

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и Ю. И. ЯЛАМОВ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ИОНИЗАЦИИ

При диссоциации полимерных молекул в растворе обычного электролита образуются макроионы с зарядом $Q = \alpha z$, где z — степень полимеризации, а α — степень ионизации макромолекул. В теоретических работах, посвященных вычислению распределения потенциала у поверхности макроионов, предполагалось, во-первых, что при $\alpha \lesssim 0,1$ макроионы имеют форму, близкую к сферической, и, во-вторых, допускалось, что заряд макроиона равномерно распределен по поверхности с некоторой средней плотностью⁽¹⁻³⁾. Первое предположение является вполне удовлетворительным, так как заряды, образующиеся на отдельных звеньях макромолекулы при малых α , в среднем удалены друг от друга на расстояния, превышающие диаметр образующегося около них экранирующего двойного слоя. Это утверждение справедливо в широком интервале концентраций внешнего электролита, при которых применима теория растворов Дебая — Хюккеля. При этом взаимодействие между зарядами макроиона очень незначительно вследствие экранизации их электролитом, существенным же становится взаимодействие между зарядами макромолекулярного клубка и окружающим электролитом. Что касается предположения о равномерности поверхностного заряда макроионов, то оно не соответствует действительности и может привести к значительным погрешностям из-за большого расстояния между зарядами. Как в указанных выше работах, так и в данной работе не принимается во внимание взаимодействие между различными макроионами вследствие их малой концентрации в растворе.

В настоящей работе учитывается дискретность распределения заряда на поверхности макроиона. В нашем рассмотрении макромолекулы имеют вид плотноупакованных клубков сферической формы, несущих заряды в своей поверхностной части. Нас интересует начало диссоциации макромолекул, происходящей, в первую очередь, в областях, непосредственно примыкающих к электролиту. Количество зарядов внутри клубка ничтожно мало при слабом набухании макромолекулы. Размер полимерного клубка или макроиона значительно больше средних размеров микроионов обычного электролита. Поэтому с большой степенью точности можно считать, что поверхность раздела полимер — электролит является плоской. Полимерная молекула (левое полупространство) представляет собой диэлектрик с диэлектрической постоянной ϵ_1 , а раствор электролита (правое полупространство) — с диэлектрической постоянной ϵ_2 . Найдем распределение потенциала у поверхности раздела сред. Дискретный заряд, закрепленный на поверхности полимера, предполагается распределенным в виде сетки со средним расстоянием между соседними зарядами $d > 2/\kappa$, где $1/\kappa$ порядка радиуса экранирующего ионного облака, примыкающего со стороны электролита к данному заряду. В этом приближении влияние соседних зарядов на распределение потенциала около данного заряда q будет незначительным. Заряд q является, строго говоря, протяженным, однако при вычислениях мы предположим, что он точечный и расположен не на поверхности раздела, а на некоторой глубине h внутри полимера. Последние предположения введены для удобства вычислений. В конечных формулах h будет устремлено

к нулю, и мы получим результат для случая поверхностного точечного заряда. Начало координат выбирается на поверхности раздела сред в точке, где расположен заряд q . Положительное направление оси z выбирается внутрь раствора. Плоскость xy — поверхность раздела (см. рис. 1).

Распределение потенциала в области I описывается уравнением Пуассона

$$\Delta \Psi = - \frac{4\pi}{\epsilon_1} q \delta(x) \delta(y) \delta(z+h), \quad (1)$$

в области II — уравнением

$$\Delta \Psi = - \frac{4\pi}{\epsilon_2} \sum_{i=1}^s e n_i z_i e^{-z_i e \varphi / T}, \quad (2)$$

T — температура в энергетических единицах.

