

И. А. Балабанов, А. К. Фрумкин

Доп. № 449 (1938)

 $\psi_n = 0,11$

ОБ ЯВЛЕНИЯХ СМАЧИВАНИЯ И ПРИЛИПАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ

II. МЕХАНИЗМ ПРИЛИПАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ К ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ¹⁾

А. Фрумкин и А. Городецкая

В связи с соображениями, изложенными в первой части работы¹, представлялось интересным проследить кинетику прилипания пузырьков к поверхности ртути в растворе электролита при различных поляризациях, поскольку для этих систем предварительно была хорошо изучена зависимость равновесного краевого угла от поляризации и состава раствора².

Экспериментальная часть

Прибор, употреблявшийся нами для опытов, состоит из стеклянного сосуда (рис. 1) с двумя боковыми трубками *a* и *b*. Через трубку *a* в сосуд поступает водород, а по трубке *b* выходит из него. В трубку *b* вставляется на шлифе сифон, служащий для соединения с источником поляризующего тока и наполненный той же жидкостью, что и сосуд. Сосуд закрывается сверху крышкой, в которую вставляется на полукруглом шлифе трубка *г*, оканчивающаяся снизу небольшой ложечкой, а сверху — небольшим резервуаром, отделенным краном от нижней части трубки, что дает возможность, открывая кран, обновлять поверхность ртути в ложечке. Пузырек водорода находится под колпачком стеклянного держателя *д*. Последний наполняется тем же раствором, что и сосуд, и закрывается сверху крышечкой, снабженной металлическим винтиком с ручкой.

Для подведения пузырька водорода под колпачок держателя служит трубочка *e* с оттянутым кончиком и двумя капиллярными перетяжками. Сначала водород долгое время пропускается через трубочку, а затем пропускание прекращается, и с помощью трехходового крана водород засасывается внутрь трубочки. При этом в шарике между перетяжками остается пузырек газа, который легко выдавливается под колпачок держателя. В случае надобности часть пузырька отсасывается тем же кончиком.

На ртуть накладывалась катодная поляризация с помощью платинового контакта *ж* и сифона в трубке *b*. В случае сильно разбавленных растворов второй электрод вводился непосредственно в сосуд. Измерение поляризации происходило по обычной компенсационной схеме через сифон *з*.

Для уменьшения колебаний поверхности ртути весь прибор вместе с водородной установкой был помещен на специальный кронштейн.

Изучение процесса прилипания производилось путем непосредственного наблюдения изменений, происходящих в слое жидкости между ртутью и пузырьком в момент прилипания последнего.

Для этого держатель с пузырьком подводился к передней стороне поверхности ртути в ложечке и закреплялся в нужном положении с помощью штатива с вертикальной кремальерой, позволявшей приближать пузырек почти вплотную к поверхности ртути. Таким образом прилипание пузырька происходило на передней, наклонной части мениска ртути.

Наблюдения и фотографирование производились в отраженном свете (лампа располагалась позади прибора, несколько выше поверхности ртути) через наклонно поставленный горизонтальный микроскоп (увеличение при фотографировании ~ 30 раз). Раствор изолировался от воздуха ртутными затворами и шлифами (как показано

¹⁾ Опыты, описанные в этой работе, были выполнены в 1935 г.; обработка экспериментального материала по различным причинам сильно задержалась.

на рис. 1) и до начала опыта насыщался водородом в течение 12—16 час. Только после такого длительного пропускания водорода раствор совершенно освобождается от кислорода, поверхность ртути во время опытов не окисляется, и получающиеся результаты достаточно хорошо воспроизводимы. Перед каждым опытом поверхность ртути обновлялась сливанием из ложечки.

Наблюдение прилипания было произведено в растворе Na_2SO_4 различных концентраций и в бидистилляте (электропроводность до продувания H_2 равна $0,95 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$).

Было найдено, что присутствие пылинок в растворе искажает картину прилипания (см. ниже), поэтому были приняты специальные меры предосторожности для уменьшения количества пыли как в воде, так и в прибавляемой соли.

