

01;03

Увеличение гидравлического давления в областях гидрофильного капилляра, заполненного двумя флюидами, вызванное неоднородностью внешнего электрического поля

© Д.В. Тихомолов, О.Н. Сляднева

Санкт-Петербургский государственный университет,
199124 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 октября 1996 г. В окончательной редакции 6 мая 1997 г.)

Исследовано явление увеличения под действием внешнего постоянного электрического поля толщины водной пленки, находящейся у внутренней поверхности гидрофильного капилляра, заполненного двумя флюидами. Предложена гипотеза сущности явления и соответствующая ей формула количественного расчета изменений толщин в зависимости от ряда параметров рабочей системы, в том числе напряженности внешнего поля. Приведены экспериментальные результаты. Показано, что результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются между собой. Проведена оценка ориентации стационарных диполей молекул, составляющих сильнополярные жидкости, в электрическом поле.

Данная работа посвящена изучению явления, установленного экспериментально и заключающегося в феномене увеличения толщины пленки полярного электролита (воды), находящейся между неполярным флюидом (газом или жидкостью, не имеет значения) и твердой поверхностью, происходящего в исследуемых нами системах частного сложного геометрического строения (подробно описаны далее) под действием постоянного или низкочастотного (гарантировано до 50 Hz) внешнего электрического поля. По нашему мнению, конкретное геометрическое строение описанной далее системы (измерительной ячейки) в принципиальном, качественном, плане не столь существенно и привлечено нами, во-первых, для возможности осуществления конкретного количественного расчета физических постоянных из полученных результатов и, во-вторых, поскольку именно с этой ячейки мы проводили эксперименты. Таким образом, выводы работы могут быть применены к системам иного геометрического строения, например к классическим прямым эмульсиям. Совокупность результатов, которыми мы располагаем к настоящему времени, характеризующая разные стороны явления (оптические, электрические и др.), привела нас к предположению, состоящему в том, что это феноменологическое макрофизическое свойство данной системы объясняется особенностью молекулярного строения воды как частного случая жидкости, состоящей из сильнополярных молекул.

В [1–3] одним из авторов данной работы представлены результаты экспериментального исследования электропроводности по постоянному току модельной прямой эмульсии в гидрофильном цилиндрическом капилляре. Система состояла из кварцевого стеклянного капилляра, заполненного проводящим ток водным раствором электролита (“дисперсионная среда”) и содержащего во внутренней части неполярный флюид (газ или жидкость — “дисперсионная фаза”) в виде столбика, расположенного вдоль оси капилляра. Длина столбика (l_c) была больше

диаметра капилляра ($2r_k$), но не более чем в десять раз. При заполнении капилляра флюидами и вследствие природной гидрофильности стекла между боковой поверхностью столбика и внутренней поверхностью капилляра оставалась тонкая пленка воды (“пленка”), толщина ее в равновесном состоянии (r_f) составляла 10–100 μm .

Из экспериментов следовало, что при воздействии на капилляр внешним постоянным электрическим полем (ВЭП), характеризующимся средней напряженностью вдоль оси капилляра $E_k = U_k/l_k = 0.1\text{--}4\text{ V/cm}$ (U_k — разность напряжений на концах капилляра, l_k — длина капилляра), толщина пленки увеличивалась на порядок и более. В установившемся под действием ВЭП новом равновесном состоянии пленка, как правило,¹ имела постоянную вдоль оси капилляра толщину, что установлено оптическими наблюдениями; качественно синхронные оптические наблюдения коррелировали с электрическими измерениями [2,4]. Однако здесь укажем, что оптически можно фиксировать изменение размера и формы, но не измерять.

Эти наблюдения легли в основу метода электрокинетического каротажа, апробированного при проведении промыслово-разведочных геофизических работ на месторождениях [5,6], развитие которого к настоящему времени застопорилось, в том числе в связи с отсутствием развитых параметрических связей.

В 1993 г. вышла работа одного из авторов [7], где в качестве гипотезы было выдвинуто предположение о причинах увеличения толщин пленок под действием внешнего поля. Однако полученный за прошедшее время большой объем экспериментальных данных при широком варьировании возможными переменными обусловил

¹ Локальная лабильность флюидов иногда при высоких значениях E или длительном воздействии ВЭП приводила к развитию линзовидных прослоек воды, граничащих с пленкой, что фиксировалось оптически, и к завышению расчетной средней толщины пленки на начальных стадиях образования. При обнаружении развития такого “димпла” эксперимент прекращали.

