

Nem egyensúlyi jelenségek a kolloidok világában. I.

BÁRÁNY Sándor*

Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

1. Bevezetés

A diszperz rendszerek önmagukban nem egyensúlyi rendszerek, amelyek aggregáció, szedimentáció vagy pl. emulziócsappék összefolyása következtében egy termodinamikailag stabil(abb) állapot felé közelednek. Ugyanakkor a kolloidkémia három fontos területe, nevezetesen az elektromos kettősréteg szerkezetét, az elektrokinetikai jelenségeket és az elektromos felületi erőket leíró elméletek sok tekintetben párhuzamosan és egymáshoz kapcsolódva lettek kifejlesztve az elektromos kettősréteg (EKR) egyensúlyi állapotát feltételező koncepció alapján. A DLVO elmélet is az aggregáció pillanatában az EKR egyensúlyi állapotát tételezi fel. Ez az ún. termodinamikai koncepció.

Az EKR egyensúlyi állapota bármilyen hidrodinamikai erő vagy külső elektromos tér hatására létrejött ion-fluxus (áramlás) következtében megbomlik és nem-egyensúlyi állapotba kerül. A kettősréteg egyensúlyát megbontó ion-fluxust előidézheti a határfelülethez viszonyított bármilyen folyadék-mozgás is, pl. a részecskék Brown-féle mozgása vagy szedimentációja. Tehát az EKR nem-egyensúlyi állapotba kerülhet akár külső makroszkopikus hatás hiánya esetében is. A nem-egyensúlyi EKR leírására az elsősorban S. Dukhin és V. Shilov (1974-1980) által kifejlesztett elektrokémiai makrokinetika koncepciója alkalmas.¹⁻⁶ Ez az új megközelítés lehetőséget nyújtott nemcsak egyes már ismert, de meg nem magyarázott jelenség értelmezésére, hanem számos új, az EKR nem-egyensúlyi állapota által előidézett kolloidkémiai és elektromos felületi jelenség megjósolására, illetve identifikálására. Ezeket a jelenségeket nem egyensúlyi elektromos felületi jelenségeknek (NEFJ) nevezhetjük.^{6,7} Az egyensúlyi felületi erők elméletével párhuzamosan Dukhin,^{7,8} valamint Dukhin és Lyklema^{9,10} kifejlesztették a nem egyensúlyi felület erők elméletét, illetve az elektromos kettősrétegek kölcsönhatása dinamikájának elméletét.

A NEFJ kísérleti vizsgálata lehetőséget nyújt a felületi jelenségek jobb megértéséhez, illetve a felület pontosabb jellemzéséhez, mint például a klasszikus elektrokinetikai mérések, azaz az EKR egyensúlyi állapotát feltételező állapot alapján. Példaképpen itt megemlíthető a kolloidrészecskék felületi töltésének problémája. Hosszú ideig a részecskék töltését a mért elektrokinetikai potenciálból számították,¹¹ ez az ún. elektrokinetikai töltés σ_s , melynek értéke a legtöbb rendszerben a valóságban a más módszerekkel mért felületi töltéssűrűségnek csak kis hányada (1-10 %).^{7,11-13} A nem-egyensúlyi EKR koncepciója alapján kifejlesztett, felületi vezetőképességet leíró Dukhin-féle elmélet lehetővé tette az egész diffúz kettősrétegben lokalizált, mozgékony töltésének