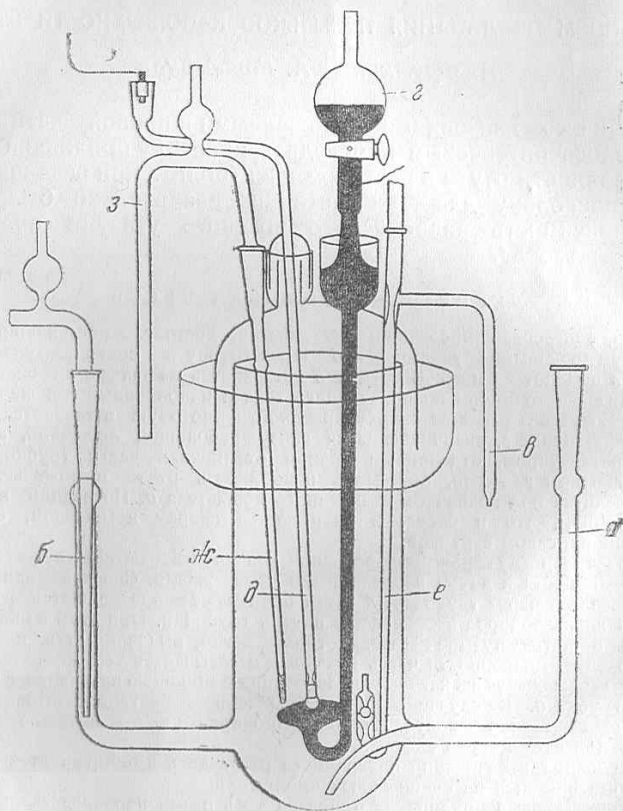


Рис. 1

Вода до употребления отстаивалась в закрытом сосуде в течение нескольких дней, Na_2SO_4 был перекристаллизован из бидистиллята также в закрытом сосуде, сам прибор и все его части тщательно закрывались от пыли.

Для наблюдения за процессом прилипания пузырек возможно медленнее выдавливался из держателя поворотом винтика до тех пор, пока между пузырьком и ртутью не появлялось (видимое в микроскоп) пятнышко бурого цвета (посадочная площадка). После этого выдавливание пузырька прекращалось, и прилипание происходило самопроизвольно. Через некоторый промежуток времени посадочная площадка покрывается концентрическими кругами полос интерференции, постепенно становится бесцветной и разрывается, давая конечный краевой угол. Переход от окрашенной площадки к бесцветной является лучшим признаком прилипания.

Как указывалось выше, наличие пылинок на ртути искажает картину прилипания. В случае гидрофобной пылинки разрыв пленки начинается около нее (вся площадка еще бесцветная, толстая, а вокруг пылинки—концентрические круги полос интерференции), в случае же гидрофильной—наоборот, около пылинки остается бесцветный бугорок, в то время как вся остальная площадка уже окрашена.

Иногда о наличии загрязнений на поверхности ртути можно судить по отдельным пятнам воды неправильной формы, остающимся в пленке после прилипания пузырька.

Переходя к вопросу о кинетике прилипания, следует отметить следующее наблюдение: чем ближе подведен пузырек к поверхности ртути, тем медленнее происходит его прилипание.

Нами было сделано несколько измерений кинетики прилипания одного и того же пузырька в зависимости от диаметра видимой в микроскоп (окрашенной) посадочной площадки. Диаметр пузырька, как и во всех опытах, равен 2,6 мм (рис. 2, табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

1 N Na_2SO_4 Поляризация 1,2 V¹

Диаметр площадки в мм	Промежуток времени между появлением посадочной площадки и моментом разрыва пленки (прилипания) в сек.
0,08	3—4
0,2	7
0,4	20
0,9	Через 20 сек. частичное прилипание

¹ Против нормального каломельного полуэлемента

Наблюдение показало, что при таком прижимании вода не успевает уйти из-под пузырька и остается под ним, задерживая прилипание¹). Ввиду этого во всех наших дальнейших опытах приближение пузырька к ртути производилось возможно медленнее и приостанавливалось, как только посадочная площадка делалась видна в микроскоп (диаметр ее в этот момент был равен 0,08 мм). Результаты опытов в растворах Na_2SO_4 различной концентрации и в бидистилляте даны в табл. 2.

