

РАЗДЕЛ II. ФИЗИКА

УДК 536, 538.9, 544

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-3-29-38

УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭДС КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКИ

Сидоров А. В., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В.

*Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина
399770, Липецкая область, г. Елец, ул. Коммунаров, д. 28, Российская Федерация*

Аннотация

Цель. В работе проводится экспериментальное исследование термоэлектрических свойств коллоидных растворов и влияния на эти свойства диализной очистки на примере коллоидных растворов иодида серебра.

Процедура и методы. Используются стандартные методы измерения коэффициента термоэлектрической ЭДС и коэффициента электропроводности, применяемые для растворов электролитов и коллоидных растворов. Для очистки коллоидных растворов от присутствующих в них ионов используется метод диализной очистки с помощью полупроницаемых мембран.

Результаты. Показано, что в процессе удаления ионов из коллоидных растворов их термоэлектрическая ЭДС увеличивается по абсолютному значению, в то время как коэффициент электропроводности уменьшается. Наблюдаемое увеличение не может быть объяснено только эффектом увеличения термоэлектрической силы раствора ионного электролита при уменьшении его концентрации. Полученные результаты могут быть объяснены в рамках термодинамики необратимых процессов как следствие увеличения чисел переноса крупных коллоидных частиц, имеющих изначально более высокие значения теплоты переноса по сравнению с ионами.

Теоретическая и/или практическая значимость. Результаты исследования вносят вклад в теорию явлений переноса в дисперсных коллоидных системах.

Ключевые слова: термоэлектрический эффект, коллоидные растворы, диализ, термодиффузия, теплота переноса

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Липецкой области в рамках научного проекта 19-42-480001.

INCREASE IN THE THERMOELECTRIC EMF OF COLLOIDAL SOLUTIONS AS A RESULT OF DIALYSIS PURIFICATION

A. Sidorov, A. Zaitsev, D. Kuznetsov

Bunin Yelets State University

ul. Kommunarov 26, Yelets 399770, Lipetsk region, Russian Federation

Abstract

Aim. The paper presents an experimental study of thermoelectric properties of colloidal solutions and the effect of dialysis purification on these properties, using the example of colloidal solutions of silver iodide.

Methodology. The paper uses standard methods for measuring the coefficient of thermoelectric EMF and the coefficient of electrical conductivity used for electrolyte and colloidal solutions. To purify colloidal solutions from the ions present in them, the method of dialysis purification using semipermeable membranes is used.

Results. It is shown that during the removal of ions from colloidal solutions, their thermoelectric EMF increases in absolute value, while the coefficient of electrical conductivity decreases. The observed increase cannot be explained only by the effect of an increase in the thermoelectric strength of the ionic electrolyte solution with a decrease in its concentration. The results obtained can be explained in the framework of the thermodynamics of irreversible processes as a consequence of an increase in the transfer numbers of large colloidal particles, which, unlike ions, have initially high values of the transfer heat.

Research implications. The results of the study contribute to the theory of transport phenomena in dispersed colloidal systems.

Keywords: thermoelectric effect, colloidal solutions, dialysis, thermal diffusion, heat transfer

Acknowledgments. The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the administration of the Lipetsk region in the framework of the scientific project 19-42-480001.

Введение

Коллоидные растворы представляют собой дисперсные системы, в которых частицы твёрдой фазы с размерами от 10^{-9} м до 10^{-7} м находятся в жидкой дисперсионной среде. В стабильном состоянии такие системы существуют из-за их электростатического отталкивания, которое возникает вследствие избирательной адсорбции поверхностью коллоидных частиц одноименно заряженных ионов. Поэтому в коллоидных растворах заряженные коллоидные частицы всегда сосуществуют с ионами и вследствие этого вносят вклад в электрические явления переноса: электропроводность, диффузионный потенциал, потенциал седиментации, термоэлектрический и термоэлектрокинетический эффект [9] совместно с ионами.