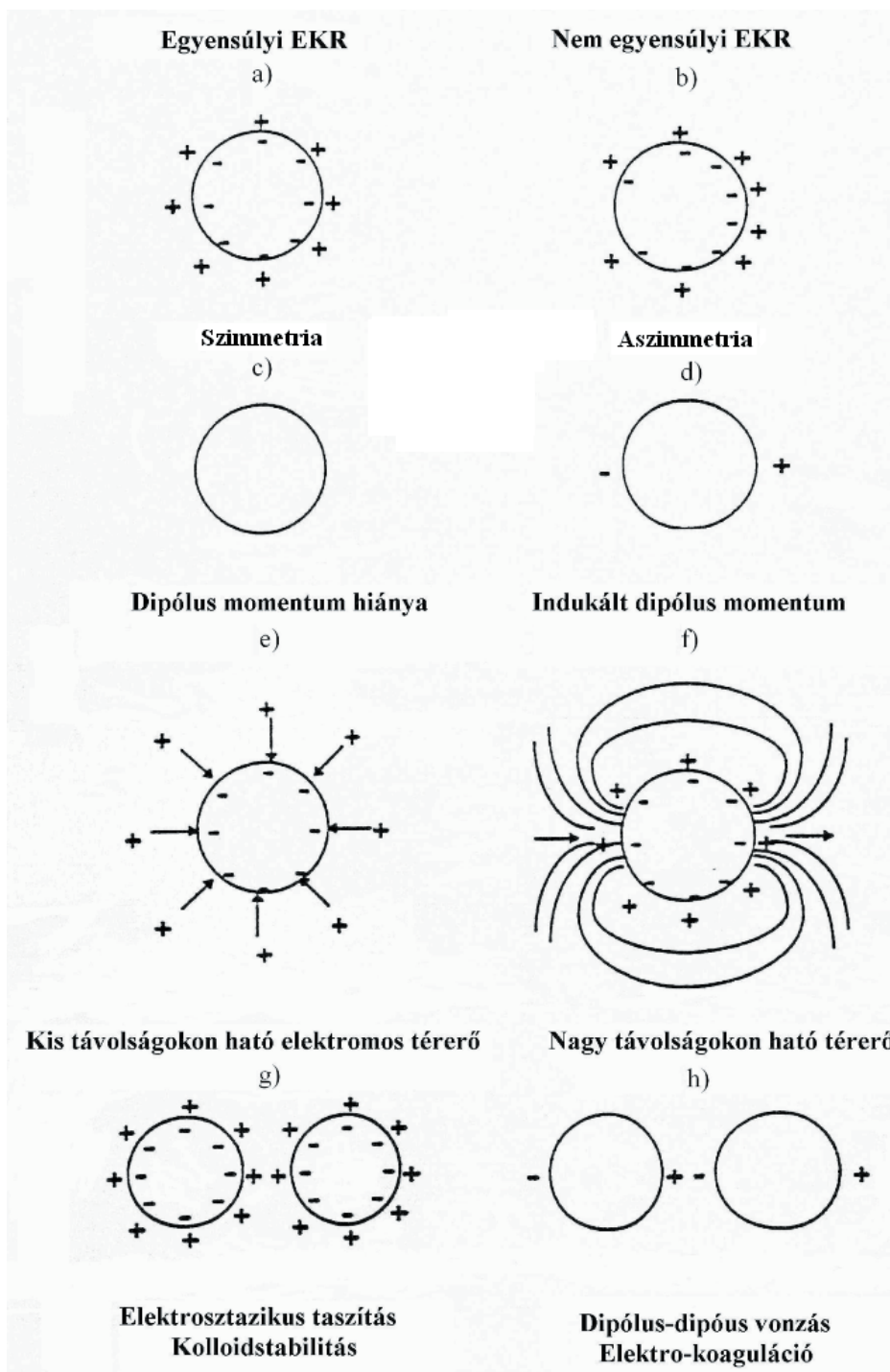
σ_m meghatározását.¹¹⁻¹³ Számos munkában kimutatták,^{7, 11-13} hogy általában $\sigma_s \ll \sigma_m$. Ugyanakkor az σ_m értéke közelít a felületi funkcionális csoportok potenciometrikus vagy konduktometriális titrálásából számolt felületi töltéssűrűség σ_0 értékéhez.^{7, 11-13}

Az alábbiakban a nem-egyensúlyi elektromos kettősréteg rövid jellemzése mellett, ismertetem az EKR polarizációjának mechanizmusát, a részecskék indukált dipólusa megjelenésének feltételeit, egy sor elméletileg megjósolt és kísérletileg megfigyelt új nem-egyensúlyi elektromos felületi jelenséget, valamint a nem-egyensúlyi felületi erők létrejöttének feltételeit és hatásmechanizmusát. Kicsit részletesebben tárgyalom az általunk is vizsgált, illetve felfedezett nem-lineáris és ún. „szupergyors” elektroforézis törvényszerűségeit és ezek elméleti értelmezését.