Во всех растворах Na_2SO_4 при поляризациях, близких к максимуму электрокапиллярной кривой (0,5 V), прилипание происходит настолько быстро, что не удается даже увидеть окрашенную посадочную площадку. Разрыв пленки происходит в одной точке—в середине посадочной площадки, распространяясь моментально к краям. Об этом можно судить по таким опытам, в которых прилипание почему-либо замедляется (например, не совсем чистая поверхность ртути). В таких опытах нами наблюдались очень быстро исчезающие (от середины к краям), иногда совершенно правильной формы, окрашенные концентрические круги с центром в середине площадки.

Из табл. 2 видно, что при увеличении заряда поверхности ртути (при удалении от максимума как в катодную, так и в анодную сторону) процесс разрыва пленки постепенно замедляется.

¹) Явление замедления прилипания при слишком быстром прижимании было подробно разобрано в появившейся после окончания этих опытов работе Б. Дерягина и М. Кусакова³.

При поляризации в 1,6 В происходит „частичное прилипание“. Оно состоит в том, что пленка лопается только в одном каком-нибудь месте, повидимому, в связи с наличием загрязнений. При этом образуется пятно неправильной формы, покрытое несколькими линзами воды, но это пятно даже в течение очень продолжительного времени (1 час) не распространяется на остальную часть площадки, которая при этом остается настолько толстой, что даже не бывает окрашена. Если попробовать отвести пузырек от ртути, то он оказывается прилипшим как раз по периметру образовавшегося пятна.

ТАБЛИЦА 2

Кинетика прилипания пузырька H_2 к ртути в зависимости от поляризации и от концентрации раствора

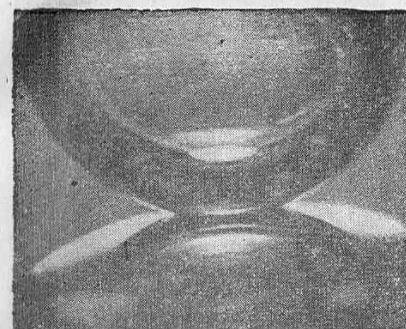
Поляризация в В	1 N	10^{-2} N	10^{-3} N	10^{-4} N	Бидистиллят
-0,2	15—20 сек.				
-0,1	1 сек.	Доли сек.	Несколько секунд		
0,0	Мгновенно		Доли секунд		
0,2	"	Мгновенно	Мгновенно	Доли сек.	0,5—2 сек. (потенциал, близкий к максимуму)
0,4	"				
0,6	"				
0,8	"		"		
1,0	"		"		
1,2	5 сек.			$1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ мин.	
1,4	15 сек.		5 мин.	За несколько минут прилипания не происходит	
1,6	30—40 сек. (частич. прилип.)	2 мин. (частич. прилип.)	11 мин. (частич. прилип.)		
1,8	Прилипания нет	Прилипания нет	Прилипания нет		

При дальнейшем увеличении поляризации (1,8 В) пузырек не прилипает к ртути даже после длительного соприкосновения (полчаса). Проводить более длительные опыты в наших условиях нам казалось нецелесообразным, так как благодаря случайным сотрясениям поверхности ртути и изменению объема пузырька вследствие температурных колебаний очень трудно бывает сохранить постоянным диаметр посадочной площадки.

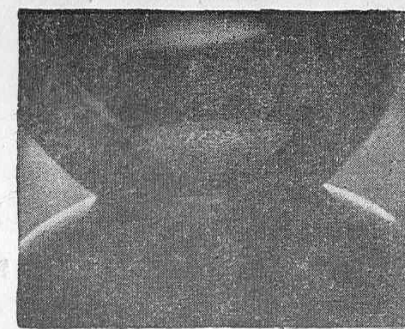
Как показывает табл. 2, уменьшение концентрации электролита влияет аналогично увеличению заряда поверхности, заметно замедляя кинетику прилипания.