Вклады в указанные явления определяются соответствующими парциальными коэффициентами. Например, электропроводность раствора электролита определяется числами переноса его заряженных частиц [4].

$$t_k = \frac{|z_k| c_k u_k}{\sum_k |z_k| c_k u_k}, \quad (1)$$

которые зависят от их заряда $-z_k$, объёмной концентрации $-c_k$ и подвижности $-u_k$. Процесс диффузии зависит от коэффициентов диффузии D_k частиц вида k , которые, согласно уравнению Эйнштейна, обратно пропорциональны радиусу частиц. Наконец, как следует из уравнения Эйнштейна-Смолуховского [2], $D_k \sim u_k$. Вследствие этого подвижности коллоидных частиц оказываются ниже подвижностей ионов, так же как и их концентрация, поэтому вклад коллоидных частиц в коэффициент электропроводности раствора оказывается крайне малым по сравнению с ионным вкладом, что подтверждается экспериментально [3].

С другой стороны, парциальные термоЭДС заряженных частиц раствора в начальном состоянии, как следует из теории необратимых процессов [4], определяются произведениями чисел переноса частиц на их теплоты переноса Q_k^* :

$$\alpha = -\frac{1}{F} \sum_k \frac{t_k Q_k^*}{z_k T}. \quad (2)$$

Теплоты переноса являются характеристиками частиц, которые определяют величину и направление термодиффузионного эффекта, то есть явления, при котором приложение температурного градиента к раствору приводит к формированию градиента концентрации его компонентов и их частичному разделению. Как показали многочисленные эксперименты [6; 7; 8; 10], величина данного эффекта в коллоидных растворах различной природы весьма значительна, а значения теплоты переноса коллоидных частиц превышают аналогичные значения для ионов. Поэтому, если вклад коллоидных частиц в суммарную электропроводность растворов крайне мал по сравнению с ионами, то из-за экстремальных значений теплоты переноса коллоидные частицы могут конкурировать с ионами при формировании итоговой величины коэффициента термоэлектрической ЭДС α .

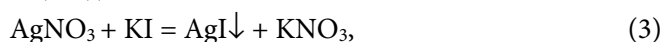
Термоэлектрический эффект в коллоидных растворах не находит пока широкого применения в технических приложениях. С другой стороны, он может играть совместно с термоэлектрокинетическим эффектом важную роль в формировании электрических потенциалов живых организмов [5]. Кроме того, в последние годы появились работы, в которых предполагается, что коллоидные частицы в растворах электролитов термоэлектрохимических ячеек могут увеличивать их термоэлектрическую эффективность [8]. Поэтому исследование термоэлектрических явлений в коллоидных растворах является актуальной задачей.

Как видно из соотношения (2), коэффициент термоэлектрической ЭДС коллоидного раствора определяется суммой вкладов всех электрически заряженных частиц, присутствующих в растворе. Данными частицами являются крупные коллоидные частицы и ионы. Коллоидные частицы обладают, как правило, вы-

сокими значениями теплоты переноса Q_k^* , однако это нивелируется крайне низкими значениями чисел переноса t_k . Как следует из соотношения (1), числа переноса зависят от подвижности частицы u_k и их концентрации c_k . Поэтому самый простой способ изменить числа переноса частиц коллоидных растворов – изменить соотношение между концентрациями ионов и коллоидных частиц. Один из способов сделать это – уменьшить концентрацию ионов в приготовленном коллоидном растворе в результате его диализной очистки. Соответственно, целью данной работы является исследование влияния процесса диализной очистки коллоидных растворов на величину термоэлектрической ЭДС раствора.

Методика эксперимента

В работе исследования проводились с коллоидным раствором AgI, который получался в результате реакции двойного обмена



проводимой с избытком одного из компонентов [1]. Как следует из уравнения реакции, в итоговом растворе помимо коллоидных частиц иодида серебра будут присутствовать ионы K^+ , NO_3^- и I^- или Ag^+ в зависимости от того, был ли в начале реакции в избытке KI или AgNO_3 .

Полученный коллоидный раствор далее подвергался диализной очистке от избытка присутствующих в нём ионов. Метод диализа коллоидных растворов основан на свойстве полупроницаемых мембран пропускать небольшие ионы и задерживать крупные коллоидные частицы [1]. В качестве мембраны в работе использовалась оболочка из целлюлозной плёнки, в которую заливался очищаемый раствор. Далее оболочка с раствором помещалась в сосуд с дистиллированной водой. Степень очистки контролировалась по измерению электропроводности очищаемого раствора и воды и проводилась в несколько этапов. На каждом следующем этапе исследуемый раствор заливался в новую оболочку, которая помещалась в сосуд с новой порцией дистиллированной воды. Данная процедура проводилась после того, как коэффициенты электропроводности очищаемого раствора и воды сравнивались с течением времени.

