Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCVIII, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и В. Г. ЛЕВИЧ

ТЕОРИЯ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫХ СИЛ В ПЛЕНКАХ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕЖДУ НЕОДИНАКОВО ЗАРЯЖЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Исследования расклинивающего давления тонких пленок жидкостей ([1]) дали повод к развитию ионно-электростатической теории этого эффекта ([2]), позволившей создать первую* количественную физическую теорию устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем ([3]), приведшую, в частности, к выводу уточненного правила Гарди ([4]). В рассмотренных случаях пленка электролита находилась между одинаково заряженными поверхностями**, в то время как явления флотации, взаимной коагуляции золей, крашения, коллоидной «проклейки» и другие практически важные случаи «гетерокоагуляции» и прилипания дисперсных частиц в растворах электролитов требуют рассмотрения несимметричного случая пленки раствора между неодинаково заряженными поверхностями.

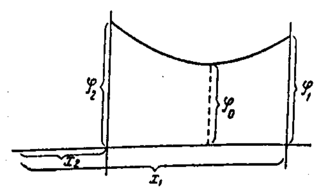

Рис. 1

Рассмотрим плоско-параллельный слой толщиной h (рис. 1) раствора электролита между поверхностями, заряженными до потенциалов ψ_1 и ψ_2. Для потенциала ψ в растворе бинарного электролита можем написать уравнение Гуи — Чепмана:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi ec}{D}\left(e^{z_1\frac{e\psi}{kT}} - e^{-z_2\frac{e\psi}{kT}}\right), \tag{1}$$

где e — заряд электрона; k — больцмановская постоянная; z_1 и z_2 — электровалентности аниона и катиона; D — диэлектрическая проницаемость; c — концентрация в грамм-эквивалентах на 1 см^3.

Уравнение (1) преобразуется к безразмерному виду:

$$d^2\varphi / d\chi^2 = {}^1/_2(e^{\varphi} - e^{-\beta\varphi}) \tag{2}$$

* Вызывает недоумение, почему Фервей и Овербик ([5]), опубликовав ту же теорию, включая вывод уточненного правила Гарди — Шульце, на много лет позже ([4]), не только не ссылаются на этот же вывод, сделанный в работе 1941 г. одного из нас (Б. В. Дерягина) и Л. Д. Ландау, посвященной теории устойчивости сильно заряженных золей, но и подчеркивают (в гл. XIII) свой якобы приоритет и то, что этот вывод не может быть принципиально сделан на основе нашей работы 1940 г., посвященной устойчивости слабо заряженных золей. В то же время не только не подчеркнуто, что впервые расчеты электростатического отталкивания диффузных ионных слоев были проведены нами (в 1937 г.), но эта первая работа даже не упоминается. Наконец, замечания в той же книге Фервея и Овербика (например на стр. 168) об отсутствии должного учета Б. В. Дерягиным сил Ван-дер-Ваальса игнорируют сообщение в дискуссии по двойному слою, напечатанное в том же сборнике ([6]), где напечатано и сообщение Фервея ([7]).

** Исключением являлся случай смачивающих пленок, трактованный в ряде работ ([8]) и легко сводимый к «симметричному случаю» в случае нулевого заряда на поверхности раздела пленка — воздух.

при введении параметра $\beta = \frac{z_2}{z_1}$ и величин: $\varphi = z_1 b\psi = \frac{z_1 e}{kT}\psi$; $\chi = \frac{x}{d} = \varkappa x$, где $\varkappa = \frac{1}{d} = \sqrt{\frac{8\pi e^2 c}{DkT}}$.

Умножая (2) почленно на $2\frac{d\varphi}{d\chi}d\chi = 2d\varphi$ и интегрируя, получим:

$$\left(\frac{d\varphi}{d\chi}\right)^2 = e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - C, \tag{3}$$

где C — постоянная интеграции, значение которой должно выбрать так, чтобы разность $\chi_2 - \chi_1$ значений $\chi = \chi_1$ и $\chi = \chi_2$, для которых, соответственно, $\varphi = \varphi_1$ и $\varphi = \varphi_2$, была равна $H = \varkappa h$.

Для определенности будем предполагать, что $\varphi_1 \leqslant \varphi_2$.

Для случая $\varphi_1 = \varphi_2$ распределение потенциала между пластинами выражается ([2]) симметричной кривой с минимумом $\varphi = \varphi_0$ посредине.

