

Н. Н. КОЧУРОВА, Б. А. НОСКОВ, А. И. РУСАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ ВРЕМЕНИ НА СТРУЕ ВОДЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 12 I 1976)

Исследование поверхностного электрического потенциала может дать важную информацию о строении поверхностного слоя. До сих пор подобного рода исследования проводились, главным образом, для равновесных состояний (¹⁻⁵) и только немногие — в отсутствие равновесия (⁶⁻⁸). Для воды данные о зависимости поверхностного потенциала от времени в литературе отсутствуют.

В настоящей работе исследован поверхностный потенциал струи воды в воздухе в зависимости от времени жизни поверхности. В опытах использовалась дистиллированная вода, причем использование бидистиллята не приводило к изменению результатов.

Для измерений применялся метод динамического конденсатора (⁹). Схема установки представлена на рис. 1. Предварительно термостатированная в моностате жидкость вытекала из капиллярного отверстия 1 (диаметром 1 мм, длиной 10 мм) с постоянной скоростью, что давало возможность получить стационарное распределение электрических потенциалов вдоль струи. Колеблющийся воздушный электрод 2 представлял собой медную пластинку (площадью 4 мм²), покрытую пленкой фторопласта, понижающей вероятность окисления пластинки. Воздушный электрод находился на расстоянии 0,088 мм от поверхности струи. Вибратор 3 представлял собой радио-динамик, к колеблющейся мембране которого с помощью длинного стержня был прикреплен воздушный электрод. Частота 297 гц задавалась звуковым генератором 4. Потенциал жидкости задавался платиновым электродом 5, который через потенциометр 6 был соединен с землей. Воздушный электрод присоединялся к земле через высокоомное сопротивление 7 ($R=600 \text{ МОМ}$). Возникающий вследствие вибрации воздушного электрода электрический ток усиливался катодным повторителем на электрометрической лампе 8 и селективным усилителем 9 типа У2-6. В качестве индикатора электрического сигнала 10 использовался осциллограф С-1-54. Компенсация сигнала осуществлялась потенциометром 6. Участок струи, на котором проводились измерения, и все провода были тщательно экранированы. Отсутствие влияния электрических помех на изменение потенциала поверхности вдоль струи, связанных с внешними электростатическими полями, проверялось с помощью сигнала на осциллографе в момент компенсации потенциометром разности потенциалов в цепи. Неизменность этого сигнала при перемещении колеблющегося воздушного электрода вдоль струи и его равенство (в пределах $\pm 10\%$) сигналу на осциллографе при неподвижном воздушном электроде указывает на отсутствие внешних помех.

Во время опыта воздушный электрод с помощью точного винта перемещался параллельно струе и расстояние от электрода до отверстия, из которого вытекала струя, измерялось катетометром. Средний возраст поверхности t , соответствующий данному положению электрода вычислялся по формуле:

$$t = z/v_s, \quad (1)$$

где z — расстояние от отверстия до середины воздушного электрода; v_s — аксиальная скорость элемента струи на поверхности. Величина v_s рассчитывалась с учетом существующего в струе профиля скорости, как это делалось в работах (¹⁰, ¹¹).

Так как скачок потенциала на границе воздушный электрод — воздух может изменяться во времени из-за адсорбции паров и окисления поверхности электрода (¹²), измерения разности потенциалов при различных расстояниях электрода до отверстия чередовались с измерениями на расстоянии $z_0 = 5$ мм, где уже не наблюдалось изменения потенциала. Измерения проводились в следующей последовательности: $\Delta V_1(z_0)$, $\Delta V_2(z_1)$,