Так, при поляризации 0,6 В и концентрации раствора от 1 до 10^{-3} N прилипание происходит мгновенно, в 10^{-4} N растворе¹⁾ оно уже продолжается доли секунды и, наконец, в бидистилляте 0,5—1 сек.

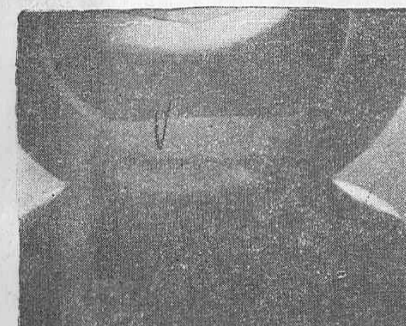
¹⁾ Потенциал в этом растворе измерен не точно и мало устойчив.



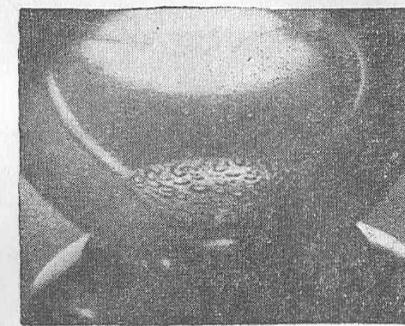
1



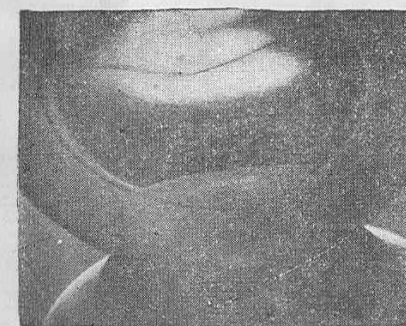
5



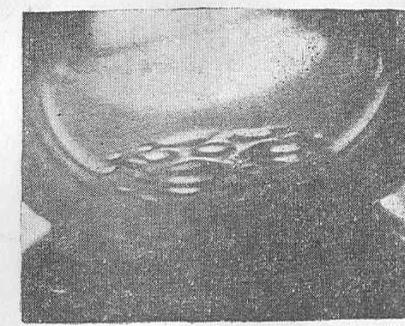
2



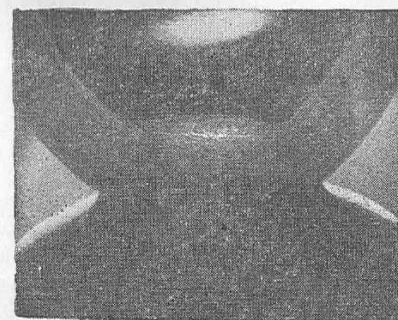
6



3



7



4

При поляризации 1,6 В частичное прилипание в 1 N растворе происходит 30—40 сек., а в 10^{-3} N — 11 мин.

В более концентрированных растворах Na_2SO_4 после прилипания поверхность под пузырьком остается совершенно гладкой при самом длительном стоянии (рис. 2, 1).

В бидистилляте вскоре после прилипания (иногда через доли секунды, иногда через несколько секунд) вся поверхность оказывается усыпанной мельчайшими линзами воды. Эти линзы со временем укрупняются, доходя до очень больших размеров. Постепенное увеличение линз со временем показано на фотографиях 2—7 рис. 2, где изображена одна и та же пленка, снятая через все увеличивающиеся промежутки времени; последний снимок сделан через двое суток после посадки пузырька.

Появление линз наблюдалось нами и в разбавленных растворах Na_2SO_4 (кончая 10^{-3} N раствором), но в этом растворе линзы со временем не укрупнялись, сохраняя свой первоначальный размер в течение 12 час.

Обсуждение результатов

Наиболее резко выраженный эффект, который наблюдался в этих опытах, это замедление прилипания по мере удаления от максимума электрокапиллярной кривой, которому, как это следует из предшествовавших работ, соответствует также максимум краевого угла. В этом случае наблюдается, таким образом, полный параллелизм между влиянием заряда поверхности на краевой угол и на сопротивление слоя между пузырьком и поверхностью разрыву, от которого зависит кинетика прилипания, как этого и следует ожидать в простейших условиях согласно рассуждениям, приведенным в первой части работы. Иначе обстоит дело с влиянием концентрации. Понижение концентрации Na_2SO_4 при постоянном потенциале явно замедляет прилипание пузырька, между тем как равновесный краевой угол при этом даже несколько возрастает (кроме области максимума, в которой он практически остается без изменений). Ниже будет показано, каким образом может быть объяснено это обстоятельство.