Также, после каждого этапа очистки производилось измерение коэффициента термоэлектрической ЭДС очищаемого раствора. Кроме этого, были проведены измерения коэффициентов термоЭДС растворов различной концентрации соли KNO_3 , которая образуется в результате реакции. Измерения коэффициента термоэлектрической ЭДС растворов электролитов производились по методике, описанной в работе [9].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Первоначально реакция двойного обмена (3) была проведена с избытком KI, который составлял $c_{\text{KI}}/c_{\text{AgNO}_3} = 1,25$. В этом случае, согласно правилу Фаянса-Панета [2], образующиеся коллоидные частицы AgI будут адсорбировать на своей поверхности отрицательные ионы I^- . В результате была получена электролитная смесь, которая содержала KI в количестве $c_{\text{AgI}}/c_{\text{KNO}_3} = 0,0022$ моль/л и остаток

не прореагировавшего AgI в количестве $c_{\text{KI}} = 0,0006$ моль/л. При этом часть ионов Γ адсорбировалась на поверхности коллоидных частиц, образуя отрицательно заряженную мицеллу, а часть ионов K^+ образовывали слой противоионов.

Далее были проведены измерения коэффициента термоэлектрической ЭДС полученного коллоидного раствора, который составил $\alpha = -38,0 \pm 4,0$ мкВ/К, и коэффициента электропроводности $\sigma = 1,39 \pm 0,03$ мкСм/см. Коэффициент термоЭДС беспримесного раствора KNO_3 концентрацией 0,002 моль/л по результатам измерений составляет $\alpha = -44,0 \pm 4,0$ мкВ/К, а его электропроводность $\sigma = 0,89 \pm 0,03$ мкСм/см. Коэффициент термоэлектрической силы раствора KI концентрацией 0,0006 моль/л составил $\alpha = -29,0 \pm 3,0$ мкВ/К. Таким образом, из результатов измерений видно, что коэффициент термоЭДС коллоидного раствора достаточно близок к коэффициенту термоэлектрической ЭДС беспримесного раствора KNO_3 , в то время как их электропроводности отличаются весьма значительно.

Часть полученного раствора далее была подвергнута диализной очистке, после первого этапа которой электропроводность очищаемого раствора снизилась до величины $\sigma = 0,64 \pm 0,03$ мкСм/см, а коэффициент термоЭДС вырос до $\alpha = -55,0 \pm 4,0$ мкВ/К. После следующего этапа очистки электропроводность коллоидного раствора упала вдвое до $\sigma = 0,33 \pm 0,03$ мкСм/см, а коэффициент термоэлектрической ЭДС вырос до $\alpha = -67,0 \pm 5,0$ мкВ/К.

Таким образом, по мере удаления ионов из коллоидного раствора наблюдалось, наряду со снижением его электропроводности, увеличение коэффициента термоэлектрической ЭДС. Для того чтобы выяснить, было ли связано это увеличение с эффектом увеличения термоэлектрической ЭДС ионного раствора соли при уменьшении её концентрации, либо с увеличивающимся вкладом в суммарную величину коэффициента термоэлектрической силы коллоидных частиц по сравнению с ионами, были проведены измерения коэффициента термоЭДС раствора KNO_3 для различных значений её концентраций. На рис. 1 представлена данная зависимость. Также на рис. 2 показана зависимость коэффициента электропроводности водного раствора KNO_3 от концентрации.

Как следует из графика (рис. 1), коэффициент термоэлектрической ЭДС раствора KNO_3 увеличивается по абсолютному значению с уменьшением его концентрации до значения $57 \pm 4,0$ мкВ/К при концентрации 0,0005 моль/л, коэффициент электропроводности раствора данной концентрации составляет $0,29 \pm 0,03$ мкСм/см. Из сравнения данных значений с аналогичными значениями для коллоидного раствора следует, что увеличение коэффициента термоэлектрической силы коллоидного раствора AgI с увеличением его степени очистки не может быть объяснено одним лишь эффектом увеличения термоЭДС ионного компонента раствора KNO_3 при уменьшении его концентрации. Очевидно, что помимо вышеназванного вклада увеличение термоэлектрической силы коллоидного раствора может быть также обусловлено увеличением парциального вклада в коэффициент термоЭДС от коллоидных частиц иодида серебра (2) $\frac{t_k Q_k^*}{z_k}$. В

данном соотношении при уменьшении в коллоидном растворе доли свободных ионов при фиксированном значении концентрации коллоидных частиц будут соответственным образом меняться и числа переноса. Числа переноса свободных ионов раствора будут уменьшаться, а коллоидных частиц – увеличиваться в соответствии с выражением (1).