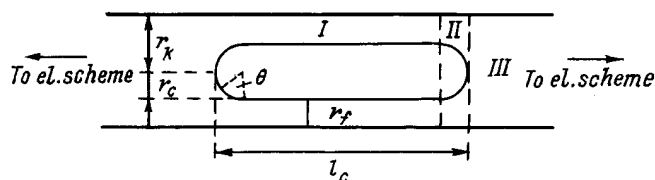


Рис. 1. Схема модели системы — капилляра (на самом деле $r_k \gg r_f$).

целесообразность развития выдвинутого предположения и проведения теоретического анализа более строго. В основу теоретического решения задачи закладывается модельная рабочая система, практически принимаемая во всех научных работах, посвященных моделированию поведения капиллярно-пористых тел, заполненных двумя флюидами [8–13]. Данная модельная система представлена (рис. 1) состоящей из гидрофильного цилиндрического капилляра с постоянным круговым сечением (радиус r_k). В центральной части капилляра помещен столбик неполярного флюида, имеющий форму цилиндра (радиус — r_c), ограниченный в торцевых частях полусферами того же радиуса, что и в цилиндрической части столбика.² Остальное внутреннее пространство капилляра заполнено водным раствором электролита, который между внешней цилиндрической поверхностью столбика и внутренней поверхностью капилляра образует тонкую прослойку электролита (смачивающей жидкости); толщина последней $r_f = r_k - r_c$.

В отсутствие внешних силовых полей (в том числе ВЭП) равновесная величина r_f определяется балансом сил: капиллярного давления со стороны цилиндрической части столбика и всех возможных составляющих расклинивающего давления, существующих в пленке [14].

При присоединении концов капилляра (в котором предварительно установлено указанное равновесие) в электрическую цепь, в области, занятой только водным раствором (III на рис. 1), и в водной пленке, граничащей с цилиндрической поверхностью столбика (I на рис. 1), напряженности E внешнего электрического поля постоянны в осевом направлении, иначе говоря, как в (I), так и в III поле является однородным. Вода в этих областях поляризуется в ВЭП и как всякое сильнополярное вещество главным образом благодаря ори-

² Строго теоретически единственный дискуссионный участок пленки в равновесном состоянии в отсутствие электрического поля находится на границе "сшивки" полусферы и цилиндра. Высказываются диаметрально противоположные представления, но все они базируются на логике авторов без строгого доказательства. Однако при том порядке значений толщин, которые получаются в эксперименте, и длины обсуждаемого участка его сопротивление не может вносить существенного вклада в сопротивление капилляра в целом. Практически строение пленки может исходно отличаться от модельной в силу того, что в ней из-за длительности прихода в равновесие и образования димплов изменения электропроводности во времени почти не наблюдается, а равновесия в действительности нет. Кроме того, для длинных тонких столбиков флюидов весьма характерно развитие разного рода изменений, обусловленных флуктуационными эффектами.

ентационной составляющей³ — ориентации во внешнем поле постоянных диполей полярных молекул воды [16]. На разные по знаку и одинаковые по величине полюса диполя H_2O ⁴ здесь действуют одинаковые по модулю, но противоположные по направлению электрические силы.

Иной оказывается ситуация с диполями воды в области, занимаемой электролитом, находящейся между поверхностью полусфер и внутренней поверхностью капилляра (II на рис. 1). В этой области также происходит ориентация диполей, однако здесь силовые линии электрического поля искривлены (т. е. поле не является однородным) и соответственно электрические силы, действующие на полюса диполя, взаимно не компенсируются. Допустим, в системе нет других воздействий на диполь. Тогда в соответствии с представлениями классической механики молекула приобретает момент движения в направлении возрастания напряженности ВЭП. При этом в силу симметрии силовых полей движение диполей с обеих сторон столбика направлено из области III в I, создавая в области I повышенное гидравлическое давление, действующее на цилиндрическую поверхность неполярного флюида, и вызывая ее сдвиг в направлении, нормальном к оси капилляра. Движение прекращается, если во время действия ВЭП в рабочей системе возникает противодействие. В силу неразрывности фазы воды и ограниченности объема столбика указанное движение молекул в сумме по всем диполям области II должно привести к увеличению толщины пленки воды и соответственно к уменьшению радиуса столбика. Последнее означает рост капиллярного давления, имеющего направление из I в III [15].