На незаряженной поверхности ртути, т. е. в максимуме, прилипание пузырька происходит мгновенно. Небольшая задержка наблюдается только в самых разбавленных растворах. По характеру всей зависимости кинетики прилипания от заряда можно предположить, что эта задержка связана с наличием небольшого адсорбционного потенциала, который может существовать даже в капиллярно неактивном Na_2SO_4 , и что на совершенно незаряженной поверхности ртути поведение слоя воды приближается к тому случаю очень плохого смачивания, которое описывается кривой 2 на рис. 1 предыдущей работы. В этом случае даже очень толстые слои воды являются лабильными и без труда разрываются. Стабилизация этих слоев происходит только за счет появления двойного слоя на поверхности, в особенности, если последний имеет диффузный характер. В этом смысле поведение исследованных нами слоев воды резко отличается от поведения устойчивых слоев воды на гидрофильных поверхностях стекла и слюды, исследованных Дерягиным и Кусаковым³, хотя и в последнем случае присутствие электролита в растворе снижает устойчивость пленки. Эффект этот наблюдался, однако, только с поливалентными катионами (с AlCl_3 , но не с KCl).

Мы попытались дать объяснение стабилизирующему действию двойного слоя на пленки воды на поверхности металла. Дерягин и Кусков обсуждают влияние взаимодействия между диффузными и ионными слоями, связанными с поверхностью металла и пузырька воздуха, на устойчивость слоя⁴. В растворах, не содержащих капиллярно активных электролитов, заряд пузырька, однако, мал и, вероятно, не имеет решающего значения. Однако и в отсутствие заряда свободной поверхности двойной слой на поверхности металла должен препятствовать выжиманию пленки воды пузырьком воздуха, так как ионы двойного слоя отталкиваются от свободной поверхности воды. Если применить к этому случаю метод электрического изображения, как это делается в теории отрицательной адсорбции электролитов на свободной поверхности воды⁵, и считать диэлектрическую постоянную воды бесконечно большой по сравнению с диэлектрической постоянной газа, то взаимодействие между ионами двойного слоя и свободной поверхностью воды будет то же, как если бы по другую сторону поверхности находилось зеркальное изображение двойного слоя. Далее, у самой поверхности раствора, как это следует из условия электронейтральности системы, напряжение поля в растворе делается равным нулю. Из совокупности этих двух требований вытекает, что силы, действующие в нашей системе, тождественны с силами между двумя поверхностями, заряженными до того же потенциала и погруженными в тот же раствор на расстоянии, равном удвоенной толщине слоя. Эти силы были рассчитаны Б. Дерягиным⁶. Если мы обозначим через φ разность потенциалов между металлом и раствором, через D — диэлектрическую постоянную воды, через h — толщину слоя воды на поверхности ртути и через k — толщину диффузного двойного слоя при данной концентрации по Гуи-Дебаю, то давление P , которое необходимо приложить, чтобы выдавить воду с поверхности ртути до толщины h , равняется

$$P = \frac{D}{8\pi} \frac{\varphi^2}{k^2} \cosh \frac{2h}{k}, \quad (1)$$

что выражает по Б. Дерягину силу отталкивания для двух поверхностей, погруженных в раствор на расстояние $2h$. Для случая $h \gg k$ мы получаем отсюда

$$P = \frac{D}{2\pi} \frac{\varphi^2}{k^2} e^{-\frac{2h}{k}}. \quad (1a)$$

Расчет Дерягина сделан для случая, когда $\varphi \ll \frac{RT}{F}$, что в действительности не имело места в условиях нашего опыта; если $\varphi \gg \frac{RT}{F}$, но одновременно $h \gg k$, то уравнение (1a), как показывает расчет, произведенный нами (см. приложение), нужно изменить на следующее:

$$P = \frac{8D}{\pi} \left(\frac{RT}{F} \right)^2 \frac{1}{k^2} e^{-\frac{2h}{k}}. \quad (2)$$

Расчет сделан нами в предположении, что слои имеют строение диффузного слоя, т. е. без учета радиуса ионов. При $\varphi \gg \frac{RT}{F}$ это предположение имеет смысл только на достаточном расстоянии от поверхности электрода, поэтому мы не пытались точнее рассчитать

величину P для случая $h \ll k$ и большего φ . Для качественных сравнений действия слоя на разных h в дальнейшем мы используем уравнение (1).