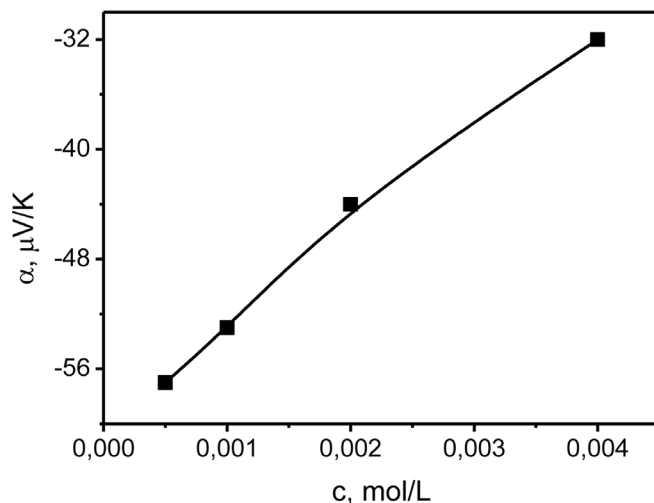


Рис. 1 / Fig. 1. Концентрационная зависимость коэффициента термоЭДС водного раствора KNO_3 / Concentration dependence of the coefficient of thermoelectric EMF of an aqueous solution of KNO_3 .

Источник: по данным авторов.

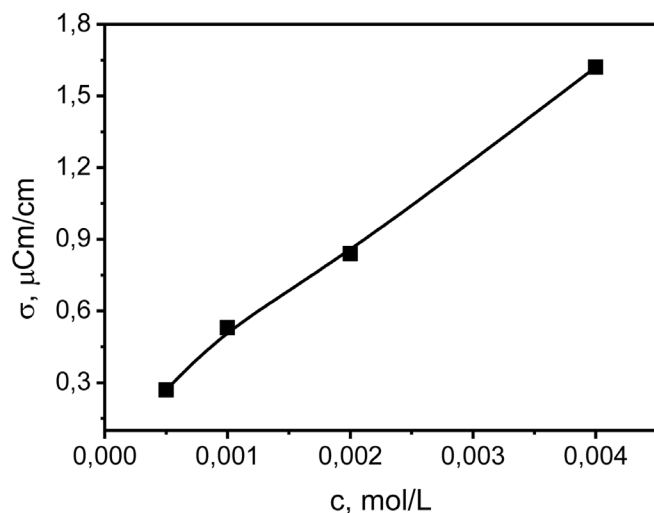


Рис. 2 / Fig. 2. Концентрационная зависимость коэффициента электропроводности водного раствора KNO_3 / Concentration dependence of the electrical conductivity coefficient of an aqueous solution of KNO_3 .

Источник: по данным авторов.

Аналогичные измерения были проведены для коллоидного раствора AgI, при приготовлении которого концентрации исходных компонентов относились, как $c_{KI}/c_{AgNO_3} = 1,11$. Концентрации коллоидных частиц иодида серебра и нитрата калия по сравнению с предыдущим случаем увеличились до $c_{AgI}/c_{KNO_3} = 0,0024$ моль/л, а не прореагировавшего иодида калия уменьшилась до $c_{KI} = 0,0003$ моль/л. Далее проводилась процедура диализной очистки данного раствора, после каждого этапа которой производились измерения коэффициентов термоЭДС и электропроводности. На рис. 3 показана зависимость коэффициента термоЭДС от коэффициента электропроводности для данного раствора. Также для сравнения показаны аналогичные графики для коллоидного раствора AgI концентрацией $c_{AgI}/c_{KNO_3} = 0,0022$ моль/л и для беспримесного раствора KNO_3 .