Приступая к теоретическому выводу силы, обуславливающей движение диполей, прежде всего приведем ряд простых построений (рис. 1), базирующихся пока на общепринятом в классической физике описании интенсивных параметров молекулярных сред через среднестатистическую величину, неизменную в бесконечно малой единице объема среды.

В качестве координаты, по направлению которой оцениваются изменения параметров в рассматриваемом процессе, используется "направление обтекания полусферы"

$$x = r_c \sin \theta = (r_k - r_f) \sin \theta. \quad (1)$$

В соответствии со сказанным связь x -составляющей напряженности поля ВЭП с геометрическими параметрами области II записывается в виде

$$E_x = \frac{d(IR)}{dx} = I \frac{1}{\chi \pi (a^2 + x^2)}, \quad (2)$$

³ Не затрагивая пока дискуссионный вопрос меры ориентации, отметим, что в этом утверждении взгляды большинства известных нам авторов сходятся. Например, в соответствии с представлением Кирквуда доля ориентационной составляющей поляризации воды составляет 0.85. Остальные авторы дают еще большую долю [15].

⁴ Молекула воды далее рассматривается нами как целостная физическая система, обладающая определенными, известными из других данных электрическими и геометрическими свойствами.

где I — сила тока; как поток зарядов при отсутствии концентрационной (зарядовой) поляризации⁵ не зависит от места в водном растворе, т.е. не является функцией x ; R — электрическое сопротивление; χ — удельная электропроводность раствора; $\pi a^2 = \pi (r_k^2 - r_c^2)$ — поперечное сечение кольца пленки в области I .

В предложенной физической картине утолщения пленки нас интересует не напряженность поля, а ее приращение dE

$$dE = \frac{I}{\chi\pi} d \left(\frac{1}{a^2 + x^2} \right). \quad (3)$$

Перейдем к описанию среды с учетом ее молекулярного строения. Для этого произвольно в II выделим полую область. Размер этой полости определим радиусом сферы, объем которой равен среднестатистическому объему среды, приходящемуся на долю каждой молекулы с учетом существующих представлений о структурированности конкретных жидкостей (здесь — вода). В центре сферы поместим диполь молекулы воды, характеризуемый расстоянием между полюсами диполя d_{dip} и зарядом e_{dip} . В связи с тем, что в решаемых здесь системах силовые характеристики внешнего электрического поля, действующего на молекулу, определяются главным образом омическими потерями среды (а не диэлектрическими, как у Онзагера [16]), поместим выделенную полость в непрерывную среду, характеризующуюся удельной электропроводностью раствора χ .

Известно, что во внешнем постоянном электрическом поле электрический вектор диполя молекулы полярного вещества (воды) стремится ориентироваться в направлении, тангенциальном направлению вектора внешнего электрического поля. Допустим, что в силу энтропийного фактора направления векторов диполя и внешнего поля совпадают и образуют между собой некоторый угол γ . Очевидно, что эффективность действия внешнего поля на диполь молекулы определяется в геометрическом смысле количественно средним значением проекции постоянного дипольного момента молекулы на направление внешнего поля, т.е. в соответствии с соотношением $E_{\text{ef}} = E \cos \gamma$. В статистическом смысле эффективность действия внешнего поля на диполь пропорциональна корреляции (w) разворота момента диполя в направлении внешнего поля [16]. Таким образом, можно записать

$$w = \cos \gamma. \quad (4)$$

Электрическая сила (df_1), действующая в области II на диполи в объеме водного кольца, имеющего толщину, равную характеристическому размеру полости молекулы воды $d_{\text{H}_2\text{O}}$

$$df_1 = e_{\text{dip}} \frac{\rho_M N_A}{M} \pi (a^2 + x^2) \times d_{\text{H}_2\text{O}} \frac{I}{\chi\pi} d \left(\frac{1}{a^2 + x^2} \right) \frac{d_{\text{dip}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \cos \gamma, \quad (5)$$

⁵ При реализующихся в экспериментах толщинах концентрационная поляризация не должна возникать [17].