2. Kolloidrészecskék nem-egyensúlyi kettősrétegének általános jellemzése

Vegyük először szemügyre az egyensúlyi és nem-egyensúlyi kettősréteg közötti minőségi különbségeket^{1,4,7,14}. Az egyensúlyi kettősréteg szferikusan szimmetrikus (1 a. ábra). Bármilyen külső (elektromos tér, hidrodinamikai erők) hatásra ez a szimmetria megbomlik, és a kettősréteg deformálódik. Pl. a külső elektromos tér az ellenionokat és koionokat a határfelület mentén mozgásba hozza (1 b. ábra). Ez a részecske egyik felületrészén pozitív-ion többlet, a szemben lévő oldalon pedig ezek hiányához vezet. Ennek következtében a részecske, mint egész, dipólussá válik (1 d. ábra), ellentétben az egyensúlyi EKR-el rendelkező részecskével, amelynek nincs dipólusmomentuma (1 c. ábra). A dipólusmomentum megjelenése megváltoztatja az elektromos teret a részecske felületénél. Az egyensúlyi kettősrétegre jellemző, ennek határain belül lokalizált, kis távolságon ható elektromos tér helyett (1 e. ábra) a nem egyensúlyi EKR határait jelentősen meghaladó tartományban elektromos tér jön létre (long-range electric forces), lásd 1 f. ábrát. Az EKR deformációjával egyidejűleg a kettősréteg határain túl megváltozik az elektrolit-koncentráció és létrejön az ún. indukált töltés és diffúziós réteg. Az EKR eltérése az egyensúlyi állapottól megváltoztatja a részecske hidrodinamikai (erő)terét is. Ha két egyensúlyi kettősréteggel rendelkező részecske közelít egymáshoz, a kettősréteg ionfelhőinek átfedése taszítást eredményez (1 g. ábra). A nem egyensúlyi EKR-ben keletkezett indukált dipólusok a részecskék között dipólus-dipólus vonzási erők megjelenését és ún. elektrokoagulációt eredményezhetnek (1 h. ábra).

*Tel/ Fax: 46-565110, E-mail: akmsab@gold.uni-miskolc.hu. A MTA Kolloidkémiai munkabizottsága ülésén 2009. októberében elhangzott előadás bővített változata



1. Ábra.

A nem egyensúlyi kettősréteg manifesztációjának egy másik ismert jelensége a heterokoaguláció egyik fajtája, nevezetesen az ugyanolyan töltéselőjellel, de különböző felületi potenciállal rendelkező részecskék vonzása.

3. Kolloid részecskék indukált dipólmomentuma

Mint említettem, a kettősréteg egyensúlyi állapota megszűnik bármely olyan tényező hatására, amely a kettősrétegben az ionok áramlását idézi elő. Az ionok tangenciális áramlása megbontja az EKR egyensúlyi állapotát, és

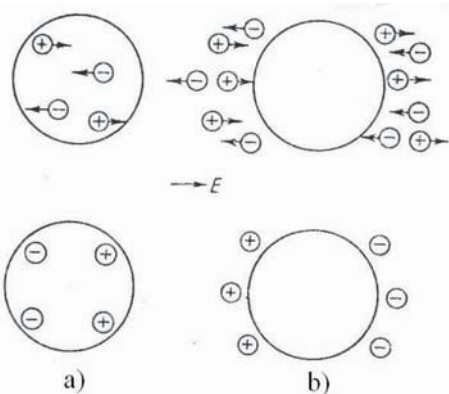
ennek hatására a kettősréteg egy szférikusan szimmetrikus állapotból, amelynek nincs dipólmomentuma, átmegy egy aszimmetrikus, deformált formációba, amelyre az ionok nem-szimmetrikus eloszlása és ennek következtében dipólmomentum megjelenése jellemző (1.d. ábra).

Az EKR ionjai és a környező külső elektrolit ionjai közötti stacioner csere az áramvonalak térbeli eloszlásának változását idézi elő, és a kettősréteg határain túl, a részecskék méretével összemérhető távolságokon, jelentős erősségű áram jön létre. Ez az ún. nagy távolságokon ható áram (long-range electric field), ellentétben az egyensúlyi kettősréteg határain belül

lokalizált, rövid távon ható árammal (short-range electric field). Az utóbbi akkor jelentős, ha az EKR reciproka Debye sugárral jellemzett vastagsága (κ^{-1}) lényegesebb kisebb a részecske méreténél ($\kappa a \gg 1$). Az EKR-ben az ionok stacioner tangenciális áramlását az ionoknak (töltéseknek) az oldatból való áramlása biztosítja a részecske bal fél-gömbjének irányába (1. f. ábra). Ennek megfelelően az egyik fél-gömb felületén generált áramvonalak az oldat belsejébe irányulnak, míg a másik fél-gömb felületét az oldat felől érik el. Ennek következtében a nagy távolságokon megjelenő áram-erővonalak dipólust hoznak létre. A dipólmomentum jellemzi az EKR polarizációra való hajlamát. Tehát egy gömb alakú részecske nem-egyensúlyi kettősrétege leírható (értelmezhető) úgy is, mint egy szimmetrikus EKR és egy indukált dipólus szuperpozíciója (1.e ábra).