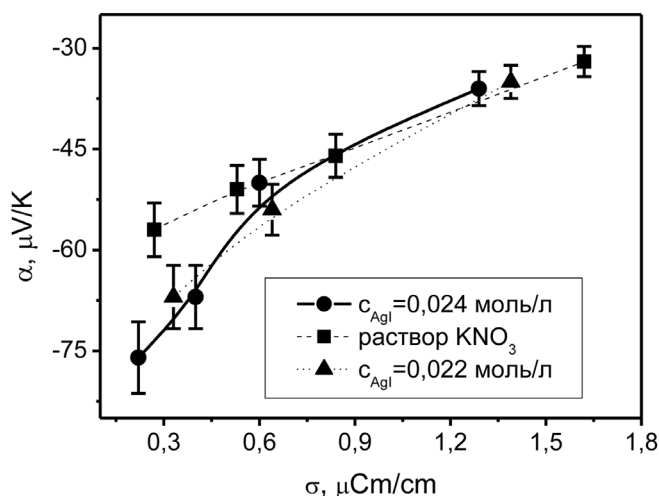


Рис. 3. / Fig. 3. Зависимость коэффициента термоэлектрической ЭДС от коэффициента электропроводности для коллоидных растворов AgI и беспримесного раствора KNO_3 / The dependence of the coefficient of thermoelectric EMF on the coefficient of electrical conductivity for colloidal solutions of AgI and an unalloyed solution of KNO_3 .

Источник: по данным авторов.

Результаты экспериментов (см. рис. 3) подтверждают ранее высказанные предположения. Действительно, по мере удаления свободных ионов из коллоидного раствора уменьшается его электропроводность и вместе с тем растёт по абсолютному значению коэффициент термоЭДС. При этом в коллоидных растворах AgI коэффициент $|\alpha|$ увеличивается значительно, чем в растворе нитрата калия.

Заключение

Итак, из вышеизложенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Коэффициент термоэлектрической ЭДС коллоидного раствора AgI с отрицательным зарядом мицелл в пределах погрешности эксперимента совпадает

с коэффициентом термоэлектрической ЭДС беспримесного раствора KNO_3 той концентрации, которая должна присутствовать в коллоидном растворе, полученном в результате реакции двойного обмена.

2. По мере диализной очистки коллоидного раствора от ионного электролита KNO_3 происходит увеличение по абсолютному значению его коэффициента термоЭДС α . Подобный эффект наблюдается и в беспримесном растворе нитрата калия при уменьшении его концентрации. Однако в очищаемом коллоидном растворе наблюдается более значительное увеличение коэффициента термоЭДС.

3. Таким образом, увеличение модуля коэффициента термоэлектрической силы очищаемого коллоидного раствора обусловлено ростом парциальной термоЭДС коллоидных частиц иодида серебра по сравнению со свободными ионами. Этот рост обусловлен, с одной стороны, изначально большим значением теплоты переноса коллоидных частиц Q_{AgI}^* , а с другой – увеличением их чисел переноса с уменьшением концентрации свободных ионов в очищаемом коллоидном растворе.

Статья поступила в редакцию 28.06.2021 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1974. 512 с.
2. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. СПб.: Лань, 2003. 336 с.
3. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства коллоидных систем. Киев: Наукова думка, 1975. 249 с.
4. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
5. Thermoelectric and Thermoelectrokinetic Phenomena in Liquid Biological Systems / Grabov V. M., Zaitsev A. A., Kuznetsov D. V., Sidorov A. V. // Technical Physics. 2018. Vol. 63 (10). P. 1415–1419. DOI: 10.1134/S1063784218100122.
6. Iacopini S., Rusconi R., Piazza R. The “macromolecular tourist”: Universal temperature dependence of thermal diffusion in aqueous colloidal suspension // The European Physical Journal E. 2006. Vol. 19 (1). P. 59–67. DOI: 10.1140/epje/e2006-00012-9.
7. Majee A., W̄rger A. Collective Thermoelectrophoresis of Charged Colloids // Physical Review E. 2011. Vol. 83. Iss. 6. P. 061403. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061403.
8. Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency? / Salez T. J., Bo Tao Huang, Rietjens M., Bonetti M., Wiertel-Gasquet C., Roger M., Filomeno C. L., Dubois E., Perzynski R., Nakamae S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19. Iss. 14. P. 9409–9416. DOI: 10.1039/C7CP01023K.
9. Thermoelectric and Thermoelectrokinetic Phenomena in Colloidal Solutions / Sidorov A. V., Grabov V. M., Zaitsev A. A., Kuznetsov D. V. // Semiconductors. 2019. Vol. 53. P. 756–760. DOI: 10.1134/S1063782619060228.
10. Stadelmaier D., Köhler W. From Small Molecules to High Polymers: Investigation of the Crossover of Thermal Diffusion in Dilute Polystyrene Solutions // Macromolecules. 2008. Vol. 41. Iss. 16. P. 6205–6209. DOI: 10.1021/ma800891p.