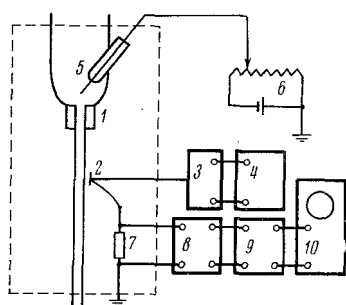


Рис. 1

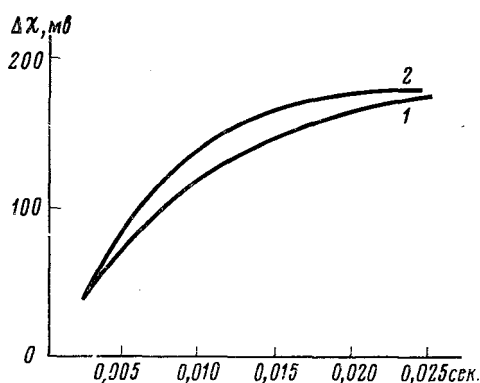


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки: 1 — капилляр, 2 — воздушный электрод, 3 — вибратор, 4 — звуковой генератор, 5 — платиновый электрод, 6 — потенциометр, 7 — высокоомное сопротивление, 8 — усилитель тока, 9 — селективный усилитель, 10 — осциллограф

Рис. 2. Зависимость от времени разности поверхностных потенциалов 0,01 N соляной кислоты и 0,02% раствора вторичного октилового спирта в 0,01 N соляной кислоте: 1 — данные работы (⁸), 2 — наши данные

$\Delta V_3(z_0)$, $\Delta V_4(z_2)$, $\Delta V_5(z_0)$ и т. д. (индекс при z указывает на последовательность измерений по длине струи; индекс при разности потенциалов ΔV указывает на последовательность измерений во времени). Изменение поверхностного потенциала вдоль струи находилось по формуле

$$\Delta \chi(z_i) = \Delta V(z_i) - \frac{\Delta V_{i-1}(z_0) + \Delta V_i(z_i)}{2}. \quad (2)$$

Использовались только те результаты измерений, для которых значение $\Delta V_i(z_0)$ в течение опыта изменялось менее чем на 3 мв. Чувствительность измерительной схемы по отношению к вольта-потенциалу составляла ± 1 мв. Изменение свойств поверхности воздушного электрода в течение опыта давало добавочный вклад в погрешность около ± 2 мв.

Для проверки используемой методики была изучена зависимость от времени разности поверхностных потенциалов 0,01 N соляной кислоты и 0,02% раствора вторичного октилового спирта в 0,01 N соляной кислоте. Полученные результаты (рис. 2) удовлетворительно согласуются с аналогичными данными, полученными в работе (⁸) методом ионизации (на рис. 2 начальные точки измерений из работы (⁷) и нашей совмещены). Некоторое расхождение, может быть, связано с отсутствием в работе (⁷) учета профиля скорости в струе при вычислении времени жизни поверхности.

В принципе на измерение разности потенциалов в нашей электрической цепи могут влиять электрокинетические явления на границе ка-

пилляр — жидкость (7). Для выявления этого эффекта были сопоставлены измерения для капилляров из фторопласта и стекла. Выяснилось, что материал капилляра в пределах погрешности не влияет на результаты измерений. Кроме того, были проведены следующие сопоставления. Известно (14), что потенциал течения 0,2 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ пренебрежимо мал, и указанная соль практически не влияет на поверхностный потенциал воды (4). Нами были проведены измерения с этим раствором. Полученные данные довольно близки к результатам измерений на струе воды (рис. 3), что указывает на отсутствие влияния электрокинетических явлений и в случае чистой воды.