Dukhin és tsaj^{1,2,15-17} megkülönböztetik a dipólmomentum d_0 „töltés-nélküli” (az EKR töltésétől független) és d_p az EKR töltéséhez kapcsolódó komponenseit.

A jelenség megértéséhez vegyük szemügyre a legegyszerűbb esetet, egy nemvezető közegben lévő vezető részecske elektromos térben megvalósuló polarizációját (2. ábra).



2. Ábra. Vezető (a) és nemvezető (b) részecskék dipólmomentuma képződésének mechanizmusa külső elektromos térben
A dipólusok a tér irányába (a), ill. ezzel ellentétesen (b) orientálódnak.

A külső tér hatására a részecskék belsejében a pozitív és negatív töltések ellentétes irányban kezdenek migrálni, majd megállnak a nem vezető közeg határánál, polarizálva ily módon a részecskét. Ezen ún. migrációs polarizáció során a polarizált töltés térerőssége, melynek iránya ellentétes a külső tér irányával, növekszik. Ez a növekedés addig tart, amíg a külső tér-erősséget nem kompenzálja a polarizált töltések elektromos tere. Ily módon stacioner állapotban a vezető részecskében áramlás már nem valósul meg. Diszperz rendszerekben gyakrabban találkozunk az ellentétes esettel, amikor a részecske nemvezető, de a közeg vezet. Itt is dipólmomentumot a töltések migrációja hozza létre, de ez a részecskét körülvevő közegben valósul meg. Mint a 2. ábrán látható, az elektromos térrel egy irányban mozgó kationok a részecske bal oldalán, míg az ellentétes irányban migráló anionok a részecske jobb oldalán halmozódnak fel, dipólust létrehozva a nemvezető részecske felülettéri részében. A töltések stacioner eloszlása a külső tér normális komponensének a felületen felhalmozott töltések által létrehozott elektromos tér általi kompenzálása

feltételnél valósul meg. A fenti szerzők^{1,2,15-17} kimutatták, hogy nemvezető gömb alakú részecskék indukált dipólmomentuma egyenesen arányos a külső elektromos tér E gradiensével, a részecskék a sugarának köbével és függ a k_s felületi vezetés és a K közeg vezetése k_s / Ka arányától, valamint a közeg ε permittivitásától:

$$d = d_0 + d_p = a^3 \cdot E \cdot \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \left[\frac{k_s}{Ka} \right] \cdot \left[1 + \frac{k_s}{Ka} \right] \right) = a^3 \cdot E \cdot \left(-\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot \text{Rel}}{2} \cdot [1 + \text{Rel}] \right) \quad (1)$$

ahol d_0 a dipólmomentum „töltésnélküli” komponense (a gömbölyű zárójel első tagja) és d_p a közeg töltéseinek felületen való felhalmozódásából eredő indukált dipólmomentum. Látható, hogy a felületi vezetés hatása az indukált dipólmomentumra az

$$\text{Rel} = \frac{k_s}{Ka} \quad (2)$$

dimenzió nélküli paraméteren keresztül fejezhető ki¹⁵⁻¹⁷, amit Lyklema¹⁸ javaslatára manapság *Dukhin* - számnak (*Du*) neveznek. Mint a fenti szerzők kimutatták, a $\text{Rel}(Du)$ paraméter az EKR Stern- potenciáljának is függvénye $\text{Rel} = [\exp(\psi_s/2 - 1)/ka]$ és jellemzi a kettősréteg polarizációra való hajlamát. Itt a -a gömb alakú részecske sugara vagy a pálcika alakú részecske rövid tengelye, κ - a reciproka Debye sugár és ψ a dimenzió nélküli Stern-potenciál, $\psi_s = ze\psi / kT$.