Согласно уравнению (1) первой части данной работы $\sigma - \sigma_0$, т. е. превышение натяжения слоя толщины h над натяжением очень толстого слоя σ_0 , равно

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_0 &= - \int_h^\infty h dP = hP + \int_0^\infty P dh = \\ &= \frac{D}{8\pi} \frac{\varphi^2}{k^2} \left[h \cosh \frac{2h}{k} + k - k \operatorname{th} \frac{2h}{k} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

предполагая, что P выражается через уравнение (1). Если $h \gg k$, то уравнение (3) обращается в

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{D}{2\pi} \frac{\varphi^2}{k^2} h e^{-\frac{2h}{k}}, \quad (3a)$$

если же $h \ll k$, то

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{D}{8\pi} \frac{\varphi^2}{k}. \quad (3b)$$

Полученные уравнения выражают действие двойного электрического слоя на устойчивость пленок раствора. Как было указано выше, в отсутствие заряда поверхности ртути наблюдаются резко выраженные явления неполного смачивания, и, следовательно¹, зависимость величины $\sigma - \sigma_0$ от толщины слоя $\sigma - \sigma_0 = f(h)$ должна выражаться кривой с максимумом и минимумом. Предполагая для простоты, что при наличии двойного слоя эффекты, которые вычисляются по уравнению (3), просто добавляются к $f(h)$, мы можем разобрать действие двойного слоя на смачивание поверхности ртути. При увеличении φ величина $\sigma - \sigma_0$ возрастает для всех конечных значений h . Согласно рассуждениям первой части этой работы¹ это должно привести к уменьшению краевого угла и одновременно к затруднению процесса прилипания. Предположим теперь, что при постоянном φ увеличивается разбавление раствора, т. е. растет величина k . Тогда согласно уравнению (3a) при больших h (т. е. при малых s) $\sigma - \sigma_0$ растет, и, следовательно, прилипание затрудняется. Однако при малых h (больших s) увеличение k согласно уравнению (3b) вызывает понижение $\sigma - \sigma_0$, и, следовательно, на полной $\sigma - h$ кривой, которая должна получиться при суммировании правой части уравнения (3) с $f(h)$, значения, соответствующие малым h (большим s), должны снизиться. В этом случае, как было разъяснено в первой части работы, несмотря на увеличение стабильности толстых слоев, равновесное смачивание может ухудшиться, т. е. краевой угол может возрасти.

Далее из уравнения (3a) следует, что при больших значениях k , т. е. низких концентрациях, стабилизирующее действие двойного слоя распространяется на значительные расстояния даже при малом φ , так как на больших расстояниях величина эффекта определяется в первую очередь показательным членом. Таким образом даже небольшие адсорбционные потенциалы, которые имеются и в максимуме электрокапиллярной кривой, могут оказать в этих условиях некоторое стабилизирующее действие на пленку раствора. Из вышесказанного следует, что выведенные соотношения качественно правильно передают наблюдаемые явления.

Мы провели также несколько количественных расчетов по более

точному уравнению (2). Для $c = 0,001 \text{ N}$, $k = 10^{-6} \text{ см}$; отсюда при $h = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, $P = 50 \text{ дин/см}^2$ и при $h = 3 \cdot 10^{-6}$, $P = 3200 \text{ дин/см}^2$; соответствующие повышения поверхностного натяжения $\sigma - \sigma_0$ равны $2,5 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-2} дин/см . Для сравнения укажем, что по данным Дерягина и Кусакова для воды на стекле $P = 4300$ при $h = 5 \cdot 10^{-6}$. Вычисленные значения, однако, обнаруживают гораздо более резкое спадание с увеличением h , чем то, которое наблюдалось этими авторами.