В рассматриваемом несимметричном случае минимум $\varphi = \varphi_0$, найденный из (3), может находиться либо между плоскостями χ_1, χ_2, либо вне их. Из (3) видно, что C выражается через φ_0 соотношением

$$C = e^{\varphi_0} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi_0}. \tag{4}$$

Обозначим абсциссу минимума через χ_0. В первом случае, когда $\varphi_1 < \chi_0 < \chi_2$, интегрируя (3) от χ_1 до χ_0 и от χ_0 до χ_2 и складывая, получим:

$$H = \chi_2 - \chi_1 = \int\limits_{\varphi_0}^{\varphi_1}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - C}} + \int\limits_{\varphi_0}^{\varphi_2}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - C}} \tag{5}$$

при C и φ_0, связанных тем же условием (4).

Как было показано ранее ([2]), электростатическая слагающая расклинивающего давления или отталкивания между пластинами на единицу площади равна

$$P = \frac{kTc}{z_1}\left[C - \left(1 + \frac{1}{\beta}\right)\right]. \tag{6}$$

Вводя безразмерное «расклинивающее» давление

$$\omega = z_1 P / kTc, \tag{7}$$

получим из (6) формулу:

$$\omega = C - \left(1 + \frac{1}{\beta}\right) = e^{\varphi_0} - 1 + \frac{1}{\beta}(e^{-\beta\varphi_0} - 1). \tag{8}$$

Формулы (6) и (8) справедливы и для рассматриваемого здесь несимметричного случая. Формулы (5) и (8) определяют связь между H и ω в параметрической форме:

$$\begin{gathered} H = \int\limits_{\varphi_0}^{\varphi_1}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - 1 - \frac{1}{\beta} - \omega}} + \int\limits_{\varphi_0}^{\varphi_2}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - 1 - \frac{1}{\beta} - \omega}}, \\ \omega = e^{\varphi_0} - 1 + \frac{1}{\beta}(e^{-\beta\varphi_0} - 1). \end{gathered} \tag{9}$$

Для второго случая $\chi_0 < \chi_1 < \chi_2$, интегрируя (3) сразу от χ_1 до χ_2, мы найдем связь H' и ω в явном виде:

$$H' = \int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi} + \frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi} - \left(1 + \frac{1}{\beta} + \omega\right)}}. \tag{10}$$

При этом для случая $0<\varphi_0<\varphi_1$ или $0<\omega<e^{\varphi_1}+\frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi_1}-1-\frac{1}{\beta}$ каждому значению ω могут соответствовать два различных значения H (одно из которых мы отметили штрихом), в зависимости от того, брать ли χ_1 и χ_2 по разные стороны от абсциссы минимума χ_0 или по одну сторону. Если же $\varphi_0>\varphi_1$, то значения H становятся мнимыми: соответствующие значения ω не могут реализоваться. Одновременно можно доказать, что каждому значению H отвечает всегда одно и только одно значение ω, в соответствии с физическими ожиданиями.

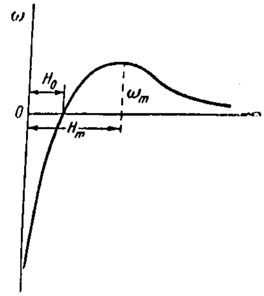

Рис. 2

Для отрицательных значений ω минимум для φ исчезает и применима только формула (10), из которой определяется для каждого значения ω единственное значение H. С приближением H к нулю ω стремится к $-\infty$ примерно как

$$\omega=-(\varphi_2-\varphi_1)^2/H^2. \qquad (11)$$

Безразмерная толщина H_0, при которой $\omega=0$ и меняет знак, очевидно, находится из формулы:

$$H_0=\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi}+\frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi}-1-\frac{1}{\beta}}}. \qquad (12)$$

Отсюда вытекает форма кривых, выражающих связь ω и H, представленная на рис. 2.

Максимальные значения ω, очевидно, находятся по крайне простой формуле:

$$\omega_m=e^{\varphi_1}+\frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi_1}-1-\frac{1}{\beta}. \qquad (13)$$

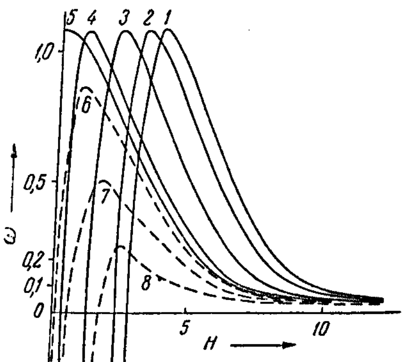

Рис. 3. $1-\varphi_1=10{,}0$; $2-\varphi_1=4{,}0$; $3-\varphi_1=2{,}0$; $4-\varphi_2=1{,}2$; $5-\varphi_1=\varphi_2=1{,}0$; $6-\varphi_1=0{,}9$; $7-\varphi_1=0{,}7$; $8-\varphi_1=0{,}5$