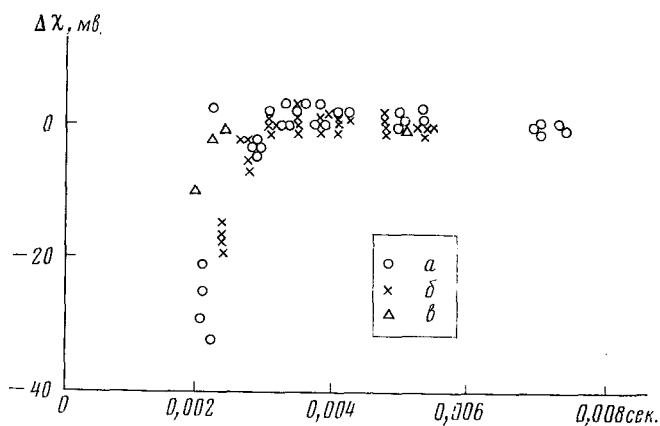


Рис. 3. Изменение во времени поверхностного потенциала воды и 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: а — вода, фторопластовый капилляр, б — 0,2 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, стеклянный капилляр, в — вода, стеклянный капилляр

Результаты измерений изменения поверхностного потенциала вдоль струи воды представлены на рис. 3. На значительных расстояниях от отверстия $\Delta\chi \approx 0$. По-видимому, это область равновесных значений. При возрастании поверхности меньше 3 мсек, изменение $\Delta\chi$ указывает на отклонения от состояния равновесия. Интересно, что область неравновесных значений совпадает с областью, где наблюдаются повышенные значения поверхностного натяжения воды (11, 13). В рассматриваемой неравновесной области поверхностный потенциал со временем становится более положительным. Поэтому, если предположить, что для совсем свежей поверхности при $t=0$ вследствие отсутствия молекулярной ориентации в поверхностном слое $\chi \approx 0$, то равновесное значение поверхностного потенциала на границе воздух — вода должно быть положительным. Это согласуется с результатами работ (1, 5). Из полученных данных очень трудно сделать заключение о равновесной величине поверхностного потенциала на границе воздух — вода. Можно попытаться, например, провести линейную экстраполяцию от точки $t=0,003$ сек. на рис. 3 (с которой начинается заметное отклонение $\Delta\chi$ от нуля) к значению $t=0$. Такая процедура дает величину равновесного значения $\chi = \pm 0,1$ в, однако ее достоверность не следует переоценивать.

Авторы приносят благодарность акад. А. Н. Фрумкину и проф. Д. А. Фридрихсбергу за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *J. Llopis*, *Mod. Aspects Electrochem.*, № 6, 91 (1971).
- ² *F. B. Kenrick*, *Zs. phys. Chem.*, B. 19, 625 (1896).
- ³ *А. Н. Фрумкин*, Сб. работ по чистой и прикладной химии, № 2, ч. 1, 1924; *Zs. phys. Chem.*, B. 109, 34 (1924).
- ⁴ *H. L. Jarvis*, *M. A. Scheiman*, *J. Phys. Chem.*, v. 72, 74 (1968).
- ⁵ *А. Н. Фрумкин*, *З. А. Иофа*, *М. А. Герович*, *ЖФХ*, т. 30, 1455 (1956).
- ⁶ *G. Kretzschmar*, *Tenside*, v. 9, 267 (1972).
- ⁷ *A. M. Posner*, *A. E. Alexander*, *Trans. Farad. Soc.*, v. 45, 651 (1949).
- ⁸ *A. E. Alexander*, *A. M. Posner*, *J. Coll. Sci.*, v. 8, 575 (1953).
- ⁹ *H. G. Yamins*, *W. A. Zisman*, *J. Chem. Phys.*, v. 1, 656 (1933).
- ¹⁰ *Н. Н. Кочурова*, *Б. А. Носков*, *А. И. Русанов*, *Колл. журн.*, т. 36, 559 (1974).
- ¹¹ *Н. Н. Кочурова*, *Ю. А. Швеченков*, *А. И. Русанов*, *Колл. журн.*, т. 36, 785 (1974).
- ¹² *Д. Фольхардт*, *Р. Вюстнек*, *Колл. журн.*, т. 36, 1116 (1974).
- ¹³ *F. Schmidt*, *H. Steyer*, *Ann. Phys.*, (IV), v. 79, 442 (1926).
- ¹⁴ *О. Н. Григоров*, *З. П. Козьмина и др.*, *Электрокинетические свойства капиллярных систем*, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 114.