Число сортов ионов s в растворе на единицу, больше, чем в том же электролите без растворенного в нем полимера. Этот дополнительный сорт ионов образовался в результате диссоциации макромолекул. В нашем рассмотрении величина $z_i e \varphi / T \ll 1$, как и в теории Дебая — Хюккеля, из-за малой величины заряда q . При этом концентрация раствора окружающего электролита предполагается такой, что не нарушается справедливость теории Дебая — Хюккеля. Уравнение (2) линеаризируем, разлагая экспоненту в ряд по степеням

$z_i e \varphi / T$ с учетом первых двух членов разложения. Константой, возникающей в правой части линеаризованного уравнения (2), можно с большой степенью точности пренебречь, так как при очень малых степенях $\alpha \ll 0,1$ количество дополнительных ионов, образовавшихся при диссоциации макромолекул, очень мало по сравнению с количеством микроионов электролита. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\Delta \varphi - \kappa^2 \varphi = 0, \quad (3)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_2 T} \sum_{i=1}^s n_i z_i^2. \quad (4)$$

Таким образом, задача свелась к определению решений уравнений (1) и (3), заданных соответственно в областях $-\infty < z \leq 0$ и $0 \leq z < \infty$ при граничных условиях

$$\Psi|_{z=0} = \varphi|_{z=0}, \quad \epsilon_1 \frac{\partial \Psi}{\partial z} \Big|_{z=0} = \epsilon_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad \varphi|_{z=\infty} = \Psi|_{z=-\infty} = 0. \quad (5)$$

Наибольший интерес представляет решение уравнения (3), дающее распределение потенциала в двойном электрическом слое, примыкающем к поверхности раздела со стороны электролита при $h \rightarrow 0$ (4),

$$\varphi(\rho, z) = 2q \int_{\kappa}^{\infty} J_0(\sqrt{\lambda^2 - \kappa^2} \rho) \frac{e^{-\lambda z} \lambda d\lambda}{\epsilon_1 \sqrt{\lambda^2 - \kappa^2} + \epsilon_2 \lambda}, \quad (6)$$

где J_0 — функция Бесселя, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Неудобство данного решения заключается в том, что оно представлено в виде интеграла, точное значение которого получить невозможно, однако для ряда физически важных случаев его можно вычислить с хорошей степенью точности (4). Вблизи поверхности раздела сред при $z \ll 1/\kappa$ можно

получить с удовлетворительной степенью точности из (6) выражение:

$$\varphi(\rho, z) \approx \frac{2q}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{e^{-\kappa \sqrt{\rho^2 + z^2}}}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}. \quad (7)$$

Приближенный результат оказался сферически симметричным. Он отличается от решения Дебая для точечного заряда наличием в знаменателе некоторой «средней» диэлектрической постоянной

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

С помощью выражения для потенциала (7) можно легко определить электростатическую свободную энергию системы и коэффициенты активности ионов электролита. Обычным методом вычисления получим следующее выражение для свободной электростатической энергии единицы объема системы ^(4, 5):

$$\Phi = - \frac{\sum_i n_i z_i^2 |e|^2}{3\varepsilon_2} \kappa - \frac{n_p v q^2 \kappa}{2\bar{\varepsilon}}, \quad (8)$$

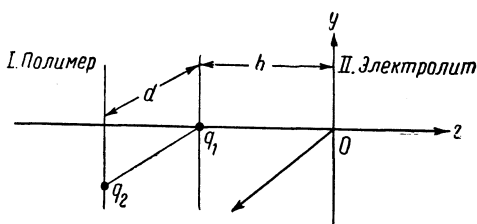


Рис. 2

где n_p — количество макроионов в единице объема, v — количество зарядов на макромолекуле. Первый член справа в (8) — электрическая свободная энергия единицы объема обычного электролита, не содержащего макроионы, вычисленная в приближении Дебая — Хюккеля. Второй член дает добавку, обусловленную наличием vn_p зарядов, закрепленных на макроионах. Для определения коэффициентов активности ионов данного сорта k пользуемся стандартным соотношением

$$\ln \gamma_k = \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial n_k}, \quad (9)$$

что дает после подстановки Φ из (8) и учета зависимости κ от n_k из (4)

$$\ln \gamma_k = - \frac{z_k^2 |e|^2 \kappa}{2\varepsilon_2 T} - \frac{n_p v q^2 \kappa z_k^2}{4\bar{\varepsilon} T \sum_{i=1}^s n_i z_i^2}. \quad (10)$$

Полученная формула сравнивалась с экспериментом в работе авторов ⁽⁴⁾. Если расстояние между зарядами на поверхности макроионов $d \leq 2/\kappa$, то возникающие силы отталкивания должны изменять их форму ⁽⁶⁾. Нетрудно оценить эти силы. Для этого необходимо определить свободную энергию системы с учетом взаимодействия между соседними зарядами на поверхности. Рассмотрим два заряда q_1 и q_2 у поверхности, расстояние между которыми d (см. рис. 2).

