

53  
Ф-50

80 2/3 w 2

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

**ФИЗИКА  
КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ**

**Сборник научных трудов**

**Киев КГПИ 1980**

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Сборник научных трудов, 1980 г.

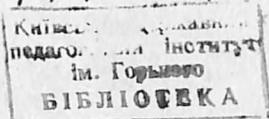
В статьях сборника подаются результаты экспериментальных исследований структуры электрических, оптических, механических свойств полупроводников, ферритов, металлов.

Часть работ посвящена вопросам теплофизических и других физических свойств ненаполненных и наполненных полимеров.

Сборник рассчитан на студентов физико-математических факультетов, аспирантов физических специальностей, научных и инженерно-технических работников.

Редакционная коллегия: доктор технических наук Дуценко В.П. /ответственный редактор/, кандидат физико-математических наук Тычина И.И., кандидат физико-математических наук Киричок П.П., доктор физико-математических наук Мирошниченко Ф.Д., кандидат физико-математических наук Барановский В.М. /ответственный секретарь/.

444 844



К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ  
И СТРУКТУРНО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Нами проведены систематические и всесторонние исследования влияния структурно-геометрических характеристик дисперсной системы на электроосмотический массоперенос. Количественной мерой переноса служил коэффициент электроосмоса  $K_{\Sigma}$ , являющийся основной характеристикой ТДС в кинетическом отношении. Результаты проведенных исследований изложены в работе [3]. В данной статье принята попытка провести подробное их обсуждение на основании проведенных дальнейших исследований.

В ходе выполненных опытов было установлено, что величина  $K_{\Sigma}$  в области узких пор возрастает с увеличением их среднего размера до определенного значения, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении размера пор. Однако уменьшение  $K_{\Sigma}$  с ростом размера пор ТДС противоречит выводам классической теории электроосмоса, согласно которой удельный электроосмотический расход находится в прямой квадратичной зависимости от радиуса капилляра при постоянстве всех остальных величин, входящих в указанную зависимость.

Вычисленный нами по электроосмотическому расходу электрокинетический или  $\xi$  - потенциал для всех исследуемых образцов и концентраций равновесного раствора также оказался зависимым от структурных параметров дисперсной системы, в качестве которой использовались плотно сформированные порошковые диаграммы из различных фракций кварцевого песка.

Уменьшение  $\xi$  - потенциала, вычисленного подобным образом,

с увеличением радиуса капилляра отмечается в литературе [4]. Объясняется такая зависимость в одном случае гетеропористостью строения исследуемой системы [4], в другом - влиянием на результаты измерений гидродинамического сопротивления, возникающего при движении жидкости в отсчетном капилляре [5].

В наших исследованиях отмеченное влияние обоих факторов соответствующим образом учитывалось. Измерения  $K_{\Sigma}$  проводились при условии полного участия всего эффективного сечения пористой диафрагмы в электроосмотическом переносе, а величина погрешности, вносимая гидродинамическим сопротивлением отсчетного капилляра, оказалась совсем незначительной. Следовательно, обусловленность характера полученной нами зависимости  $\xi$  - потенциала от размера пор причинами методического характера исключается. Кроме того, теоретические формулы для  $K_{\Sigma}$  и  $\xi$  - потенциала не содержат в явной форме указаний на упомянутую выше зависимость.

Наблюдаемую зависимость  $K_{\Sigma}$  и вычисленного по электроосмотическому расходу  $\xi$  - потенциала от среднего размера пор ТДС можно объяснить, исходя из концепции о возникновении в наполненном электролитом капилляре при наложении электрического поля токов двух типов [6]. В центральной части пор диссоциированные ионы раствора обоих знаков, двигаясь к соответствующим электродам, создают ток проводимости или объемный ток. Ионы двойного слоя, существующего на границе раздела фаз, двигаясь направленно в одну сторону, обуславливают электроосмотический или поверхностный ток.

Объемный и поверхностный токи существуют параллельно и одновременно, представляя в сумме общий ток, протекающий через ТДС и фиксируемый измерительными приборами. Однако, современные взгляды на механизм электроосмоса приводят к убеждению, что электроосмотический массоперенос обусловлен лишь величиной поверхностного тока.

Учитывая, что плотность заряда двойного электрического слоя для данной границы раздела фаз должна оставаться постоянной, увеличение среднего размера пор должно вести к изменению соотношения между величинами поверхностного и объемного токов в пользу последнего. Поскольку расчет  $K_p$  ведется по отношению к общему току, то уменьшение электроосмотического расхода с увеличением размера пор, надо полагать, связано с сокращением доли поверхностного тока, ответственного за электроосмотический массоперенос, в общем токе. В этом плане находит естественное истолкование и зависимость вычисленного нами по электроосмотическому расходу  $\xi$  - потенциала от структурных параметров ТДС.