A (1) képletből következik, hogy kis Rel értékeknél a dipólmomentum „töltés” komponense kicsi, a részecske úgy polarizálódik, mint egy nemvezető részecske, ellentétesen a külső elektromos tér irányával. $\text{Rel} > 1/2$ értékeknél a dipólmomentum „töltés” komponense a meghatározó és a részecske polarizációja egybeesik a külső tér irányával ($d > 0$). Egy meghatározott Rel értéknél a dipólmomentum egyenlő a nullával, ez az ún. izopolarizált állapot, amit a Rel_{iso} értékkel jellemezhetünk. Ha a (1) képletben a zárójelben lévő tagot nullával tesszük egyenlővé, majd az egyenletet a Rel -re vonatkoztatva oldjuk meg, azt kapjuk, hogy $\text{Rel}_{iso} = 1/2$. Ez azt jelenti, hogy $\text{Rel} < \text{Rel}_{iso}$ feltételnél az indukált dipólmomentum a külső térben úgy orientálódik, mint a töltésnélküli nemvezető részecske, azaz a térrel ellentétes irányban, míg $\text{Rel} > \text{Rel}_{iso}$ feltételnél pedig oly módon, mint egy erősen töltött részecske- egybeesően a külső tér irányával.

A külső elektromos térrel ellentétes orientáltságú indukált dipólmomentum megjelenése fékezi (csökkenti) a részecskék elektroforetikus sebességét. A legtöbb esetben ezzel magyarázható a ζ -potenciál maximumot mutató függése a közegben lévő 1-1 elektrolit koncentrációjától (Cel)¹³ Az elektrolit-koncentráció csökkenésével (Rel értéke növekszik) az indukált dipólmomentum növekszik, s ez a részecskék mozgékonyságának a csökkenéséhez vezet. Ezzel magyarázható a $\zeta(Cel)$ görbék maximum előtti csökkenése (felfutó szakasza).

A *Du*-szám értéke meghatározható a diszperzió elektromos vezetésének vagy dielektromos állandójának (permittivitása) kis frekvenciákon történő szórásának a diszpergált

fázis térfogati törtjének függéséből^{13,17,19} (lásd alább). Diszpergált részecskék dipólmomentuma meghatározható pl. elektrooptikai mérések alapján is. Az ellipszis vagy nyújtott alakú részecskék polarizációja nagymértékben függ a részecske külső elektromos térben felvett orientációjától. Ennek megfelelően megkülönböztetjük a dipólmomentum hosszanti (d_{\parallel}) és merőleges (d_{\perp}) komponensét:¹⁷

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + \frac{4n}{E} \left(\frac{d_{\parallel} I}{3} + \frac{2d_{\perp} I}{3} \right) = 1 + 4n \left(\frac{I}{3} + \frac{2I}{3} \right) \quad (3)$$

ahol γ^{\parallel} és γ^{\perp} - a részecskék hosszanti és merőleges polarizálhatósága, \bar{K} - a diszperzió elektromos vezetése. A hosszanti és merőleges indukált dipólmomentum különbözőségéből ered az elektroforézis anizotrópiája (1. alább).

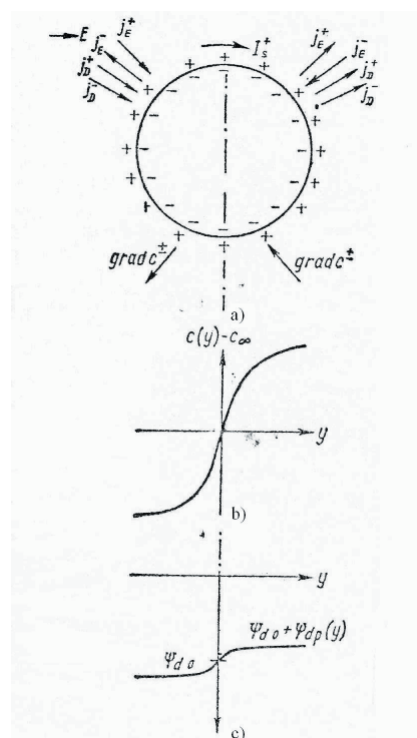
4. Az elektromos kettősréteg koncentrációs polarizációja

Az elektromos tér hatására létrejött ion-áramlás a kettősrétegben a felület mentén főleg az ellenionok által valósul meg. Ugyanakkor az elektrolit belsejében az elektromigráció által mindkét előjelű ion ekvivalens mennyiségben vándorol. Az anionok és kationok diszperziós közegben megvalósuló elektromigrációs fluxusa j^{\pm}/j^{\pm} és a felületi fluxus közötti különbség megnöveli az elektrolit-koncentráció gradienst és vele együtt a polarizációs (elektromos) teret.^{4,11,16,17} Az elektrolit koncentrációban változás az EKR határain túl a felülettől számított olyan távolságokon jön létre, amelyek összemérhetők a részecske mérettel. A lokális egyensúly elvével összhangban a sokkal kisebb méretű régiók szerkezete egyensúlyi állapotban lévőnek tekinthető. Ez azt jelenti, hogy az EKR a környező elektrolittal lokális egyensúlyban lévőnek tekinthető, ha a kettősréteg vastagsága lényegesen kisebb, mint a részecske mérete, azaz $\kappa a \gg 1$, ahol κa - a reciproka Debye sugár és a részecske rádiuszának a szorzata.

