ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
„КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
Том 60 1965 1966
ANNUAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA „CL. D'OCHRIDA"
FACULTÉ DE CHIMIE
Vol. 60 1965 1966

ВЛИЯНИЕ НА ДИФУЗНИЯ ЕЛЕКТРИЧЕН СЛОЙ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА МАЛКИТЕ КАПКИ

И. Б. Иванов и Б. П. Радоев

Многобройните теоретични и експериментални изследвания (вж. напр. [1] и [2] и цитираната там литература) показват, че химичният потенциал, налягането и свободната енергия на тънките течни ципи зависят от електричните свойства на фазовите повърхности.

Тъй като при малка дебелина на ципата двойните електрични слоеве не могат да се развият спокойно до безкрайност, в ципата възниква сила, наречена електростатично разклиняващо налягане, която противодействува на по-нататъшното изтъняване. Двойните електрични слоеве възникват в ципата или вследствие на адсорбцията на повърхностно активни вещества, които зареждат повърхността, или пък (в случая с чиста водна повърхност) поради наличието на φ_0-потенциал на водата [3]. Тъй като при малки водни капки са налице същите условия — невъзможност на двойния електричен слой да се развие до безкрайност и присъствие на адсорбиращи се вещества или наличие на φ_0, за очакване е електричните свойства на фазовата повърхност да влияят върху термодинамичните отнасяния на капката.

Настоящата работа има за цел да изследва този ефект.

Разпределението на електричните товари ще изчислим от уравнението на Поасон:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho,$$

където φ е потенциалът, ε — диелектричната константа на водата, а

$$\rho = \sum F z_i c_i e$$

е плътността на електричните товари в обема. Със z_i и c_i сме означили валентността и концентрацията на дадено място на i-тия йон, а F е числото на Фарадей.

Концентрацията c_i може да бъде изразена посредством средната концентрация c_i^0 на i-тия йон в разтвора чрез уравнението на Болцман:

$$c_i = c_i^0 e^{-\frac{Fe\varphi z_i}{RT}},$$

което при условие, че потенциалът е малък и $\frac{Fe\varphi z_i}{RT} \ll 1$ заедно с условието за електронеутралност

$$\sum z_i c_i^0 = 0$$

дава

$$\rho = -\sum c_i^0 z_i^2 F \frac{\varphi}{RT} = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \varkappa^2 \varphi, \tag{1}$$

където

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi e^2 z^2 c_0 F}{\varepsilon RT}.$$

Тогава уравнението на Поасон добива вида

$$\Delta\varphi = \varkappa^2 \varphi. \tag{2}$$

Ако въведем сферична координатна система и вземем пред вид, че вследствие на сферичната симетрия потенциалът няма да зависи от ъгловите координати, уравнение (1) ще добие вида

$$\frac{d^2\varphi}{dr} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = \varkappa^2 \varphi. \tag{3}$$

Както е известно, това уравнение има решение от вида

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\varkappa r} + \frac{B}{r} e^{\varkappa r}. \tag{4}$$

Интеграционните константи A и B ще определим от граничните условия:

$$r = 0, \quad \frac{d\varphi}{dr} = 0 \text{ и } r = R, \ \varphi = \varphi_0.$$

Първото уравнение съответствува на очевидното условие потенциалът в центъра на капката да има минимална стойност. Така получаваме

$$A = -B = \frac{R\varphi_0}{2\operatorname{sh}\varkappa R},$$

с което (4) добива вида

$$\varphi = \varphi_0 \frac{R \operatorname{sh}\varkappa r}{r \operatorname{sh}\varkappa R}. \tag{5}$$

Специфичната свободна енергия на капката може да бъде изчислена по формулата [2]

$$f = f_0 - \int_0^{\varphi_0} \sigma \, d\varphi, \tag{6}$$

където f_0 е свободната специфична енергия на капка без електричен двоен слой ($\varphi_0 = 0$), а σ — повърхностната плътност на електричните товари. Вторият член дава електростатичната компонента в f и ще го бележим с f_e. Повърхностната плътност на товарите се изчислява от изискването капката да бъде електронеутрална:

$$4\pi R^2 \sigma = \int_V \rho \, dV = -4\pi \int_0^R r^2 \rho \, dr. \tag{7}$$

Уравненията (1) и (5) дават

$$\rho = -\frac{\varepsilon\varkappa^2 R \operatorname{sh}\varkappa r}{4\pi r \operatorname{sh}\varkappa R} \varphi_0.$$

Замествайки тази стойност в (7), получаваме

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi R}(R\varkappa \operatorname{cth}\varkappa R - 1)\varphi_0,$$