Соответствующая толщина зазора H_m равна:

$$H_m=\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2}\frac{d\varphi}{\sqrt{e^{\varphi}+\frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi}-e^{\varphi_1}-\frac{1}{\beta}e^{-\beta\varphi_1}}}. \qquad (14)$$

Таким образом мы получили весьма важное и общее положение: при взаимодействии плоских поверхностей, расположенных параллельно в растворе электролита и заряженных до неодинаковых потенциалов ψ_1 и ψ_2 (одного знака), высота силового барьера зависит только от значения более низкого потенциала ψ_1. В частности, при $\varphi_2>\varphi_1\gg 1$ приближенно

$$\omega_m\approx e^{\varphi_1}. \qquad (15)$$

Легко далее видеть, что при уменьшении φ_1 от φ_2 до 0 H_m непрерывно возрастает от 0 до ∞. Если $\varphi_1<0$, т. е. если φ_1 имеет знак, противоположный знаку φ_2, то ω для всех значений H отрицательно, так как иначе, согласно (10), в области значений φ около нуля подинтегральный корень сделался бы мнимым. На рис. 3 воспроизведена точная форма семейства кривых ω, H, отвечающих различным значениям при выбранном для примера частном значении $\varphi_2 = 10$ для случая $\beta = 1$.

Рассмотрим теперь упрощения, возникающие для случая малости потенциалов обеих поверхностей: $\varphi_1 < \varphi_2 \ll 1$. В этом случае вместо (2) мы можем написать:

$$\frac{d^2\varphi}{d\chi^2} = \frac{(1+\beta)}{2}\varphi, \tag{16}$$

решение которого при заданных граничных условиях будет

$$\varphi = \frac{(\varphi_2 - \varphi_1 \operatorname{ch} H)\operatorname{sh}(\chi - \chi_1)}{\operatorname{sh} H} + \varphi_1 \operatorname{ch}(\chi - \chi_1). \tag{17}$$

Вместо (9) мы получим:

$$\omega = \left(\frac{1+\beta}{2}\right)\varphi_0^2. \tag{18}$$

Связь между H и ω проще всего найти, разлагая в формулах (9) и (10) показательные функции по степеням φ и φ_1 и отбрасывая члены со степенями φ и φ_1, бо́льшими 2. Для случая $\chi_1 < \chi_0 < \chi_2$ и $\omega > 0$ из (9) и (18) получим:

$$H = \int\limits_{\sqrt{\omega}}^{\varphi_1} \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi^2 - \omega}} + \int\limits_{\sqrt{\omega}}^{\varphi_2} \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi^2 - \omega}} = \ln\left(\frac{\varphi_1}{\sqrt{\omega}} + \sqrt{\frac{\varphi_1^2}{\omega} - 1}\right)\left(\frac{\varphi_2}{\sqrt{\omega}} + \sqrt{\frac{\varphi_2^2}{\omega} - 1}\right). \tag{19}$$

Другое значение H, отвечающее тому же значению ω, но при условии $\chi_0 < \chi_1 < \chi_2$, найдется из аналогично упрощенного уравнения (10):

$$H' = \int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi^2 - \omega}} = \ln\frac{\left(\varphi_2 + \sqrt{\varphi_2^2 - \omega}\right)}{\left(\varphi_1 + \sqrt{\varphi_1^2 - \omega}\right)}. \tag{20}$$

Максимум ω_m, очевидно, равен

$$\omega_m = \frac{(1+\beta)}{2}\varphi_1^2 \tag{21}$$

и соответствует значению:

$$H = H' = H_m = \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} + \sqrt{\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\right)^2 - 1}\right). \tag{22}$$

ω делается равным нулю, меняя знак, при значении $H_0 = \ln(\varphi_2/\varphi_1)$. Формула (20), очевидно, пригодна также для случая $\omega < 0$. Для больших отрицательных значений ω приближенно выражается через H формулой, тождественной с (11).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., № 5, 1119 (1937); Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Колл. журн., **15**, 416 (1953). [2] Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., № 5, 1153 (1937); Acta Physicochim. URSS, **10**, 333 (1939); Trans. Farad. Soc., **36**, 203 (1940); Колл. журн., **6**, 291 (1940). [3] Б. В. Дерягин, Колл. журн., **7**, 285 (1941); **36**, 730 (1940). [4] Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **11**, 802 (1941); перепечатано вторично, **15**, 662 (1945); Acta Physicochim. URSS, **12**, 181 (1941). [5] См., напр., E. Verwey, J. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, N. Y.— London, 1948. [6] Б. В. Дерягин, Trans. Farad. Soc., **36**, Part II, 730 (1940). [7] E. Verwey, Trans. Farad. Soc., **30**, Part II, 723 (1940). [8] А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Acta Physicochim URSS, **9**, 327 (1938).