Ennek következménye, hogy az elektromigrációs és diffúziós áramok normális komponensei csaknem teljes mértékben kompenzálódnak és az ion-koncentráció Boltzmann-féle eloszlása, amely szigorúan érvényes az egyensúlyi kettősrétegben, megközelítőleg érvényes a polarizált vékony kettősrétegben is. Az elektrolit-koncentráció felület mentén való növekedésével, az EKR diffúziós része zsugorodik, ami változatlan felületi töltéssűrűség mellett a Stern-potenciál csökkenéséhez vezet. Ez azt jelenti, hogy a kettősrétegben bekövetkező potenciálesés a részecske különböző felületrészein változó, nem állandó. Az elektromos kettősréteg polarizációja mechanizmusának megértéséhez a 3. ábra nyújt segítséget. Vegyünk szemügyre egy negatív töltésű részecskét balról jobbra irányuló külső elektromos térben (E). Ebben az esetben a kationok tangenciális áramlása a felület mentén a részecske bal felétől a jobb felé irányban valósul meg, és ezek fluxusa jelentősen meghaladja az ellentétes irányba mozgó anionok fluxusát. A kationok az oldat belsejéből az elektromigráció révén a részecske bal feléhez áramlanak (j_E^+ - a kationok elektromigrációs fluxusa), majd a jobb feléről visszatérnek az oldatba. Az anionok oldatbeli (j_E^-) fluxusa olymértékben kisebb a kationok oldatbeli fluxusától, amilyen mértékben ezek felület-menti fluxusai térnek el egymástól. A kettősréteg határán túl az oldat minden

térrészében a kationok és anionok koncentrációja egyenlő, ezért a kationok és anionok diffúziós fluxusai (j_D^+ és j_D^-) megegyeznek mind nagyságukban, mind irányukban.

A kettősréteg polarizációja pótlólagos/másodlagos elektromos tér megjelenéséhez vezet, amely lényegesen megváltoztatja az elektroforézis sebességét, illetve ennek nagysága a részecskeméret és forma függvényévé válik (1. alább).



3. Ábra. Az ion-koncentráció változása egy szférikus részecske EKR tartományán kívül eső felületén külső elektromos tér hatására (a), valamint az elektrolit-koncentráció (b) és Stern-potenciál (c) változása a részecske-felület mentén az EKR polarizációja során. Jelölések: j_D^+ és j_D^- a kationok és anionok diffúziós áramai, j_E^+ és j_E^- a kationok és anionok elektromigrációs áramai. Dukhin¹⁷ nyomán.

5. Nem-egyensúlyi felületi jelenségek példái és rövid jellemzésük

Az utóbbi néhány évtizedben a kolloidok elektrokémiai makrokinetikáján alapuló megközelítés lehetővé tette:

1. a nem-egyensúlyi EKR koncepciójának alkalmazását az elektrokinetika jelenségek klasszikus elméletének továbbfejlesztésére, illetve a kettősréteg paramétereinek pontos(abb) meghatározására,
2. egy sor új felületi jelenség megjósolását, felfedezését és ezek elméleti értelmezését,
3. a részecskék közötti kölcsönhatása dinamikájának jobb megértését és a lassú koaguláció elméletének pontosítását.

A nem-egyensúlyi elektromos kettősréteg makrokinetika elmélete által megjósolt vagy értelmezett új elektromos felületi jelenségek és folyamatok felsorolását és ennek összehasonlítását a klasszikus termodinamika alapján értelmezett jelenségekkel az 1. Táblázat tartalmazza.^{7, 14} Látható, hogy a Dukhin S. és iskolája által kifejlesztett

új elmélet nemcsak a jelenségek sokkal szélesebb spektrumát magyarázza, hanem számos fontos jelenséget és törvényszerűséget is megjósol, amelyek a jóslások alapján

lettek később kísérletileg felfedezve (pl. dielektroforézis, dipoloforézis, szupergyors elektroozmózis és elektroforézis stb.).