което заедно с (6) дава

$$f_e = -\frac{\varepsilon}{8\pi R}(R\varkappa \operatorname{cth}\varkappa R - 1)\varphi_0^2. \tag{8}$$

При $R \to \infty$ (8) клони към израза за свободната енергия на двоен електричен слой на плоска повърхност:

$$f_{e\infty} = -\frac{\varepsilon\varkappa}{8\pi}\varphi_0^2. \tag{9}$$

За електростатичната компонента на налягането в капката получаваме

$$P_e = -\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F^e}{\partial R}\right)_T \frac{dR}{dV}, \tag{10}$$

където $F_e = 4\pi R^2 f_e$ е електростатичната компонента на свободната енергия на капката. Ако заместим в горния израз f_e, от (8) ще получим

$$P_e = \frac{\varepsilon}{8\pi}\left[\varkappa^2 - \left(\varkappa \operatorname{cth}\varkappa R - \frac{1}{R}\right)^2\right]. \tag{11}$$

При $R \to \infty$ (11) дава $p_e = 0$, което показва, че наличието на двоен електричен слой на повърхността на полубезкрайна фаза не променя налягането ѝ. Това впрочем се вижда направо от (9), тъй като съответната компонента в свободната енергия $f_{e\infty}$ не зависи от обема, така че

$$p_{e\infty} = -\left(\frac{\partial F_{e\infty}}{\partial V}\right)_T = 0$$

показва, че p_e клони към нулева стойност.

Граничният преход $R \to 0$ дава $p_{eo} = \frac{1}{8\pi}\varepsilon\varkappa^2\ \varphi_0^2$. Тъй като капилярното налягане $p_\gamma = \frac{2\gamma}{R}$ (γ—повърхностното напрежение на течността) клони към безкрайност при $R=0$, очевидно е, че влиянието на дифузния електричен слой върху термодинамичните отнасяния на малка капка при всички радиуси ще бъде пренебрежимо малко и може да не се взема пред вид.

Различно ще бъде положението, когато капката се е образувала върху твърдо ядро или върху капка от друга течност, която за простота ще приемем за неполярна, така че в нея да не се образува двоен електричен слой. Ще приемем освен това, че формата на ядрото е винаги сферична независимо от това, дали то е твърдо, или течно. При тези условия е валидно пак уравнение (3), чието решение се дава с (4), но константите A и B се определят от нови гранични условия:

$$\text{(12)} \qquad \text{при } r=R_1 \quad \varphi=\varphi_1, \quad \text{при } r=R_2 \quad \varphi=\varphi_2,$$

където R_1 и R_2 са съответно радиусите на ядрото и на капката, а φ_1 и φ_2 — потенциалите на съответните гранични повърхности.

С граничните условия (12) решението добива вида

$$\text{(13)} \qquad \varphi = \frac{R_1\varphi_1 \operatorname{sh}\varkappa(R_2-r) - R_2\varphi_2 \operatorname{sh}\varkappa(R_1-r)}{r \operatorname{sh}\varkappa(R_2-R_1)}.$$

От условието за електронеутралност на системата имаме

$$4\pi R_1^2\sigma_1 + 4\pi R_2^2\sigma_2 = -\int_V \rho dV = \int_{R_1}^{R_2} \varepsilon\varkappa^2 r^2\varphi\, dr,$$

което заедно с (13) дава

$$\text{(14)} \qquad 4\pi(R_1^2\sigma_1 + R_2^2\sigma_2) = \varepsilon R_1\varphi_1(\varkappa R_1 \operatorname{cth}\varkappa\Delta + 1) + \varepsilon R_2\varphi_2(\varkappa R_2 \operatorname{cth}\varkappa\Delta - 1) - \frac{\varepsilon\varkappa R_1 R_2}{\operatorname{sh}\varkappa\Delta}(\varphi_1+\varphi_2).$$

В горния израз σ_1 и σ_2 са повърхностните плътности на електричните товари на съответните междуфазови повърхности, а $\Delta = R_2 - R_1$.

В този случай не можем да приложим (6), тъй като имаме 2 повърхностни плътности на товарите σ_1 и σ_2. За изчисляването на f_e ще използваме формулата [2]

$$\text{(15)} \qquad F = F_0(\lambda=0) + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda}\int_V \rho\varphi dV,$$

където λ е степента на зареждане на йоните при обратимото създаване на двойния електричен слой. Уравнението (15) е частен случай (при повърхностен потенциал, независим от λ) от общото уравнение (75) на стр. 205 в [2]. Възможни са и други начини за опростяване на общото уравнение, но, както е показано в [4], всички те са еквивалентни.

