

З. М. ПЕТРОВА, С. В. НЕРПИН

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. П. Фрумкиным 2 IV 1975)

Как было показано в работах (¹⁻³), в полярных жидкостях под влиянием поверхностных сил возникают структурные изменения. При этом структура меняется на определенных расстояниях от твердой стенки скачком, напоминая фазовых переходов первого рода, что позволяет говорить об особых граничных фазах или особом агрегатном состоянии граничных слоев, аналогичном жидкокристаллическому.

В работе (⁴) было обнаружено снижение потока по сравнению с пуазейлевским при уменьшении радиуса капилляра, причем отличие кажущейся вязкости от объемной становится заметным при $r \leq 0,5$ мк и достигает 35—40% при снижении радиуса до 0,05 мк. По мере роста температуры ориентирующее влияние твердой поверхности ослабевает и при 65° С найденный эффект исчезает. Полученные результаты могут рассматриваться как подтверждение существования и в этом случае граничных слоев жидкости с особой структурой.

Из работы (⁵) известно, что высокие концентрации электролитов действуют также разрушающе на граничные слои воды, изменяя коэффициенты фильтрации растворов в тонких порах.

Таким образом, авторы подтверждают гипотезу о существовании в воде граничных слоев, не участвующих или слабо участвующих в течении из-за высоких значений вязкости и предельного напряжения сдвига.

Для получения информации о граничном слое на основе электроповерхностных исследований необходимо рассмотреть электрокинетические явления и граничный слой в их взаимосвязи. С этой целью изучалась температурная зависимость электроосмотической скорости.

Измерение электроосмоса проводилось по известной методике (⁶) на порошковых диафрагмах, сформированных на основе одного и того же кварца с размерами частиц: 10—16 мк; 5—10 мк и 1—5 мк. В качестве электролита применялись водные растворы KCl, со следующей удельной электропроводностью ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): $1,2 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Для приведения в состояние равновесия соответствующий порошок кварца выдерживался в растворе KCl требуемой концентрации не менее трех суток до выравнивания удельной электропроводности над кварцем и в свободном растворе. При выполнении опыта напряжение на систему подавалось от источника постоянного тока через агар-агаровые ключи, концентрация которых была следующая: 50 мл $\text{H}_2\text{O} + 3$ г агар-агара + 1 г KCl, что позволило измерить электроосмотическую скорость при высокой температуре. Эксперимент был осуществлен в воздушном термостате в интервале температур 24—80° с точностью термостатирования $\pm 0,5^\circ$. Для каждой фракции и концентрации раствора KCl опыт повторяли несколько раз (вновь формируя диафрагму) и брали среднее значение скорости. Погрешность измерения $\Delta V = \pm 0,05$. Для всех трех фракций кварца при различных концентрациях электролита наблюдался плавный рост электроосмотической скорости при повышении температуры от 24 до 60° (рис. 1—3).

Сходный результат был получен авторами работы (7), которые объяснили такой характер температурной зависимости изменением вязкости и удельной электропроводности внутри порового раствора. В наших опытах начиная с 60° происходило резкое уменьшение скорости электроосмоса, которое может быть объяснено разрушением граничных слоев (рис. 1–3). При этом могла изменяться как структура жидкости в граничном слое, так и его толщина. Минимальная скорость была обнаружена в области $66\text{--}75^\circ$. Согласно работе (4), именно при этих температурах кажущаяся вязкость становится нормальной и, следовательно, вся жидкость приобретает объемные свойства. Обращает на себя внимание резкое увеличение осмотического потока после прохождения функции $V(T)$ через минимум.

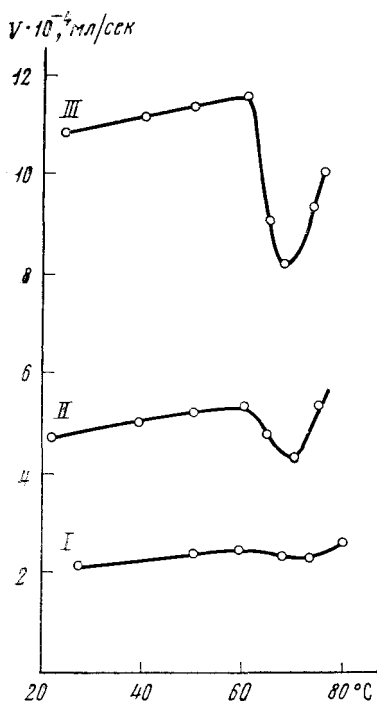


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации на разрушение граничных слоев. Кварц $r_{\text{пор}}=6$ мкм; раствор KCl, $\kappa_V=1,2 \cdot 10^{-3}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $I=1,2$ ма; II— $I=1$ ма, $\kappa_V=5,8 \cdot 10^{-4}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$; III— $I=0,12$ ма, $\kappa_V=1,5 \cdot 10^{-5}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$

