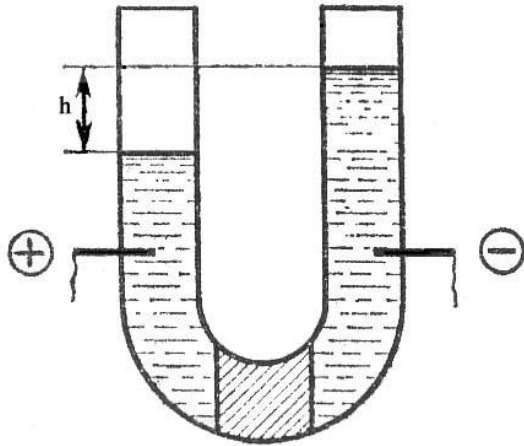


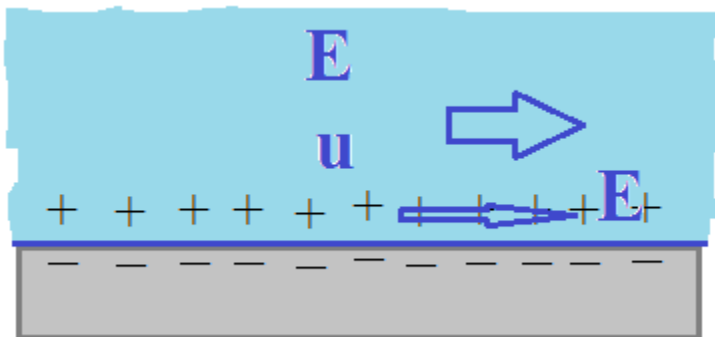
# Лекция 10. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

## Электроосмос



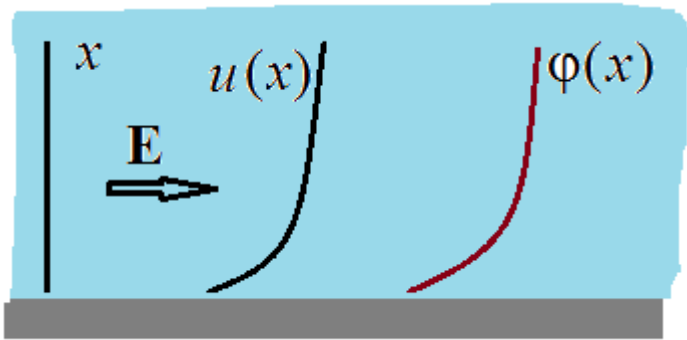
Явление электроосмоса было открыто **Рейссом** и детально исследовано Видеманом и Квинке, теория электроосмоса была разработана Гельмгольцем, Лембом, Перреном и Смолуховским.

### *Электроосмотическое течение по Гельмгольцу*



Поле заставляет перемещаться подвижные ионы двойного электрического слоя, ионы увлекают за собой жидкость за счет сил вязкого трения.

## Скорость электроосмотического течения



Определим скорость электроосмотического течения жидкости вдоль плоской подложки при наличии тангенциального электрического поля напряженностью  $E$ . Пусть вблизи поверхности имеется некоторое распределение плотности заряда  $q(x)$ . Тогда уравнение движения жидкости принимает вид (уравнение Навье-Стокса в одномерном приближении)

$$\eta_l \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = -q(x)E, \quad (1)$$

где  $u(x)$  - скорость жидкости,  $\eta_l$  - вязкость жидкости, стоящая справа величина представляет собой силу, действующую на единицу объема жидкости (с обратным знаком).

Плотность заряда связана с потенциалом уравнением Пуассона, которое в данном случае сводится к следующему

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{q(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2)$$

В результате для уравнения движения жидкости имеем

$$\eta_l \frac{d^2u(x)}{dx^2} = E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2}. \quad (3)$$

Примем, как это обычно делается, что вдали от поверхности потенциал равняется нулю  $\varphi(\infty) = 0$ . Можно также считать, что вдали от поверхности равными нулю будут производные потенциала и скорости, поскольку, плотность заряда обращается в нуль и

нет сил, вызывающих движение жидкости  $\frac{d\varphi}{dx} = 0, \frac{du}{dx} = 0$  при  $x \rightarrow \infty$ . Тогда