REFERENCES

1. Voyutskii S. S. *Kurs kolloidnoi khimii* [Colloidal chemistry course]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 512 p.
2. Gelfman M. I., Kovalevich O. V., Yustratov V. P. *Kolloidnaya khimiya* [Colloidal chemistry]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2003. 336 p.
3. Dukhin S. S. *Elektroprovodnost' i elektrokineticheskie svoistva kolloidnykh sistem* [Electrical conductivity and electrokinetic properties of colloidal systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975. 249 p.
4. Khaaze R. *Termodinamika neobratimyykh protsessov* [Thermodynamics of irreversible processes]. Moscow, Mir Publ., 1967. 544 p.
5. Grabov V. M., Zaitsev A. A., Kuznetsov D. V., Sidorov A. V. Thermoelectric and Thermoelectrokinetic Phenomena in Liquid Biological Systems. In: *Technical Physics*, 2018, vol. 63 (10), pp. 1415–1419. DOI: 10.1134/S1063784218100122.
6. Iacopini S., Rusconi R., Piazza R. The “macromolecular tourist”: Universal temperature dependence of thermal diffusion in aqueous colloidal suspension. In: *The European Physical Journal E*, 2006, vol. 19 (1), pp. 59–67. DOI: 10.1140/epje/e2006-00012-9.
7. Majee A., Würger A. Collective Thermoelectrophoresis of Charged Colloids. In: *Physical Review E*, 2011, vol. 83, iss. 6, pp. 061403. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061403.
8. Salez T. J., Bo Tao Huang, Rietjens M., Bonetti M., Wiertel-Gasquet C., Roger M., Filomeno C. L., Dubois E., Perzynski R., Nakamae S. Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency? In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, iss. 14, pp. 9409–9416. DOI: 10.1039/C7CP01023K.
9. Sidorov A. V., Grabov V. M., Zaitsev A. A., Kuznetsov D. V. Thermoelectric and Thermoelectrokinetic Phenomena in Colloidal Solutions. In: *Semiconductors*, 2019, vol. 53, pp. 756–760. DOI: 10.1134/S1063782619060228.
10. Stadelmaier D., Köhler W. From Small Molecules to High Polymers: Investigation of the Crossover of Thermal Diffusion in Dilute Polystyrene Solutions. In: *Macromolecules*, 2008, vol. 41, iss. 16, pp. 6205–6209. DOI: 10.1021/ma800891p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сидоров Александр Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, радиотехники и электроники Елецкого государственного университета им. И. А. Бунина;
e-mail: dirnusir@mail.ru;

Зайцев Андрей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, директор агропромышленного института Елецкого государственного университета им. И. А. Бунина;
e-mail: zaitsev@elsu.ru;

Кузнецов Денис Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, радиотехники и электроники Елецкого государственного университета им. И. А. Бунина;
e-mail: kuznetcovdv007@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander V. Sidorov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Department of Physics, Radio Engineering and Electronics, Bunin Yelets State University;
e-mail: dirnusir@mail.ru;

Andrey A. Zaitsev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Director of the Agro-Industrial Institute, Bunin Yelets State University;
e-mail: zaitsev@elsu.ru;

Denis V. Kuznetsov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Department of Physics, Radio Engineering and Electronics, Bunin Yelets State University;
e-mail: kuznetcovdv007@mail.ru.

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Сидоров А. В., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В. Увеличение термоэлектрической ЭДС коллоидных растворов в результате диализной очистки // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2021. № 3. С. 29–38.

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-3-29-38

FOR CITATION

Sidorov A. V., Zaitsev A. A., Kuznetsov D. V. Increase in the thermoelectric emf of colloidal solutions as a result of dialysis purification. In: *Bulletin of the Moscow state regional University. Series: Physics-Mathematics*, 2021, no. 3, pp. 29–38.

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-3-29-38