Распределение потенциала в области I описывается уравнением

$$\Delta \Psi = - \frac{4\pi}{\varepsilon_1} [q_1 \delta(x) \delta(y) \delta(z+h) + q_2 \delta(x-d) \delta(y) \delta(z+h)]. \quad (11)$$

В области II потенциал $\varphi(x, y, z)$ удовлетворяет уравнению (2). Уравнение (11) линейно. Решение его есть суперпозиция двух решений, соответствующих первому и второму членам в правой части (11). Если $q_1 = q_2 = q$, то эти решения отличаются только тем, что во втором вместо x стоит $x-d$. Запишем получающееся при этом φ с точностью, с которой вычислялось φ

из (7), при $h = 0$:

$$\varphi(x, y, z) = \frac{2q}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left(\frac{e^{-\kappa \sqrt{\rho^2 + z^2}}}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} + \frac{e^{-\kappa \sqrt{\rho'^2 + z^2}}}{\sqrt{\rho'^2 + z^2}} \right), \quad (12)$$

где $\rho' = \sqrt{(x-d)^2 + y^2 + z^2}$.

Сила взаимодействия между ионными облаками, окружающими заряды, легко определяется по известному правилу

$$p = - \frac{\partial}{\partial d} (\Phi_d - \Phi_\infty), \quad (13)$$

где Φ_d — электрическая свободная энергия системы из двух зарядов и примыкающих ионных облаков при расстоянии между ними, равном d ; Φ_∞ соответствует $d = \infty$ и не зависит от d . Поэтому

$$p = \frac{\partial \Phi_d}{\partial d}. \quad (14)$$

Величина Φ_d состоит из двух частей: а) изменение свободной энергии системы при изменении поверхностных зарядов от нуля до конечного значения; б) свободная энергия первоначального раствора электролита при нулевом заряде на макромолекуле. Вторая часть от d не зависит, поэтому ⁽⁴⁾

$$p = - \frac{\partial}{\partial d} \left(2 \int_0^q \Psi_0 dq \right), \quad (15)$$

где функция Ψ_0 — значение потенциала в точке расположения данного заряда без учета его собственного потенциала:

$$\Psi_0 = \Psi_\alpha + \frac{2q}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{e^{-\kappa d}}{d}. \quad (16)$$

Потенциал Ψ_α от d не зависит, так как это потенциал, обусловленный ионной атмосферой данного заряда. Подставив (16) в (15) и произведя преобразования, получим

$$p = \frac{2q^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (1 + \kappa d) \frac{e^{-\kappa d}}{d}. \quad (17)$$

Уже при $\kappa d \sim 1$ величина p мало отличается от силы взаимодействия между двумя точечными зарядами в отсутствие электролита. Это указывает на то, что с повышением степени ионизации макромолекулы силы расталкивания между звеньями, обусловленные электростатическим взаимодействием, могут играть существенную роль в определении конфигурации моновеньев.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
14 X 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. Kimball, M. Cutler, H. Samelson, J. Phys. Chem., **56**, № 1, 57 (1952). ² J. Kagawa, M. Nagasawa, J. Polym. Sci., **16**, 299 (1955). ³ J. J. Hermans, J. Th. Overbeek, Rec. Trav. Chim., **67**, 761 (1948). ⁴ В. Г. Левич, Ю. И. Яламов, ЖФХ (в печати). ⁵ Y. Ykeda, J. Phys. Soc. Japan, **8**, 49 (1953). ⁶ S. Lifson, A. Katchalsky, J. Polym. Sci., **13**, 43 (1954).