С целью проверки изложенных суждений нами определялся экспериментальным путем электроосмотический массоперенос, отнесенный к величине поверхностного тока. Эта величина, названная истинным электроосмотическим переносом, определялась из следующего соотношения [7] :

$$P_i = \frac{Q \cdot \mathcal{K}_n}{J \cdot \tau \cdot \mathcal{K}_s}, \frac{м^3}{Кл} \quad (1)$$

где:  $Q$  - единичный объем жидкости, перенесенной при электросмосе,  $м^3$ ,  $\mathcal{K}_n$  - удельная электропроводность внутрипорового раствора  $Ом^{-1} м^{-1}$ ;

$\mathcal{K}_s$  - поверхностная проводимость,  $ом^{-1} м^{-1}$ ;

$J$  - общий ток, протекающий через исследуемый образец, А;

$\tau$  - время переноса единичного объема жидкости, С.

Учитывая, что:  $\mathcal{K}_n = \mathcal{K}_v + \mathcal{K}_s$

уравнение (1) можно записать:

$$P_i = \frac{Q}{J \cdot \tau} \left( 1 + \frac{\mathcal{K}_v}{\mathcal{K}_s} \right) \quad (2)$$

где  $\mathcal{K}_v$  - удельная электропроводимость раствора в свободном объеме.

Опыты проводились по описанной ранее методике [8] на порошковых диафрагмах из кварцевого пеока с различным размером пор при различных концентрациях равновесного раствора. Полученные результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют об отсутствии зависимости  $R_i$  от размера пор, за исключением области наиболее узких пор.

Характер полученной зависимости можно объяснить следующим образом. Установлено, что величина  $\mathcal{K}_n$  для данной концентрации электролита уменьшается с увеличением размера пор. Замечено также уменьшение  $\mathcal{K}_s$  в более широких порах. Наблюдаемое уменьшение  $\mathcal{K}_n$  с увеличением размера пор вызвано изменением соотношения  $\mathcal{K}_n/\mathcal{K}_s$  в сторону больших значений, что обусловлено изменением структурно-геометрических характеристик ТДС. Учитывая, что эффективные сечения для всех исследованных диафрагм оказались почти одинаковые, то при переходе от одной фракции кварцевого песка к другой должна изменяться величина удельной кинетической поверхности раздела фаз ТДС, вследствие изменения среднего размера пор и степени дисперсности порошка.

Как известно, величина  $\mathcal{K}_s$  находится в прямой зависимости от удельной кинетической поверхности. При увеличении размера пор последняя уменьшается, что ведет к уменьшению общей поверхностной проводимости диафрагмы. При этом величина объемной проводимости возрастает за счет увеличения объема раствора.

Таким образом, при происходящем изменении соотношения  $\frac{\mathcal{K}_n}{\mathcal{K}_s}$  доля поверхностной проводимости, обуславливающей электроосмотический ток, в суммарной проводимости внутрипорового раствора сокращается, что, естественно, ведет к уменьшению электроосмотического расхода, отнесенного к общему току. Это уменьшение компенсируется в уравнении (2) возрастанием соотношения и тем самым обеспечивается получение независимости  $R_i$  от

структурных параметров.

Наблюдаемое уменьшение  $R_i$  в области малых пор, очевидно, связано с возможным снижением значений  $\xi$  - потенциала в тонких капиллярах, обусловленным изменением в таковых вязкости и диэлектрической проницаемости внутрипорового раствора [9]. Учитывая четочный характер поровых каналов, можно предположить, что на снижение  $R_i$  в данном случае оказывает влияние эффект перекрытия диффузионных ионных слоев в местах сужения пор [10].

Проведенные исследования показали, что вычисления  $\xi$  - потенциала по электроосмотическому расходу, отнесенному к величине общего тока, делают его зависимым от структурных параметров ТДС и тем самым лишают эту важную электрокинетическую характеристику ТДС смысла однозначности. Для того, чтобы  $\xi$  - потенциал был однозначной характеристикой двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз, следует при его определении пользоваться электроосмотическим расходом, отнесенным к величине только поверхностного или электроосмотического тока.

#### Л и т е р а т у р а

1. Курденков Л.И. - Основания и фундаменты, 22, 1959.
2. Ларионов А.К., Алексеев В.М., - Сб.: "Научные труды Воронежского инженерно-строительного института". № 9, III, 1962.
3. Дущенко В.П., Иваницкий Б.Г., Горбачук И.Т., Смола В.Н., - ИЖ, 24, 5, 864, 1973.
4. Григоров О.Н. и Лейбович М.Г., - Колл.ж., 12, 175, 1950.
5. Бондаренко В.С., - Электрохимия, I, 11, 1381, 1965.
6. *Shaad W. Ann. geophys.*, 10, N 1-2, 1957.
7. Алексеев О.Л., Поляков В.Е., - Колл. ж. 31, 2, 1969.
8. Дущенко В.П. и др., - Сб.: "Теплофизика и теплотехника", 19, К., "Наукова думка", 1971.
9. Григоров О.Н., Фридрихсберг Д.А., - Вестник ЛГУ, I, 100, 1970.
10. Чураев Н.В., Дерягин Б.В., - ДАН СССР, 169, 396, 1966.