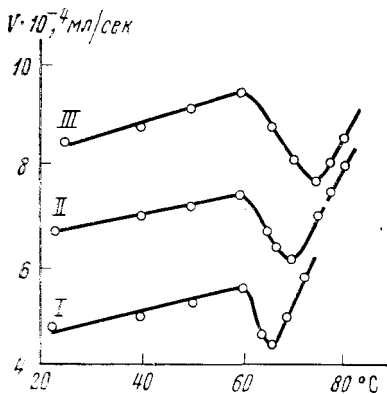


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость минимальной скорости электроосмоса от радиуса пор диафрагмы. Раствор KCl $\kappa_V=5,8 \cdot 10^{-4}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $I=1,4$ ма; I — кварц, $r=3$ мкм, II — $r=6$ мкм, III — $r=10$ мкм

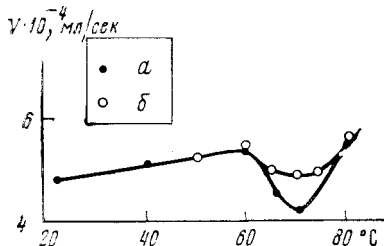


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости электроосмоса от температуры: а — прямой опыт, б — обратный опыт

Значение производной $\partial V/\partial T$ на этом участке в несколько раз выше, чем на участке при $T < 60^\circ$.

Отсутствие теории ионных атмосфер, учитывающей существование пристенных слоев воды с модифицированной структурой, имеющих по ряду данных резкую границу с объемной фазой, затрудняет интерпретацию наблюдаемых нами явлений. Это относится как к понижению электроосмоса при разрушении гидратных слоев, так и к вновь резкому его возрастанию после достижения минимального уровня.

При обсуждении такого характера функции $V(T)$ следует иметь в виду не только изменение вязкости и диэлектрической проницаемости жидкости в пристенных слоях при их разрушении, но также изменение химического потенциала ионов, находившихся в пределах этого слоя, изменение сорбции

онного потенциала в слое Штерна, изменение или исчезновение заряда, который мог быть связан с межфазной границей гидратный слой — объемная фаза жидкости.

Интересно отметить, что сравнение температурной зависимости скорости электроосмоса в прямом опыте (увеличение температуры от 40 до 80°) и обратном опыте (снижение температуры) показало несовпадение результатов (рис. 3). По-видимому, это связано с тем, что скорость электроосмоса, зависящая от толщины, диэлектрической проницаемости, вязкости гидратного слоя, а также от заряда на границе раздела меняется при изменении фазового состояния жидкости вблизи поверхности раздела и вид кривых свидетельствует либо о различии структуры граничного слоя в прямом и обратном процессах, либо о различии времен релаксации при установлении ионного равновесия.

Остановимся в заключение на вопросе о влиянии концентрации электролита на характер электроосмотического течения.

Как видно из рис. 1, с ростом концентрации почти исчезает седлообразный участок на кривых $V(T)$, что может свидетельствовать о незначительной роли здесь гидратных слоев, и это согласуется с результатами работы (5). Для полного исчезновения граничных слоев требуется концентрация порядка 0,1 N раствора KCl. Однако при такой концентрации электроосмотического течения уже не наблюдается в силу сильного сжатия диффузного слоя.

Чтобы выяснить, не влияет ли на ход кривых (рис. 1–3) концентрационное отравление диафрагмы, был поставлен следующий опыт: измерение электроосмотической скорости велось в течение 30–40 мин. при одном и том же направлении тока. Так как скорость оставалась постоянной, то, следовательно, отравления диафрагмы не было.

Обнаруженный нами температурный эффект при исследовании электроосмоса позволяет сделать предположение, что аналогичные явления должны существовать и при других процессах, определяемых действием двойных ионных слоев: при набухании и уплотнении коллоидных систем, сохранении устойчивости коллоидных растворов, электрофорезе и т. п.

Авторы выражают благодарность Б. В. Дерягину за обсуждение как результатов настоящей работы, так и направления дальнейших исследований.

Поступило
31 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Карасев, Б. В. Дерягин, Колл. журн., т. 15, 365 (1953). ² Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, З. М. Зорин, Сб. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Изд. Киевского ун-та, 1954, стр. 141. ³ Б. В. Дерягин, В. В. Карасев и др., ЖТФ, т. 27, 1076 (1957). ⁴ З. М. Зорин, В. Д. Соболев, Н. В. Чураев, ДАН, т. 193, № 3, 630 (1970). ⁵ Б. В. Дерягин, Н. Н. Заховаева, А. М. Лопатина, Сб. Исследования в области поверхн. сил, Изд. АН СССР, М., 1961. ⁶ О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова и др., Руководство к практическим работам по коллоидной химии, М., 1961. ⁷ В. П. Дущенко, Б. Г. Иваницкий и др., Инж.-физ. журн., т. 21, № 1, 114 (1971).