В нашия случай

$$\text{(16)} \qquad F_0(\lambda=0) = -\left[\int_0^{\varphi_1} Q_1 d\varphi_1 + \int_0^{\varphi_2} Q_2 d\varphi_2\right]_{\lambda=0},$$

където

$$Q_i = 4\pi R_i^2\sigma_i \quad (i=1,2).$$

Във всички случаи обаче може да бъде подбран такъв потенциал $\bar\varphi$, че да бъде изпълнено условието

$$\text{(17)} \qquad \int_0^{\varphi_1} Q_1 d\varphi_1 + \int_0^{\varphi_2} Q_2 d\varphi_2 = \int_0^{\bar\varphi} (Q_1+Q_2) d\bar\varphi.$$

От (14) и (16), като заместим навсякъде стойността на товара e с моментната стойност на зареждане $e\lambda$, получаваме

$$\text{(18)} \qquad \lim_{\lambda\to 0}(Q_1+Q_2) = \lim\left[\varepsilon R_1\varphi_1(\lambda\varkappa R_1 \operatorname{cth}\lambda\varkappa\Delta + 1) + \varepsilon R_2\varphi_2(\lambda\varkappa R_2 \operatorname{cth}\lambda\varkappa\Delta - 1) - \frac{\varepsilon\lambda\varkappa R_1R_2}{\operatorname{sh}\lambda\varkappa\Delta}(\varphi_1+\varphi_2)\right] = 0.$$

Следователно $F_o(\lambda=0) = 0$ и

$$\text{(19)} \qquad F = F_e = -\int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda}\int_{R_1}^{R_2} \varepsilon\lambda^2\varkappa^2 r^2\varphi^2 dr,$$

където сме използвали (14). Заествайки в тази формула φ от (13), като, разбира се, предварително и тук въвеждаме моментния товар $e\lambda$, след интегриране получаваме

$$\text{(20)} \qquad F_e = -\frac{R_1^2\varphi_1^2 + R_2^2\varphi_2^2}{2\Delta}\varepsilon(\varkappa\Delta \operatorname{cth}\varkappa\Delta - 1) + \frac{\varepsilon R_1R_2\varphi_1\varphi_2}{\Delta}\left(\frac{\varkappa\Delta}{\operatorname{sh}\varkappa\Delta} - 1\right).$$

Като диференцираме (20) по обема, можем да изчислим електростатичната компонента на налягането в капката:

$$p_e = -\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_T.$$

В случая обаче обемът на течността, съдържащ двойните електрични слоеве, зависи от два параметъра, R и Δ, и точното изчисляване трябва да се проведе по формулата

$$p_e = -\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_T = -\left[\left(\frac{\partial F_e}{\partial R}\right)_{T,\Delta}\left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_\Delta + \left(\frac{\partial F_e}{\partial \Delta}\right)_{T,R}\left(\frac{\partial \Delta}{\partial V}\right)_R\right].$$

Тъй като такова изчисляване е извънредно дълго и не допринася съществено за изясняване на въпроса, ще извършим диференцирането при постоянно R. Полученият резултат има вида

$$P_e = -\frac{R^2\varepsilon(\varphi_1^2+\varphi_2^2)}{8\pi\Delta^2(R+\Delta)^2}\left(\frac{\varkappa^2\Delta^2}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}-1\right) - \frac{R\varepsilon\varphi_2^2}{4\pi\Delta(R+\Delta)^2}\left(\varkappa\Delta\,\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta - \frac{\varkappa^2\Delta^2}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}\right) + \tag{21}$$

$$+\frac{\varepsilon\varphi_2^2}{4\pi(R+\Delta)^2}\left(\frac{\varkappa^2\Delta^2}{2\,\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta} - \varkappa\Delta\,\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta + \frac{1}{2}\right) - \frac{\varepsilon\varphi_1\varphi_2}{4\pi(R+\Delta)^2}\left[\frac{R}{\Delta^2}\left(1-\frac{\varkappa^2\Delta^2\,\mathrm{ch}\,\varkappa\Delta}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}\right)+\right.$$

$$\left. + \varkappa\left(\frac{1}{\mathrm{sh}\,\varkappa\Delta} - \frac{\varkappa\Delta\,\mathrm{ch}\,\varkappa\Delta}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}\right)\right]R.$$

