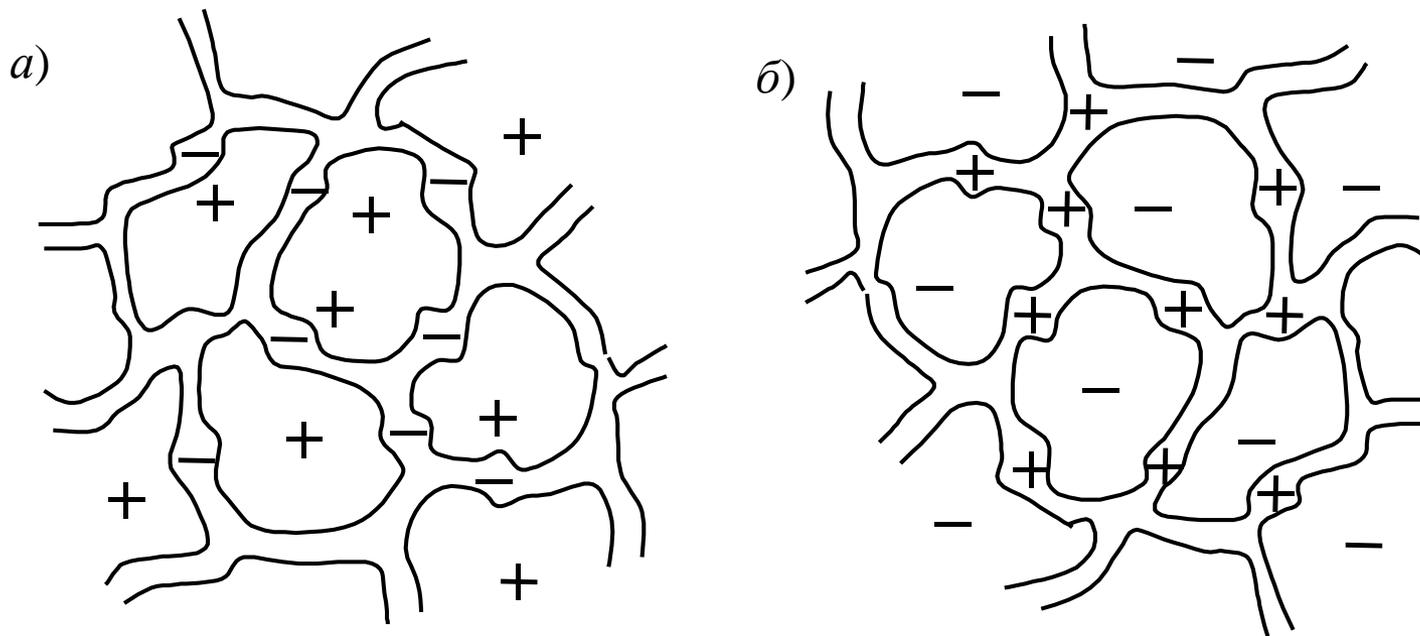
Обменная адсорбция; эквивалентность обмена;
обмен в ДЭС;
правило Панета – Фаянса – Гана

Адсорбция ионов возможна и на неполярных адсорбентах
(Шилов, Фрумкин):



Синтетические и естественные ионообменники

Иониты: катиониты и аниониты



Неорганические и органические, синтетические и природные
Обменный комплекс и понятие о сорбции

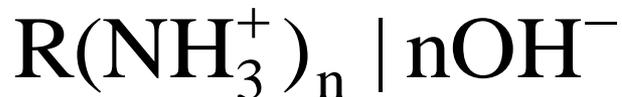
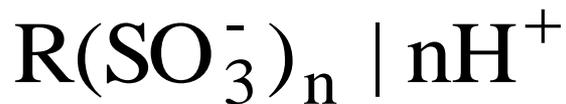
Обменная ёмкость в моль/кг: статическая (СОЕ)
и динамическая (ДОЕ).

Почвенный обменный комплекс по Гедройцу

Силикаты и гуматы



Синтетические высокомолекулярные органические ионообменники – *ионообменные смолы*, впервые были синтезированы Адамсом и Холмсом в 1934



Обычно $\text{COE} = 3 - 5$ моль/кг,
т.е. на порядок выше, чем у
природных ионообменников

Ионообменное равновесие



$$K_a = \frac{\overline{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\overline{a}_1^{z_2} a_2^{z_1}}$$

Концентрационная константа
(коэффициент ионного обмена)

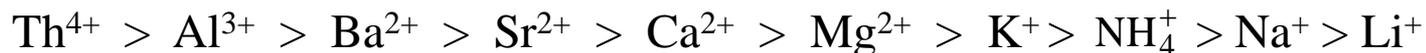
$$K_c = \frac{\overline{c}_2^{z_1} c_1^{z_2}}{\overline{c}_1^{z_2} c_2^{z_1}}$$

или:

$$K = K_c^{1/(z_1 z_2)} = \frac{\overline{c}_2^{1/z_2} c_1^{1/z_1}}{\overline{c}_1^{1/z_1} c_2^{1/z_2}} \leftarrow \text{(уравнение Никольского)}$$

Селективность ионного обмена. Лиотропные ряды

Ряды Гофмейстера:



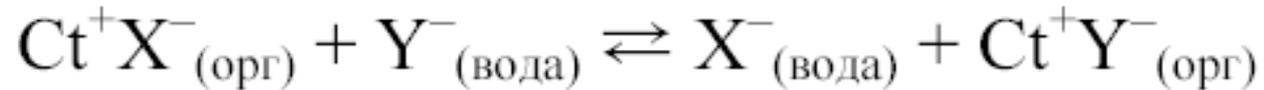
Энергии гидратации некоторых ионов при 298 К

Ион	$-\Delta G,$ кДж·моль ⁻¹	Ион	$-\Delta G,$ кДж·моль ⁻¹	Ион	$-\Delta G,$ кДж·моль ⁻¹
Li ⁺	506	F ⁻	448	Ba ²⁺	1297
Na ⁺	406	Cl ⁻	330	Sr ²⁺	1427
K ⁺	330	Br ⁻	301	Ca ²⁺	1561
NH ₄ ⁺	314	NO ₃ ⁻	289	Mg ²⁺	1883
Rb ⁺	310	I ⁻	268	Cu ²⁺	2054
Cs ⁺	276	ClO ₄ ⁻	209	SO ₄ ²⁻	1042



Обращение традиционных лиотропных рядов может свидетельствовать о дегидратации в процессе адсорбции.

Жидкие ионообменники. Ионоселективные электроды



Умягчение и опреснение воды

пермутит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и глауконит