где $e_{\text{dip}} \rho_M N_A / M$ — среднестатистическая плотность для одного из полюсов диполя в единице объема воды; e_{dip} — заряд полюса диполя H_2O (с точностью до знака — заряд электрона); ρ_M — массовая плотность H_2O ; M — молекулярная масса H_2O ; $\pi (a^2 + x^2) d_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем указанного кольца;

$$\frac{I}{\chi\pi} d \left(\frac{1}{a^2 + x^2} \right)$$

— разность напряженностей на поверхностях, ограничивающих указанное кольцо, d_{dip} — расстояние между полюсами диполя в молекуле H_2O (далее величина d_{dip} принята равной $0.43 \cdot 10^{-10}$ м согласно [18]); с помощью последнего члена $d_{\text{dip}}/d_{\text{H}_2\text{O}}$ учитывается, что плотность распределения диполей в кольце среднестатистически меньше, чем H_2O (расстояние между полюсами диполя меньше, чем размер молекулы воды и тем более размер полости).

Электрическая сила, действующая на все диполи в каждой области II

$$\begin{aligned} F_{\text{el}} &= \int_{a^2}^{r_k^2} \left[\frac{I}{\chi} d_{\text{dip}} e_{\text{dip}} \frac{\rho_M N_A}{M} \right] (a^2 + x^2) d \left(\frac{1}{a^2 + x^2} \right) \cos \gamma \\ &= \frac{I}{\chi} d_{\text{dip}} e_{\text{dip}} \frac{\rho_M N_A}{M} \ln \frac{r_k^2}{r_k^2 - r_f^2} w \\ &= \frac{I}{\chi} d_{\text{dip}} e_{\text{dip}} \frac{\rho_M N_A}{M} \ln \frac{r_k^2}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2} w. \end{aligned} \quad (6)$$

Сила, определяемая развитием капиллярного давления в случае цилиндрической поверхности,

$$F_k = \left(\frac{\sigma}{r_c} \right) \pi (r_k^2 - r_c^2) = \frac{\sigma}{r_k - r_f} \pi [r_k^2 - (r_k - r_f)^2], \quad (7)$$

где σ — пограничное натяжение границы двух флюидов.

Таким образом, исходя из базовых представлений о действующих в системе силах, обуславливающих равновесную толщину пленки в капилляре, включенном в цепь ВЭП, получаем

$$\begin{aligned} w \frac{e_{\text{dip}} \rho_M N_A I d_{\text{dip}}}{M \chi} \ln \frac{r_k^2}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2} \\ = \frac{\sigma \pi}{r_k - r_f} \left\{ r_k^2 - (r_k - r_f)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Однако поскольку находящийся в формуле параметр электрического поля — сила тока зависит от конкретного строения проводящего канала, то некорректно подставлять в теоретическую формулу ту силу тока, которую фиксируют в эксперименте.⁶ Параметры электрического поля следует представить так, чтобы в явном виде

⁶ Исключение I из производных по x при выводе не противоречит данному положению: при разной структуре значения силы тока различны, но в любом случае для любой структуры, какой бы не была I , она постоянна по всему проводящему каналу.

было выделено геометрическое строение проводящего ток канала водного раствора. Это требование легко осуществить, представив силу тока как результат деления разности напряжений на концах всего капилляра ($U_k = \text{const}$ на сопротивление также всего капилляра ($R_k = f(r_k)$). При принятой модели системы сопротивление капилляра складывается из сопротивлений трех последовательно расположенных частей: часть вне столбика (в сумме с обеих сторон), та часть, где расположены оба мениска (также в сумме), и часть, где волновая пленка ограничена цилиндрической частью поверхности столбика. Соответствующая формула уже была приведена ранее [7]

$$R_k = \frac{2}{\chi\pi\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} \arctg \frac{(r_k - r_f)}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} + \frac{l_c - 2(r_k - r_f)}{\chi\pi[r_k^2 - (r_k - r_f)^2]} + \frac{l_k - l_c}{\chi\pi r_k^2}. \quad (9)$$