можно проинтегрировать уравнение (3). После первого интегрирования имеем

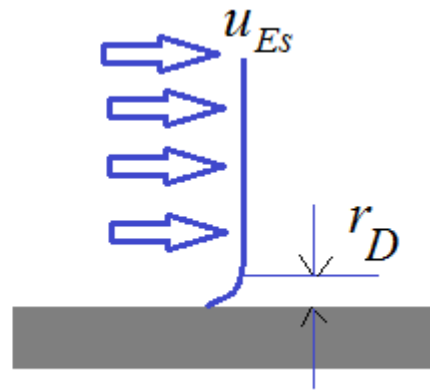
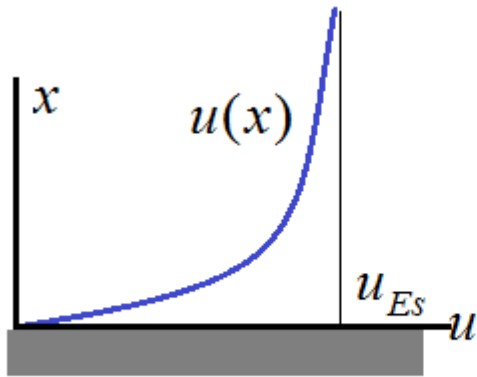
$$\eta_l \frac{du(x)}{dx} = E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d\varphi}{dx}, \quad (4)$$

второе интегрирование дает

$$u(x) = -\frac{E\varepsilon_l}{4\pi\eta_l} (\varphi(\delta_s) - \varphi(x)), \quad (5)$$

где  $\delta_s$  - расстояние от поверхности, на котором скорость жидкости обращается в нуль (*положение плоскости скольжения*).

Расстояние  $\delta_s$  по величине соответствует молекулярным размерам. Для потенциала  $\varphi(\delta_s)$  мы ввели ранее специальное обозначение  $\varphi(\delta_s) = \zeta$ , т.е. это *дзета-потенциал*.



Дзета-потенциал определяет скорость электроосмотического скольжения, это скорость, которую имеет жидкость вдали от поверхности  $x \rightarrow \infty$ :

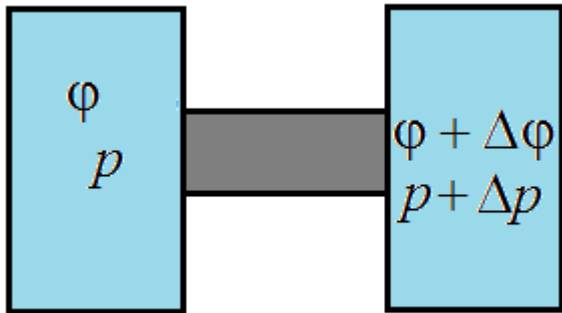
$$u_{Es} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta_l}. \quad (6)$$

*Это уравнение Гельмгольца-Смолуховского.*

**Важно:** скорость электроосмотического течения вне пределов двойного электрического слоя выходит на постоянное значение.

**Важно:** значения дзета-потенциала определяются не только типом пары твердое тело/электролит, но и концентрацией электролита. Даже для одной и той же пары с изменением концентрации электролита могут наблюдаться сильные изменения величины дзета-потенциала и даже смена его знака.

## Неравновесная термодинамика электрокинетических явлений



Рассмотрим два сосуда, соединенные пористой перегородкой. Пусть между сосудами может поддерживаться перепад давления или перепад электростатического потенциала (отвлекаемся от многокомпонентности системы). Феноменологические уравнения неравновесной термодинамики имеют вид

$$J_v = \Lambda_{00} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{01} \frac{\Delta \varphi}{T}, \quad (7)$$

$$I = \Lambda_{10} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{11} \frac{\Delta \varphi}{T}.$$

где  $J_v$  — средняя объемная (молярная) скорость течения раствора через капилляры,  $I$  — плотность электрического тока. При этом должны выполняться соотношения  $\Lambda_{01} = \Lambda_{10}$  (соотношения симметрии Онзагера).

Найдем значения кинетических коэффициентов для пор - цилиндрических капилляров радиусом  $r_c$  и длиной  $l$

Для скорости течения имеем формулу Пуазейля. Тогда расход  $Q$  и средняя скорость

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4l} [r_c^2 - r^2], \quad Q = \frac{\pi r_c^4 \Delta p}{8\eta l}, \quad J_v = Q / 4\pi r_c^2. \quad (8)$$

Отсюда  $\Lambda_{00} = \frac{r_c^2 T}{8\eta l}$ . Из выражения для скорости электроосмоса  $\Lambda_{01} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta T}{l \eta_l}$ .

$\Lambda_{11}$  находится легко:  $\Lambda_{11} = \frac{\lambda_e T}{l}$ ,  $\lambda_e$  - проводимость электролита.

$\Lambda_{00}$  характеризует вязкое течение под действием перепада давления (*фильтрацию*).

$\Lambda_{01}$  характеризует *электроосмос*.

Согласно соотношению Онзагера,  $\Lambda_{10} = \Lambda_{j1} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta T}{l \eta_l}$ . (9)

$\Lambda_{10}$  характеризует *ток течения*.