1. Táblázat. A kolloidok elektrokémiai termodinamikája és makrokinetikája alapján értelmezett felületi jelenségek.

A kolloidok elektrokémiai termodinamikája	A kolloidok elektrokémiai makrokinetikája
1. <i>A felület elektrokémiája</i> Egyensúlyi elektromos kettősréteg (EKR)	1. <i>Nem-egyensúlyi kettősréteg</i> A részecskék indukált dipólmomentuma
2. <i>Klasszikus elektrokinetikai jelenségek</i> Elektro-ozmózis Elektroforézis Áramlási potenciál Dorn effektus Vibrációs potenciál Elektro- viszkozus effektus	2a. <i>Klasszikus elektrokinetikai jelenségek az EKR nem-egyensúlyi feltételeinél</i> Az EKR egyensúlya megbomlásának hatása az elektroforézisre, elektro-ozmózisra, áramlási potenciálra, Dorn effektusra, vibrációs potenciálra 2b. <i>Új elektrokinetikai jelenségek</i> Diffúzióforézis Kapilláris ozmózis Reverzibilis kapilláris ozmózis Elektrodifúzióforézis Elektroforézis anizotrópiája
	3. <i>Nem-egyensúlyi elektromos felületi jelenségek</i> 3a. <i>Lineáris</i> Felületi vezetőképesség Elektroforézis anizotrópiája Alacsony frekvenciájú dielektromos diszperzió Kapilláris ozmózis Reverzibilis kapilláris ozmózis 3b. <i>Nem-lineáris</i> Orientáció elektromos térben és elektrooptikai jelenségek Gömb alakú részecskék rotációja elektromostérben Dipoloforézis Ionoforézis Dielektroforézis Aperiodikus elektroforézis Nem-lineáris elektroforézis nagy Peclet számoknál Elektroviszkózus effektusok Kettes típusú (szupergyors) elektroozmózis és elektroforézis
4. <i>Egyensúlyi felületi erők</i> A DLVO elmélet	4. <i>Nem-egyensúlyi felületi erők</i> Diffúzióforetikus kölcsönhatások Elektrokoaguláció Koloidrészecskék kölcsönhatásának dinamikája lassú koaguláció feltételeknél Az elektromos szűrés elmélete Mikroszűrés elmélete

Vegyünk szemügyre néhányat a megjósolt vagy elméletileg értelmezett (magyarázott) új elektromos felületi jelenségekből.

Elektroforézis anizotrópiája - a nem szférikus részecskék elektroforetikus mozgékonyágban mutatkozó különbségek, ha a részecskék különbözőképpen (párhuzamosan vagy merőlegesen) orientálódnak a külső elektromos térben. Gömb alakú részecskék rotációja (forgása) elektromos térben – ezt a polarizált töltések hozzák létre, melyeket elektromos

térben egy akadály, adott esetben részecske, körül vándorló elektrolit-ionjai generálnak.

Dipoloforézis – állandó vagy indukált dipólus momentummal rendelkező diszpergált részecskék nem homogén elektromos térben való vándorlása.

Diffúzióforézis – diszpergált részecskék, biológiai sejtek vagy makro-ionok vándorlása az elektrolit vagy molekuláris oldat koncentráció-gradiensének hatására.

Dielektroforézis - az elektromos tér homogén és nem-homogén komponense által egyidejűleg polarizált részecskék vándorlása.

Ionoforézis v. elektrodifúzióforézis - diszpergált részecskék vándorlása elektroforetikus és diffúzióforetikus erők együttes hatása alatt.

Elektromos töltés nélküli részecskék elektroforézise - az elektród nem homogén elektromos tere által indukált töltéssel rendelkező részecskék mozgása.

Elektrooptikai jelenségek - a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak a külső elektromos tér hatására bekövetkezett változásai.

Szedimentációs potenciál - ülepedő részecskék vagy felúszó emulziócsseppek, ill. buborékok polarizációja következtében megjelenő potenciális.

Membrán jelenségek. A nem-egyensúlyi felületi jelenségek makrokinetikai elmélete alapján lehetségessé vált az elektromos töltéssel rendelkező membránokon megvalósuló reverzibilis ozmózis és kapillaris ozmózis közötti összefüggések feltárása, ha a pórusméretek összemérhetők az elektromos kettősréteg vastagságával.²⁴

A NEFJ elméletének módszerei alkalmasak a reverzibilis ozmózis egyes jelenségei, elsősorban az ún. alacsony nyomású reverzibilis ozmózis leírására.