Первое слагаемое справа отражает сопротивление в области менисков, второе — водного кольца в цилиндрической части столбика, третье — вне столбика; l_c — длина столбика, включая мениски; l_k — длина капилляра; χ — удельная электропроводность раствора. Подставляя в формулу (8) вместо I напряжение U_k как независимое от строения проводящего канала в явном виде и R_k в виде записи правой части формулы (9), получаем конечный вид формулы, выведенной в соответствии с предлагаемыми физическими представлениями о причине увеличения толщины пленки и механизме, отражающий равновесное состояние пленки под током

$$U_k w \frac{e_{\text{dip}} \rho_M N_A d_{\text{dip}}}{M[r_k^2 - (r_k - r_f)^2]} \ln \frac{r_k^2}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2} \times \left\{ \frac{2}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} \arctg \frac{r_k - r_f}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} + \frac{l_c - 2(r_k - r_f)}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2} + \frac{l_k - l_c}{r_k^2} \right\} = \frac{\sigma}{r_k - r_f}. \quad (10)$$

Заканчивая теоретическое рассмотрение, обратим внимание на то, что в последней формуле содержится две переменных, значения которых априори неизвестны. Одна из них — собственно искомая r_f , вторая — w . Невозможность подстановки в формулу определенного значения w обусловлена крайней дискуссионностью вопроса о мере ориентации молекулы H_2O в воде (жидкости) при воздействии на последнюю постоянным электрическим полем.

Ответ о величине w может быть в принципе получен при привлечении к сопоставлению расчетов r_f , полученных независимым методом, не связанным с предлагаемой концепцией. Это может быть сделано на основе формулы, представляющей собой запись закона Ома для

сопротивления капилляра в целом (R_k) через сопротивление отдельных частей сложного по своему строению проводящего ток канала. Численные значения R_k могут быть получены из экспериментов по измерению вольт-амперных кривых ($R_k = U_k/I$).

В настоящей работе в расчет по формуле закона Ома заложена та же модельная система, что и при теоретическом выводе. Очевидно, что соответствующая формула расчета — формула (9). Чтобы подчеркнуть, что рассчитываемое в данном варианте значение r_f не связано с теоретической гипотезой, а отражает феномен утолщения как таковой, мы далее снабжаем соответствующее значение r_f верхним индексом e' — $r_f^{e'}$ ("полученное значение соответствует эксперименту"). Так же как рассчитываемое по теории, "экспериментальное значение" может содержать погрешность из-за несоответствия реального и модельного строения, но этот факт не связан с физическими постулатами о механизме процесса утолщения пленки под током.

Определение w может быть осуществлено двумя путями (отметим, что, согласно контрольным расчетам, относящимся к отдельным случаям, значения очень близки). Первый — найденное из измерения сопротивления значение r_f^e подставляется в формулу (10). В этом случае единственной неизвестной оказывается w . Второй способ, который мы используем далее, состоит в следующем. Сначала принимается, что $w = 1$, т.е. что оси всех диполей ориентированы строго по направлению напряженности ВЭП. Соответствующее рассчитываемое значение толщины далее обозначаем r_f^t . Соответствующий частный вид формулы (10)

$$U_k \frac{e_{\text{dip}} \rho_M N_A d_{\text{dip}}}{M[r_k^2 - (r_k - r_f^t)^2]} \ln \frac{r_k^2}{r_k^2 - (r_k - r_f^t)^2} \times \left\{ \frac{2}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f^t)^2}} \arctg \frac{r_k - r_f^t}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f^t)^2}} + \frac{l_c - 2(r_k - r_f^t)}{r_k^2 - (r_k - r_f^t)^2} + \frac{l_k - l_c}{r_k^2} \right\} = \frac{\sigma}{r_k - r_f^t}. \quad (11)$$

Используя формулу (11), находим соответствующее значение r_f^t . Величина w , очевидно, определяется выражением

$$w = \frac{r_f^e}{r_f^t}. \quad (12)$$

Для иллюстрации получаемых по формуле (11) значений $r_f^t = f(U_k)$ приведена кривая 1, рассчитанная для системы октан-КСИ с геометрическими характеристиками $r_k = 126 \mu\text{m}$ и $l_c = 1 \cdot 10^3 \mu\text{m}$.⁷

Перейдем к описанию экспериментальной части работы. В эксперименте варьировали радиус капилляра

⁷ Как решение уравнения (11), так и (9) в явном виде относительно r_f^t , r_f^e соответственно вызывает затруднения. Нами был применен численный метод итераций с использованием стандартных прикладных алгоритмов и программ на ЭВМ.