Второе уравнение (7) показывает, что в отсутствие перепада потенциала в системе может появиться ток, связанный с перепадом давления.

Если в системе двух сосудов поддерживается заданный перепад давления, и отсутствует перенос заряда через капиллярно-пористое тело  $I = 0$ , то в стационарных условиях между сосудами должен возникнуть перепад потенциала, называемый *потенциалом течения*.

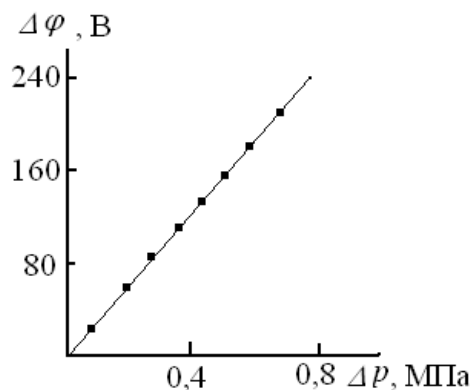
$$\Delta\varphi = -\frac{\Lambda_{10}}{\Lambda_{11}} \Delta p. \quad (10)$$

Подставляя значения кинетических коэффициентов, находим

$$\Delta\varphi = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta T}{l\eta_l\lambda_e} \Delta p. \quad (11)$$

**Важно:** потенциал течения не зависит от площади сечения капилляра (достаточно широкого), а определяется только величиной перепада давления.

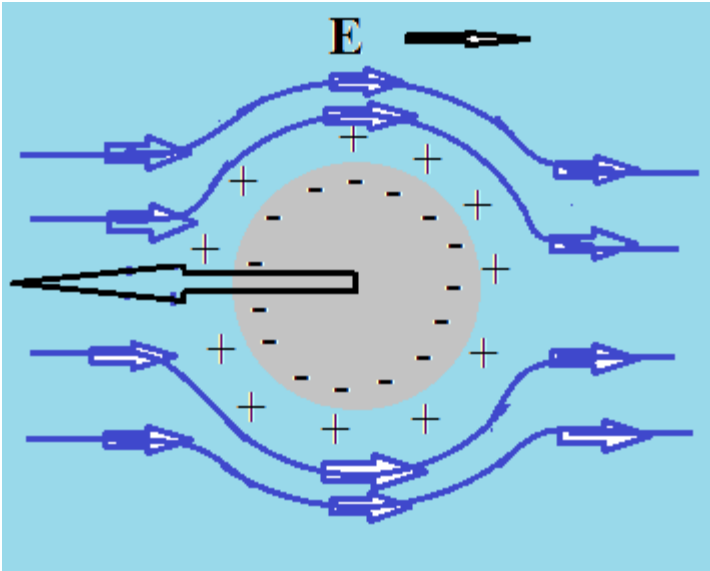
На рисунке приведена зависимость потенциала течения от перепада давления для кварцевого капилляра радиусом 10 мкм при течении через него 1-1-электролита с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л.





## Электрофорез и эффект Дорна

С движением жидкости под действием электрического поля относительно заряженных твердых поверхностей связано и явление *электрофореза* коллоидных частиц. Электрофорез – движение частиц под действием электрического поля.



Расчет скорости электрофореза дает для крупных

частиц ( $r_p \gg r_D$ ) дает

$$\mathbf{U}_{ef} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta_l} \frac{2\lambda_e \mathbf{E}}{2\lambda_e + \lambda_i}, \quad (12)$$

$\lambda_i$  - проводимость материала частицы.

Для частиц малого размера  $r_p \ll r_D$ ,

$$\mathbf{U}_{ef} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta \mathbf{E}}{3\eta_l}. \quad (13)$$

Для частиц промежуточных размеров скорость электрофореза может быть представлена в виде

$$\mathbf{U}_{ef} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta\mathbf{E}}{3\eta_l} \left[ 1 + \frac{\lambda_e - \lambda_i}{2\lambda_e + \lambda_i} (2f_1(r_p\kappa) - 2) \right], \quad (14)$$

где функция  $f_1(r_p\kappa)$  стремится к единице при  $r_p/r_D \ll 1$  и к  $3/2$  при  $r_p/r_D \gg 1$ .