Для растворов более высокой концентрации уравнение (2) дает очень низкие значения P ; так, при $c = 0,1 \text{ N}$ ($k = 10^{-7} \text{ см}$) даже при $h = 10^{-6} \text{ см}$, P составляет всего 0,2. Между тем опыт показывает, что хотя стабилизирующее действие двойного слоя при высоких концентрациях и проявляется меньше, чем при низких, все же зависимость от концентрации не может быть столь значительной, так как и в растворах нормальной концентрации при достаточной поляризации прилипания пузырька чрезвычайно затруднено. Это заставляет думать, что действие ионов на свойства пленки не ограничивается электростатическим взаимодействием с границей раздела, а имеют место и другие формы взаимодействия между водой пленки и ионами, например, в духе представлений Бернала и Фаулера, приводящие к снижению свободной энергии пленки.

Наконец, необходимо отметить, что для построения полной теории действия двойного слоя на кинетику прилипания нужно учесть наряду с повышением устойчивости слоев воды при наличии электрических зарядов еще и другого рода эффекты. А именно, при выжимании воды в пленке должны возникнуть потенциалы течения, которые будут затруднять движение воды, как бы увеличивая ее вязкость. Этот эффект также должен расти по мере увеличения разности потенциалов и разбавления раствора.

При разрыве пленок в растворах низкой концентрации наблюдается образование большого количества линзочек, подобно тому, как это происходит при распаде пленок жирных кислот на воде. При более высокой концентрации такого образования линз не наблюдается. Можно предположить, что при более высоких концентрациях из-за большой неустойчивости пленок разрыв наступает раньше, чем пленка успеет достаточно утоньшиться. В этом случае, как явствует из соображений, изложенных в первой части, образование большого числа линз после разрыва невозможно. Разрыв более устойчивых пленок, получающихся при низких концентрациях, наступает при гораздо меньшей толщине и может привести к образованию мелких линз. Причины укрупнения линз, которое наблюдается постепенно после их образования, нам до сих пор выяснить не удалось.

Выводы

Была изучена кинетика прилипания пузырьков к поверхности ртути в растворах различной концентрации и было показано, что прилипание затрудняется по мере понижения концентрации и увеличения заряда поверхности. В растворах, концентрация которых равна 10^{-3} N и ниже, после разрыва пленки наблюдаются на поверхности ртути многочисленные линзочки воды.

Было показано, что соотношения между кинетикой прилипания и величиной краевого угла, который наблюдается после разрыва, находятся в качественном согласии с представлениями об устойчи-

вости тонких слоев, развитыми в первой части этой работы. При этом предполагалось, что стабилизирующее действие двойного слоя на тонкий слой воды вызвано в основном электростатическим отталкиванием ионов двойного слоя от свободной поверхности воды.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вычисление взаимодействия между двумя заряженными поверхностями на расстоянии $2h$ в растворе электролита.

Мы даем здесь этот расчет как потому, что он проведен и для случая $\varphi > \frac{RT}{F}$, так и потому, что самый ход доказательства несколько отличается от того,

который имеется в работе Б. Дерягина. Пусть ось x -ов проходит перпендикулярно к нашим поверхностям и начало координат находится посередине между ними. Обозначим через φ_x значение φ в точке x (очевидно $\varphi_x = \varphi_{-x}$). Величину φ_h в основном тексте мы обозначали через φ без индекса. Интегрируя уравнение Пуассона (ρ — плотность заряда, c — концентрация раствора)

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} = -\frac{8\pi Fc}{D} \sinh \varphi \frac{F\varphi_x}{RT}$$

между пределами $x = h$ и $x = 0$, мы получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_{x=h}^2 = \frac{16\pi cRT}{D} \left(\cosh \varphi \frac{F\varphi_h}{RT} - \cosh \varphi \frac{F\varphi_0}{RT}\right),$$