Лесно се вижда, че (11) е частен случай на (21), когато радиусът на ядрото $R=0$, а Δ е радиусът на капката. Когато $R\to\infty$, получаваме другия граничен случай за електростатичната компонента на разклинящото налягане на тънък течен слой върху подложка с дебелина Δ:

$$p_{e\infty} = \frac{\varepsilon(\varphi_1^2+\varphi_2^2)}{8\pi\Delta^2}\left(1-\frac{\varkappa^2\Delta^2}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}\right) - \frac{\varepsilon\varphi_1\varphi_2}{4\pi\Delta^2}\left(1-\frac{\varkappa^2\Delta^2\,\mathrm{ch}\,\varkappa\Delta}{\mathrm{sh}^2\varkappa\Delta}\right). \tag{22}$$

Различните свойства на междуфазовата граница течност — въздух и течност—подложка се отчитат посредством различните потенциали φ_1 и φ_2. За да преминем към случая на свободна течна ципа, трябва да приемем, че двете повърхности са еднакви, т. е. $\varphi_1=\varphi_2=\varphi_0$. Като изразим φ_0 посредством потенциала в средата на ципата $\varphi_{\Delta/2}$ [2]:

$$\varphi_0 = \varphi_{\Delta/2}\,\mathrm{ch}\,\varkappa\frac{\Delta}{2},$$

от (22) получаваме

$$p_e = \frac{\varepsilon\varkappa^2}{8\pi}\varphi^2_{\Delta/2}. \tag{23}$$

За случая на свободна течна ципа и симетричен електролит можем да напишем [2]:

$$\frac{zF\varphi_{\Delta/2}}{RT} = 8\gamma e^{-\frac{\varkappa\Delta}{2}},$$

където

$$\gamma = \frac{e^{\frac{zF\varphi_{\Delta/2}}{2RT}}-1}{e^{\frac{zF\varphi_{\Delta/2}}{2RT}}+1},$$

което заедно с (23) дава

$$p_e = 64\,RT\gamma^2 c\,e^{-\varkappa\Delta}.$$

Този израз съвпада с формулата за електростатичната компонента на разклинящото налягане в свободна течна ципа [1].

Опитните и теоретичните изследвания на електростатичното разклинящо налягане показват, че то може да придобие много големи стойности. Това означава, че за разлика от случая на капка без ядро при наличие на ядро и достатъчно малки дебелини на течния слой Δ компонентата на налягането p_e може да окаже съществено влияние върху свойствата на капката, въпреки че от елементарни съображения се вижда, че очакваният ефект ще бъде по-малък (при еднакви дебелини на течния слой Δ) от съответния ефект при плоско-паралелна ципа. Действително образуването на двойния електричен слой води винаги до намаление на свободната енергия на системата, а следващата му деформация при образуване на капка от течността с безкраен радиус на кривина повишава свободната енергия на системата.

Например наличието на двойни електрични слоеве би трябвало да доведе до промяна на равновесното парно налягане на течността в капката. Тъй като именно малките концентрации на електролит (малки $\varkappa$) благоприятстват разглеждания ефект, при извода на уравнението на Томсон—Гибс можем да разглеждаме течността като чисто вещество. В такъв случай за промяната на химичния потенциал $\Delta\mu$ на течността в капката можем да използуваме формулата [1]

$$\Delta\mu = \bar{v}\Delta p,$$

където Δp е разликата в налягането в капката и в полубезкрайната фаза от същата течност, $\bar{v}$ — молният обем на течността. В такъв случай

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} + p_e.$$

Като представим $\Delta\mu$ посредством равновесните парни налягания на течността в капката (p_R) и полубезкрайната фаза (p_∞), получаваме

$$RT \ln \frac{p_R}{p_\infty} = \left(\frac{2\gamma}{R} + p_e \right) \bar{v},$$

където за p_e би трябвало да бъде заместен изразът (21).

В заключение изказваме благодарност на проф. д-р А. Шелудко, комуто принадлежи идеята за настоящото изследване.

Катедра по физикохимия

Представена на 25. XII. 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелудко, А., Колоидна химия, Държ. изд. Наука и изкуство, София (1963).
2. Овербик, В., Г. Кройт, Наука о колоидах, 1, Изд. иностр. литературь, Москва (1955).
3. Ексерова, Д., Изв. Инст. физикохим. БАН, 7 (1967) (под печат).
4. Yuichi Ykeda, J. Phys. Soc., 8, 49 (1953).

INFLUENCE OF DIFFUSIVE ELECTRIC LAYER ON THE PROPERTIES OF LITTLE DROPS

I. B. Ivanov and *B. P. Radoev*

Summary

The present work investigates the influence of the diffusive electric layers on the properties of the little drops. The perception that the influence of the diffusive electric layer on the free energy and pressure of a drop were slight was attained by applying Overbeeck's ideas. But it was proved also that this same diffusive electric layer's influence was substantial on a drop formed on easily moistened spherical nucleus.