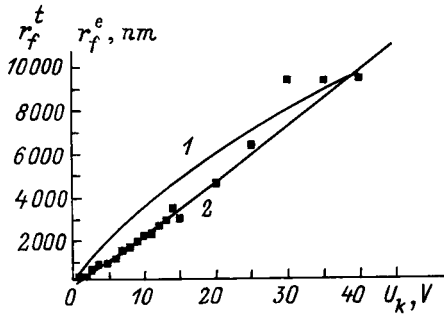


Рис. 2. Зависимости $r_f^t = f(U_k)$ и $r_f^e = f(U_k)$.

(40–170 μm), длину столбика (10–20 r_k), компонентный состав электролита (KCL, NaCl) и природу неполярного флюида (октан, воздух). Длина капилляра во всех опытах была равна 25 см. Концентрация электролита 0.1M ($\chi \sim 1 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). В [10,11] указывалось на длительное установление равновесия системы в отсутствие тока. Так как при наложении ВЭП устанавливается новое равновесие, в принципе не связанное с исходным без тока, в экспериментах мы не ждали равновесия в исходной системе, но все же воздействие ВЭП начинали через 25–30 min после заполнения капилляра флюидами, когда заканчивался период быстрых изменений геометрических параметров пленки. На рис. 2 приведены экспериментальные данные зависимости $r_f^e = f(U_k)$ в виде точек и аппроксимирующей их кривой 2 (коэффициент корреляции 0.95) как иллюстрации в общем характерных кривых, полученных нами в экспериментах. Геометрические характеристики системы, к которой относится кривая 2, полностью тождественны заложенным в модельных расчетах $r_f^t = f(U_k)$ (кривая 1 на рис. 2).⁸ Для выделения достоверных закономерностей изменения параметрических связей, получаемых из эксперимента с использованием формулы (9) и рассчитанных по формуле (11), нами была проведена статистическая обработка полученных экспериментальных данных [19]. Проанализировано 26 полученных в эксперименте вольт-амперных зависимостей по 15–20 точек измерения в каждой. Сопоставление результатов расчетов r_f^t и r_f^e произведено для каждой из зависимостей путем задания геометрических характеристик модельной ячейки при расчете r_f^t , тождественных экспериментально измеренным фактическим в каждом из экспериментов при определении r_f^e . Эти 26 опытов были разделены нами на три выборки, различающиеся между собой по общим признакам природы неполярного флюида и компонентного состава электролита.

Таким образом, выборку 1 составили системы с флюидами октан и раствор KCl, размеры r_k и l_c (μm) для 10 вошедших в выборку экспериментальных систем соответственно: 126 и 1000, 108 и 1000, 68 и 950, 44 и

⁸ Разброс результатов, относящихся к системам данной выборки, весьма мал при U_k больше 3 В, при меньших U_k разброс большой и не закономерный, однако средние значения близки к средним, получаемым при "большом" напряжении.

2600, 126 и 1000, 126 и 1500, 64 и 1250, 114 и 550, 157 и 1250, 143 и 1250.

Выборку 2 составили системы из октана и раствора NaCl, размеры r_k и l_c (μm): 67 и 2350, 59 и 1500, 132 и 2350, 67 и 950, 74 и 1170, 59 и 1660, 59 и 4000, 50 и 1660, 132 и 2320, 46 и 1480.

Выборку 3 составили системы из воздуха и раствора KCl, размеры r_k и l_c (μm): 123 и 1400, 68 и 1800, 150 и 2350, 119 и 1750, 104 и 1600, 117 и 2550.

Расчет показал, что напряженность электрического поля в области менисков (II) составляла по всем выборкам $2-2.7 \cdot 10^3 \text{ V/m}$ при $U_k = 3 \text{ V}$ и $5-6 \cdot 10^3 \text{ V/m}$ при $U_k = 25-40 \text{ V}$. Их данных, в частности, следует, что величина E_M практически не зависела от состава и лишь слабо от U_k . Результаты расчета средних значений по формулам (9)–(11) для всех выборок приведены на рис. 3 и 4.