#### Уравнения неравновесной термодинамики

применительно к движению частиц. Эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= \lambda_{00}\mathbf{F} + \lambda_{01}\mathbf{E}_\infty, \\ -4\pi\lambda_e\mathbf{d} &= \lambda_{10}\mathbf{F} + \lambda_{11}\mathbf{E}_\infty, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\mathbf{d}$  – дипольный момент, возникающий на частице. При этом  $\lambda_{01} = \lambda_{10}$

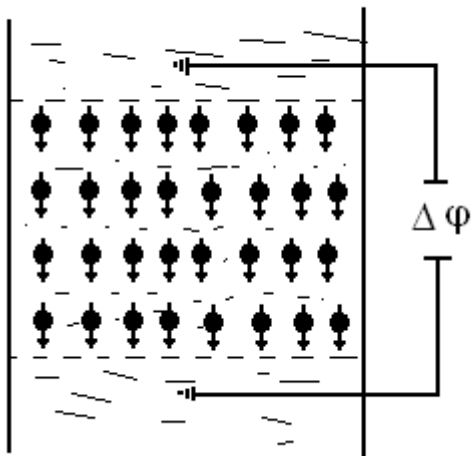
Коэффициент  $\lambda_{00}$  находится из закона Стокса

$$\lambda_{00} = \frac{1}{6\pi\eta_l r_p}$$

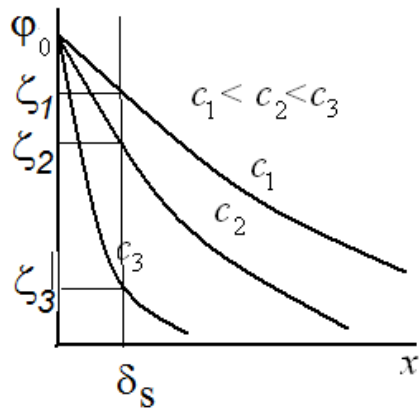
Коэффициент  $\lambda_{01}$ , как легко догадаться определяет величину скорости электрофореза, он равен  $\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta_l} \left[ 1 + \frac{\lambda_e - \lambda_i}{2\lambda_e + \lambda_i} (2f_1(r_p\kappa) - 2) \right]$ . Коэффициент  $\lambda_{11}$ , характеризует обычную поляризуемость частицы, то есть связывает величину дипольного момента, индуцируемого на частице внешним полем:

$$\lambda_{11} = 4\pi \frac{\lambda_e - \lambda_i}{\lambda_i + 2\lambda_e} \lambda_e r_p^3. \quad (16)$$

Коэффициент  $\lambda_{10}$  также достаточно хорошо известен: он задает величину дипольного момента, формирующегося на частице, движущейся в однородном электролите. Возникновение дипольного момента на движущейся частице в отсутствие внешнего поля называется *эффектом Дорна*. Эффект Дорна определяет так называемый *седиментационный потенциал*.

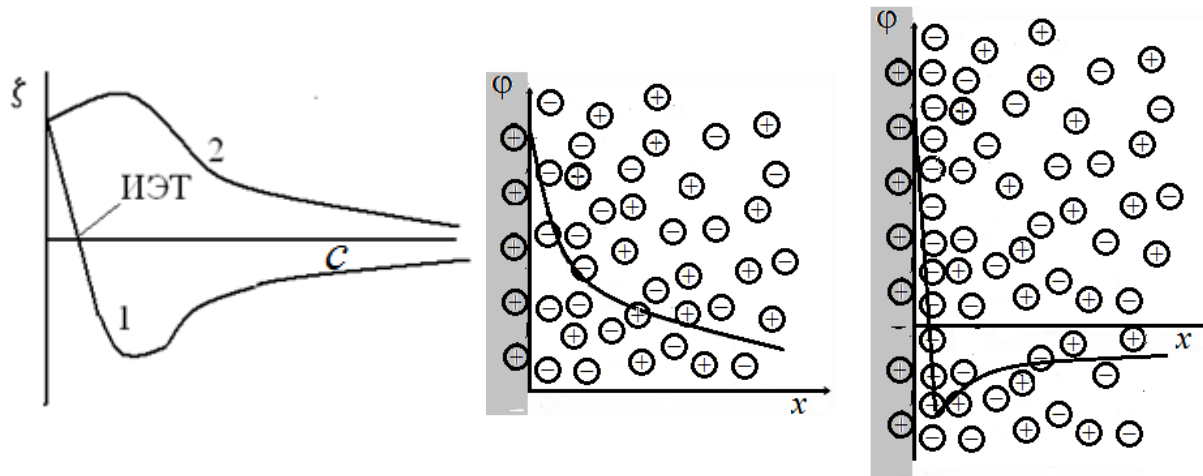


## Влияние электролитов на электрокинетический потенциал



Влияние электролитов на электрокинетические явления определяется их природой. Для индифферентных электролитов имеем закономерность, отраженную на рисунке.

Для электролитов, содержащих потенциалопределяющие ионы, картина может быть сложнее. Здесь важны знаки зарядов ионов и поверхности. Может произойти смена знака дзета-потенциала (и  $\phi_0$ ) (в *изоэлектрической точке*). Причина



– изменение величины заряда и фактическая перезарядка поверхности при адсорбции потенциалопределяющих ионов.