так как

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_{x=0}^2 = 0.$$

Давление, действующее на каждую из поверхностей, равно осмотическому давлению ионов, находящихся в избытке по сравнению с равным объемом раствора, уменьшенному на притяжение со стороны электрических зарядов (растворитель мы при этом считаем несжимаемым)

$$P = 2cRT \left(\cosh \varphi \frac{F\varphi_h}{RT} - 1\right) - \frac{D}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_{x=h}^2 = 2cRT \left(\cosh \varphi \frac{F\varphi_0}{RT} - 1\right).$$

Так как по нашим предположениям $h \gg k$, то $\varphi_0 \ll \frac{RT}{F}$ и, следовательно,

$$P = \frac{cF^2}{RT} \varphi_0^2 = \frac{D}{8\pi} \frac{\varphi_0^2}{k^2}. \quad (4)$$

Для вычисления φ_0 мы сначала найдем величину φ_{h_1} на расстоянии h_1 , удовлетворяющем следующим условиям: h_1 настолько велико, что в интервале $h_1 < x < h$ зависимость φ_x от x такая же, как будто бы существовала только одна заряженная поверхность; с другой стороны, спадание φ_x в этом интервале уже настолько значительно, что для $x = h_1$, $\varphi_{h_1} \ll \frac{2RT}{F}$. Согласно уравнениям диффузного двойного слоя Гуи мы получаем

$$\frac{1 + e^{\frac{\varphi_{h_1} F}{2RT}}}{1 - e^{\frac{\varphi_{h_1} F}{2RT}}} = e^{\frac{h-h_1}{k}} \frac{1 + e^{\frac{\varphi_h F}{2RT}}}{1 - e^{\frac{\varphi_h F}{2RT}}}.$$

Согласно условию левая часть обращается в $-\frac{4RT}{\varphi_{h_1} F}$, откуда

$$\varphi_{h_1} = -\frac{4RT}{F} e^{-\frac{h-h_1}{k}} \frac{1 + e^{\frac{\varphi_h F}{2RT}}}{1 - e^{\frac{\varphi_h F}{2RT}}}.$$

В дальнейшем мы ограничимся двумя частными случаями. Если $\varphi_h \ll \frac{2RT}{F}$, то

$$\varphi_{h_1} = e^{-\frac{h-h_1}{k}} \varphi_h, \quad (5)$$

если же $\varphi_h \gg \frac{2RT}{F}$, то

$$\varphi_{h_1} = \frac{4RT}{F} e^{-\frac{h-h_1}{k}}. \quad (5a)$$

В интервале $x < h_1$ применимо уже решение, данное Б. Дерягиным, согласно которому

$$\varphi_0 = \varphi_{h_1} \cos \operatorname{hyp}^{-1} \frac{h_1}{k} \sim 2\varphi_{h_1} e^{-\frac{h_1}{k}},$$

и с помощью уравнений (5) и (4) для малых φ_h

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= 2e^{-\frac{h}{k}} \varphi_h, \\ P &= \frac{D}{2\pi} e^{-\frac{2h}{k}} \frac{\varphi_h^2}{k^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

а для больших φ_h

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{8RT}{F} e^{-\frac{h}{k}}, \\ P &= \frac{8 \left(\frac{RT}{F} \right)^2}{\pi k^2} e^{-\frac{2h}{k}}. \end{aligned} \quad (6a)$$

Уравнение (6) при $h \gg k$ тождественно с уравнением, данным Дерягиным. Из уравнения (6a) следует, что в рамках теории диффузного слоя при увеличении φ_h величина P не возрастает бесконечно, а стремится к некоторому пределу, который получился бы из уравнения (6) при замене φ_h на $\frac{4RT}{F}$.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
25 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 12, 337, 1938.
2. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов, Журнал физич. химии, 4, 529, 1933; Sow. Phys., 1, 255, 1932; Б. Кабанов, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., 755, 1936; Acta physicochimica, 6, 701, 1937.
3. Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., 1136, 1937.
4. Б. Дерягин и М. Кусаков, loc. cit., стр. 1138.
5. Wagner, Physik. Z., 25, 474, 1924.
6. Б. Дерягин, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., 1157, 1937.