Доклады Академии наук СССР
1974. Том 214, № 6

УДК 541.18 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Б. И. ГЕННАДИНИК, В. П. ГЛАДЫШЕВ

О ζ-ПОТЕНЦИАЛЕ В ТОНКОКАПИЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 IX 1973)

В настоящее время при определении ζ-потенциала по электроосмосу или потенциалу протекания вне зависимости от сечения капилляра пользуются формулами Смолуховского — Гельмгольца (например, ([2])), не учитывающими диффузного строения двойного электрического слоя, исправленными в лучшем случае лишь за поверхностную проводимость:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\alpha\sigma V}{\varepsilon I}, \qquad \zeta = \frac{4\pi\eta\alpha\sigma}{\varepsilon}\frac{\Delta U}{\Delta P}, \tag{1}$$

где η, ε — вязкость и диэлектрическая проницаемость растворителя, σ — удельная электропроводность раствора, α — коэффициент, учитывающий поверхностную проводимость ([1]), V — перенесенный при электроосмосе объем жидкости, I — сила тока, текущего через капилляр, ΔU — падение потенциала протекания на капилляре при приложенной разнице давлений ΔP.

Чтобы проанализировать, насколько приемлемы при вычислении ζ-потенциала в тонкокапиллярных системах формулы (1), рассмотрим установившееся течение тока в цилиндрическом капилляре с сечением, соизмеримым с толщиной диффузной части двойного электрического слоя (образующиеся по оси z). В выбранной модели течение описывается уравнением Навье — Стокса для несжимаемой однородной жидкости, на которую воздействует наложенное электрическое поле $E_z=\mathrm{const}$ или внешнее давление с градиентом $\partial p/\partial z=\mathrm{const}$:

$$\eta\nabla^2 v_z(x, y) = E_z\rho(x, y) - \partial p/\partial z, \tag{2}$$

где v_z — скорость течения жидкости, ρ — плотность зарядов, связанных с потенциалом электростатического поля в капилляре уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\psi(x, y) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(x, y). \tag{3}$$

При определении ζ-потенциала по электроосмосу поддерживается условие $\partial p/\partial z=0$ и решение системы уравнений (2), (3) запишется:

$$v_z(x, y) + \frac{\varepsilon E_z}{4\pi\eta}\psi(x, y) + \mu(x, y) + C = 0, \tag{4}$$

где $\mu(x, y)$ — некоторая потенциальная функция, определяемая из условия $\dfrac{\varepsilon E_z}{4\pi\eta}\zeta(x, y) + \mu(x, y) + C = 0$ на поверхности капилляра, где $v_z=0$, C — постоянная интегрирования.

При $\zeta=\mathrm{const}$, $\mu\equiv 0$.

$$v_z(x, y) = \frac{\varepsilon E_z}{4\pi\eta}[\zeta - \psi(x, y)]. \tag{5}$$

Объем переносимой за единицу времени жидкости

$$V=\frac{\varepsilon E_z\zeta S}{4\pi\eta}\left[1-\frac{1}{\zeta S}\int\limits_S\psi(x,y)\,dS\right]. \tag{6}$$

Учитывая, что $E=I/\alpha\sigma S$, получим

$$\zeta=\frac{4\pi\eta\alpha\sigma V}{\varepsilon I}L^{-1}, \tag{7}$$

где

$$L=1-\frac{1}{\zeta S}\int\limits_S\psi(x,y)\,dS. \tag{8}$$

При определении ζ-потенциала по потенциалу протекания $E_z=0$, $\partial p/\partial z=\Delta p/l$, где Δp — падение давления на капилляре длины l. Течение неэлектронейтральной жидкости эквивалентно току силы

$$I=\int\limits_S\rho(x,y)\,v_z(x,y)\,dS, \tag{9}$$

или, переходя к потенциалу протекания, компенсирующему ток, по $\Delta U=-Il/S\alpha\sigma$, применяя вторую двумерную формулу Грина, учитывая, что на образующей цилиндрического капилляра $v_z=0$ и $\psi=\zeta=\mathrm{const}$, и применяя первую формулу Грина, получим:

$$\Delta U=\frac{\varepsilon l}{4\pi S\alpha\sigma}\int\limits_S\nabla^2\psi v_z\,dS=\frac{\varepsilon l}{4\pi S\alpha\sigma}\left[\int\limits_S\psi\nabla^2v_z\,dS+\oint\limits_C(v_z\nabla\psi-\psi\nabla v_z)\,d\mathbf{l}\right]=$$

$$=\frac{\varepsilon l}{4\pi S\alpha\sigma}\left(-\frac{\Delta p}{l\eta}\int\limits_S\psi\,dS-\zeta\int\limits_S\nabla^2v_z\,dS\right)=\frac{\varepsilon\zeta\Delta p}{4\pi\eta\alpha\sigma}L,$$

или

$$\zeta=\frac{4\pi\eta\alpha\sigma}{\varepsilon}\frac{\Delta U}{\Delta p}L^{-1}. \tag{10}$$

При $L^{-1}=1$ выражения (7), (10) переходят в (1).

Величину L^{-1} оценим на примере капилляра в форме кругового цилиндра. Для этого найдем $\psi(r)$ из (3) с учетом того, что ионы в капилляре, находящемся в равновесии с электронейтральным раствором, подчиняются распределению Больцмана:

$$\rho(x,y)=F\sum_i z_iC_i^0\exp\left[-\frac{z_iF\psi(x,y)}{RT}\right], \tag{11}$$

где z_i и C_i^0 — валентность ионов и их концентрация в электронейтральном растворе, находящемся в равновесии с капиллярной системой, F — число Фарадея.