Az összefoglalóm második részében részletesebben ismertetek egy néhány elméletileg jól kifejlesztett és megalapozott, valamint a gyakorlatban is alkalmazást nyert nem-egyensúlyi felületi jelenséget.

Irodalom

- Derjaguin, B.V., Dukhin, S. S., Shilov, V. N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *13*, 141-168.
- Dukhin, S.S., Shilov, V. N. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, John Wiley: New York and Toronto, **1974**.
- Dukhin, S. S. Diffusion-Electrical Theory of Electrophoresis, *XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Moscow, **1965**, A72, 68-75.
- Dukhin S.S., in: *Issledovaniya v oblasti povernostnykh sil* (B. V. Derjaguin, ed.), Nauka: Moscow, **1967**, 335-352; in *Research in Surface Forces* (B. V. Derjaguin ed.), Vol. III, Plenum Press: New York, **1971**, 312-341.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Kolloidn. Zhurnal.* **1969**, *31*, 706-712.
- Shilov V.N., Dukhin, S. S.. *Kolloidn. Zhurnal.* **1970**, *32*, 117-122.
- Dukhin, S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1993**, *44*, 1-24.
- Dukhin, S.S. in *Research in Surface Forces* (B. V. Derjaguin, Ed.), Consult Bureau: New York, **1963**, Vol 1, 27-34.
- Dukhin, S.S., Lyklema, J. *Langmuir*, **1987**, *3*, 94-102.
- Dukhin, S.S., Lyklema, J. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1990**, *90*, 261-272.
- Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V. Electrokinetic Phenomena, in *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, Ed.), Vol. 7, Wiley: New York and Toronto, **1974**.
- Dukhin, S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *61*, 17-31.
- Barany, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 45-78.
- Mishchuk, N.A. *Khimiya i Tekhnologiya Vodi.*, **1998**, *20*, No 2, 128-135.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *13*, 153-172.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. in: *Surfactant Science Serie* (A.V. Delgado, Ed.), V. 106 "Interfacial electrokinetics and electrophoresis", Marcel Dekker: N.Y.- Basel, **2001**, 55-86.
- Dukhin, S.S. *Electric Conductivity and Electrokinetic Properties of Disperse Systems*, Naukova Dumka Pub.: Kiev, **1975** (orosz nyelven)..
- Lyklema, J. *Fundamentals of Colloid Chemistry*, vol.II. Academic Press: London-San Diego-New York, etc., **1995**, Chapter 4.
- Bárány S. *Kémiai Közlemények*, **1989**, *70*, 237-254.
- Overbeek, J. Th. G. *Kolloidchem. Beih.* **1943**, *59*, 287-299.
- Booth, F. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 955-967.
- Shilov, V.N., Eremova, Yu.Ya. *Kolloidn. Zhurnal*, **1995**, *57*, 255-261.
- Grosse, C., Pedrosa, S., Shilov, V. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *220*, 31-40.
- Dukhin, S.S., Sidorova, M.P., Jaroschuk, A. E. *Membrane Chemistry and Reverse Osmosis*, Khimija: Leningrad, **1991** (orosz nyelven).

Non-equilibrium phenomena in the world of colloids I.

This review paper is devoted to a short description and discussion of a fast developing, novel branch of colloid chemistry, namely, non-equilibrium surface phenomena caused by non-equilibrium state of the electric double layer (EDL). The non-equilibrium state is arisen as a result of action of electric, electromagnetic, gravitation or hydrodynamic fields (fluid flow). A general description of non-equilibrium double layers of colloid particles is given. The mechanism of formation and methods of determination of induced dipole moments of colloidal particles in an external electric field is considered. The dipole characterizes the polarization of the double layer. Dukhin S. et al. distinguish the „charge-free” component (that is independent of the EDL charge) and the „charge” component (which is connected with the double layer structure)

of the dipole moment. The effect of the surface conductivity on the dipole moment (and polarization of the EDL) can be expressed through the dimensionless *Rel* parameter (Dukhin number) = k_s / Ka , where k_s is the surface conductivity, K is the conductivity of the medium and a is the particle radius. The polarization of particles at different *Rel* values is considered. The mechanism of concentration polarization of the EDL in an electric field is discussed. In the last section examples of non-equilibrium surface phenomena (such as anisotropy of electrophoresis, rotation of particles in electric field, electrophoresis of particles without electric charge, diffusio-phoresis and ionophoresis, dipolophoresis and dielectrophoresis), their short characterization and comparison with equilibrium surface phenomena are given.