

рах, характеризующихся полярными предельными группами симметрии ∞ и ∞m (см. *Пирозлектрики. Симметрия кристаллов*). Э. э. описывается выражением $\Delta T = qE$, где коэф. $q = dT/dE$ связан с пирозлектрич. коэф. $\gamma = dP/dT$ (P — поляризация) соотношением $q = -\gamma T/\rho C$ (ρ — плотность кристалла, C — его теплоёмкость). Пирозлектрич. коэф. γ пирозлектриков таков, что ΔT , как правило, оказывается малой величиной. Напр., для кристалла турмалина электрич. поле $E \sim 10^5$ В/м приводит к охлаждению или нагреванию (в зависимости от направления поля относительно поля спонтанной поляризации) лишь на $5 \cdot 10^{-5}$ К. В сегнетоэлектриках в области фазового перехода q и γ на неск. порядков выше, поэтому ΔT может составлять доли единицы и даже 1 К. При этом, однако, зависимость $\Delta T(E)$ при больших E перестаёт быть линейной.

Н. Р. Иванов.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ — совокупность явлений, происходящих в системах, содержащих капилляры или мембраны, размещённые в электролите, при наложении электрич. поля, и обратных им эффектов. К Э. я. относятся: электроосмос — течение жидкости в капиллярах и пористых телах под действием внеш. электрич. поля; появление электрич. разности потенциалов на торцах капилляра или мембраны при течении через них жидкости (потенциал течения); электрофорез — движение твёрдых частиц или капель, взвешенных в электролите, при наложении электрич. поля; возникновение разности потенциалов при оседании (седиментации) частиц, взвешенных в электролите (эффект Дорна).

Историческая справка. Электроосмос и электрофорез открыты в 1809 Ф. Ф. Рейссом (F. F. Reuss), к-рый наблюдал вызванное электрич. полем перемещение жидкости в U-образной трубке, перегородженной в ниж. части мембраной из кварц. песка, и движение глинистых частиц в покоящейся жидкости при наложении электрич. поля. В 1852 Г. Видеман (G. Wiedemann) установил пропорциональность скорости осмотич. течения силе тока и др. зависимости Э. я. В 1959 Г. Квинке (G. Quincke) наблюдал возникновение потенциала течения на мембранах разл. природы, а в 1880 Э. Дорн (E. Dorn) обнаружил возникновение разности потенциалов в трубке, заполненной водой, при центрифугировании в ней суспензии кварца. Первую теорию Э. я. предложил Г. Гельмгольд (H. Helmholtz, 1879), затем её развивали М. Смолуховский (M. Smoluchowski, 1906), Д. Генри (D. Henry, 1931) и др. Рассмотрение Э. я. в рамках термодинамики неравновесных процессов принадлежит (1950, 1952) С. Р. де Грооту (S. R. de Groot), П. Мазуру (P. Mazur) и Я. Овербеку (J. T. J. Overbeck).

Осн. роль в Э. я. играют *двойной электрический слой* (ДЭС), формирующийся на границе раздела фаз, и его поляризация. Внеш. электрич. поле, направленное вдоль границы раздела фаз, смещает один из ионных слоёв ДЭС по отношению к другому. Это приводит к отношению перемещению фаз — к электроосмосу и электрофорезу. При этом движению фаз, вызываемом внеш. механ. воздействием, происходит перемещение ионных слоёв ДЭС — пространственное разделение зарядов, т. е. возникает разность потенциалов.

Электроосмос. Рассмотрим, напр., электроосмотич. скольжение электролита в капилляре или порах мембраны. Примем для определённости, что на поверхности капилляра адсорбированы отрицат. ионы, к-рые закреплены неподвижно, а положит. ионы формируют диффузную, подвижную часть ДЭС. Внеш. поле E направлено вдоль поверхности капилляра. Произвольный элемент диффузной части ДЭС под действием поля E движется вдоль поверхности капилляра. Плотность заряда в диффузной части ДЭС зависит от расстояния до поверхности x , и разл. слой жидкости движется с разл. скоростями $u(x)$, следовательно, для них различна и сила вязкого сопротивления движению. Стационарное течение устанавливается при компенсации электростатической и вязкой сил. Решение ур-ний гидродинамики, описывающее распределение скорости $u(x)$ при постоянных вязкости η жидкости и её

диэлектрич. проницаемости ϵ , имеет вид:

$$u(x) = -\frac{\epsilon E}{4\pi\eta} [\zeta - \Phi(x)]. \quad (1)$$

Здесь $\Phi(x)$ — распределение электрич. потенциала в диффузной части ДЭС, ζ — его значение на нек-ром расстоянии δ от поверхности (рис.), где скорость течения жидкости обращается в нуль (т. н. плоскость скольжения).



Распределение потенциала $\Phi(x)$ в двойном электрическом слое; x — расстояние от поверхности.

На больших расстояниях от поверхности $\Phi(x) \rightarrow 0$ и скорость течения за пределами диффузной части ДЭС постоянна (т. н. скорость электроосмотич. скольжения):

$$u_s = -\frac{\epsilon E}{4\pi\eta} \zeta. \quad (2)$$

Параметр ζ (дзета-потенциал, ζ -потенциал) — осн. характеристика Э. я. В реальных системах интерпретация параметра ζ усложняется, поскольку он зависит от распределения электростатич. потенциала в диффузной части ДЭС и особенностей структуры и реологич. поведения жидкости в граничных слоях. Значение ζ и его изменение при варьировании параметров электролита, адсорбции на поверхности разл. веществ и т. п. позволяют судить об изменении структуры граничных слоёв, характере взаимодействия компонентов раствора с поверхностью, изменении состояния поверхности и т. д. Выражение (1) справедливо для капилляров произвольной геометрии при условии, что толщина ДЭС мала в сравнении с радиусом капилляра.

Потенциал течения. Возникновение потенциала течения рассмотрим на примере проницаемой мембраны, разделяющей резервуары с электролитом, при наличии перепада давления и, следовательно, течения электролита через мембрану. Часть ионов одного знака диффузной части ДЭС увлекается течением жидкости, что приводит к появлению разности потенциалов между резервуарами и вызывает появление электрич. тока в направлении, противоположном конвективному переносу заряда. Разность потенциалов, установившаяся при компенсации этих токов, наз. потенциалом течения.

Электроосмос и возникновение потенциала течения описываются ур-ниями *термодинамики неравновесных процессов*. Объём жидкости, проходящий через мембрану в единицу времени, V , сила тока I , перепад давлений Δp и потенциал на торцах мембраны $\Delta\phi$ связаны ур-ниями

$$V = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta\phi, \quad (3)$$

$$I = L_{21}\Delta p + L_{22}\Delta\phi,$$

где кинетич. коэф. L_{11} , L_{12} , L_{21} и L_{22} характеризуют соответственно гидродинамич. проницаемость мембраны, скорость осмотич. течения, ток течения и электропроводность электролита. Кинетические коэф. удовлетворяют соотношениям Онсагера $L_{12} = L_{21}$ (см. *Онсагера теорема*).

Ур-ния (3) и соотношения Онсагера позволяют установить связь между электроосмосом и потенциалом течения:

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta p}\right)_{I=0} = -\left(\frac{V}{I}\right)_{\Delta p=0}. \quad (4)$$