Так как многие измерения ζ-потенциала в тонкокапиллярных системах проведены для растворов одно-одновалентных электролитов (можно принять $|z_i|=z$) на коллодиевых мембранах [1] ($\zeta\leqslant 15$ мв, $z_iF\zeta/RT\leqslant 0{,}55$), то можно ограничиться линейным приближением, оставляя в разложении экспонент в степенные ряды первые три члена. При этом, учитывая электронейтральность свободного раствора, уравнение (3) можно записать в цилиндрических координатах:

$$r\psi''(r)+\psi'(r)-\varkappa^2r\psi(r)=0, \tag{12}$$

где $\dfrac{1}{\varkappa}=\sqrt{\dfrac{\varepsilon RT}{4\pi z^2F^2\sum\limits_i C_i^0}}$ — величина, характеризующая эффективную толщину диффузной части двойного электрического слоя. Решение его с учетом граничных условий $\psi'|_{r=0}=0$ и $\psi|_{r=a}=\zeta$:

$$\psi(r)=\zeta I_0(\varkappa r)/I_0(\varkappa a), \tag{13}$$

где $I_i(z)$ — цилиндрическая функция мнимого аргумента первого рода i-го порядка. Подставляя (13) в (8), интегрируя и используя рекуррентные соотношения между цилиндрическими функциями, получим

$$L=I_2(\varkappa a)\;/\;I_0(\varkappa a), \tag{14}$$

L — монотонно увеличивающаяся от 0 до 1 функция; при $\varkappa a<1$

$$L\simeq\frac{(\varkappa a)^2}{8}\left[1-\frac{(\varkappa a)^2}{6}\right], \tag{15}$$

при

$$\varkappa a\geqslant 5 \qquad L\simeq 1-2/\varkappa a. \tag{16}$$

Из (16) следует, что для определения ζ-потенциала с точностью в 10% нельзя пренебрегать поправкой, связанной с диффузным строением двойного электрического слоя для капилляров с $\varkappa a\leqslant 20$.

Таблица 1

Величины ζ-потенциала, вычисленного без учета и с учетом диффузионного строения двойного электрического слоя для растворов KCl

[KCl], N	$1/\varkappa$	$a_{ср}$	$\varkappa a$	Вычисленный потенциал, мв: по уравнению (1) из [2]	Вычисленный потенциал, мв: по уравнениям (7), (10)
0,01	3,06	25,5	8,34	4,64	6,0*
		14,7	4,80	3,47	5,5
		9,76	3,19	3,26	6,8
		3,28	1,07	2,06	17
0,001	9,66	98,5	10,2	10,3	13**
		24,4	2,53	5,9	15
		14,1	1,46	4,7	24
		9,4	0,98	2,2	21
		4,0	0,42	0,7	33
0,002	6,83	98,5	14,4	8,8	10,2**
		24,4	3,57	6,1	11,6
		14,1	2,06	5,3	17
		9,4	1,38	3,5	19
		4,0	0,59	1,2	29

[KCl], N	$1/\varkappa$	$a_{ср}$	$\varkappa a$	Вычисленный потенциал, мв: по уравнению (1) из [2]	Вычисленный потенциал, мв: по уравнениям (7), (10)
0,005	4,32	98,5	22,8	6,3	6,8**
		24,4	5,65	5,5	8,1
		14,1	3,26	4,7	9,5
		9,4	2,18	4,5	13,5
		4,0	0,93	2,1	22
0,01	3,06	24,4	7,97	5,0	5,4**
		14,1	4,60	4,2	6,8
		9,4	3,07	4,1	8,7
		4,0	1,31	3,0	18
0,001	9,66	139	45,5	10,5	11**
		33,0	10,8	6,1	7,4
		15,5	5,06	4,7	7,3
		8,6	2,81	3,9	9,0
		4,0	1,31	3,0	18,0

* Определение по электроосмосу.
** Определение по потенциалу протекания.

В табл. 1 приведены величины ζ-потенциала, определенные в [2] на коллодиевых мембранах по измерениям электроосмоса и потенциала протекания, вычисленные по формулам Смолуховского — Гельмгольца (1) и с введением поправок на диффузное строение двойного электрического слоя (7), (10) (так как при $\zeta\leqslant 12$ мв и $\varkappa a\geqslant 1$, $\alpha<1{,}1$, то при расчетах α принималось равным 1). Из данных табл. 1 видно, что при учете диффузного строения двойного электрического слоя в тонкокапиллярных системах, когда сечение капилляров становится соизмеримым с толщиной двойного слоя, не наблюдается уменьшения ζ-потенциала, отмечавшегося при применении формул Смолуховского — Гельмгольца. Наоборот, при $\varkappa a \leqslant 1{,}5$, как правило, отмечается повышение ζ-потенциала, что можно объяснить, заниженными значениями среднего радиуса пор, определенного по коэффициенту протекаемости; отличием вязкости жидкости в пределах диффузной части двойного электрического слоя от вязкости свободного раствора; отклонением сечения пор от среднего как в параллельных порах, так и вдоль каждой отдельной поры.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
18 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. Н. Григоров, З. П. Козьмина и др., Электрокинетические свойства капиллярных систем, Изд. АН СССР, 1956, гл. 4, 5, 8. [2] Электроповерхностные явления в дисперсных средах. Сборн. под ред. О. Н. Григорова, Д. А. Фридрихсберга, «Наука», 1972.