Отметим наиболее, на наш взгляд, принципиальные выводы, следующие из анализа фактических данных, указанных выше и приведенных на рисунках.

1. Значения w с хорошим приближением не зависят от U_k .
2. Значения w практически не зависят от геометрических характеристик систем.
3. Средние по выборкам значения r_f^e и r_f^t для модели, имеющей геометрические характеристики, равные сред-

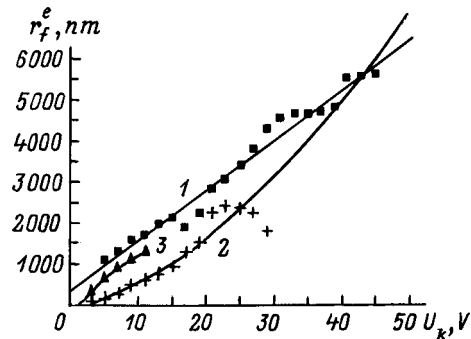


Рис. 3. Зависимости $r_f^e = f(U_k)$. Значки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация: 1 и ■ — система октан-KCl, 2 и + — октан-раствор NaCl, 3 и ▲ — воздух-раствор KCl.

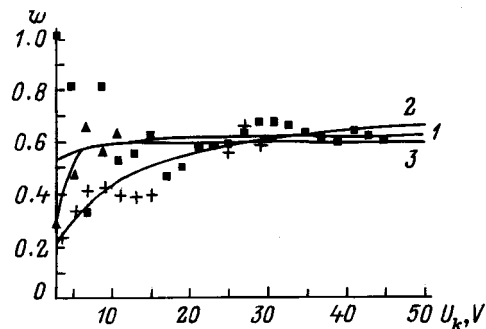


Рис. 4. Зависимости $w = f(U_k)$. Обозначения те же, что и на рис. 3.

ним, и физические параметры, равные используемым в экспериментальной выборке, одного порядка и отличаются по абсолютным величинам не более чем в 2–3 раза.

4. Значения r_f^e всегда меньше соответствующих им r_f^r , что говорит о том, что погрешность в оценке r_f с помощью r_f^e является систематической, различие практически не зависит от природы неполярного флюида и очень слабо зависит от компонентного состава электролита исследованных систем. Отношение r_f^e к r_f^r (т.е. w или $\cos \gamma$) в первом приближении является постоянной величиной, оцениваемой значением в пределах 0.3–0.6.

Очевидно, что при данном физическом построении модели указанная систематическая погрешность может быть объяснена неучетом ряда вероятных эффектов, например, связанных с движением (в том числе с течением), проявлением сил вязкого трения и недоучетом конкретных деталей геометрического строения проводящего канала с определенными значениями электрического сопротивления системы. Однако, основываясь на логике модельного решения, полученном в экспериментах, практическом опыте и аналогии вопроса о сходимости данных, возникшего при анализе существующего в литературе материала по проблеме поляризации дипольных диэлектрических жидкостей, мы предположили, что наиболее вероятной причиной, определяющей фактическое наблюдаемое нами расхождение численных данных между r_f^e и r_f^r , является влияние энтропийного фактора на ориентацию дипольных молекул. Поскольку сравнительный анализ наиболее известных теорий интересует нас лишь в аспекте полученных результатов, то остановимся подробнее на некоторых вопросах соотношения полученных данных классическим канонам теорий поляризации дипольных диэлектриков. Полученные в этой работе величины $w = \cos \gamma = 0.4–0.6$ при напряженности ВЭП = 3000–5000 V/m интерпретируются нами по физическому смыслу как среднее значение проекции постоянного дипольного момента молекулы воды на направление вектора напряженности ВЭП. Полученные значения w хорошо совпадают с данными Кирквуда, полученными им при расчете диэлектрической постоянной воды на основании анализа его модели. Рассчитанный в этой работе ориентационный параметр $\cos \gamma$ он оценивает величиной 0.4–0.5 и интерпретирует по геометрическому смыслу как проекцию. Вместе с тем надо отметить, что полученные нами значения w значительно хуже вписываются в теоретические представления Дебая–Онзагера. С практической точки зрения последний итог представляется нам закономерным. В частности, известно [16], что применение теорий Дебая, Онзагера и созданных на их основе комбинаций к жидкостям, состоящим из полярных молекул, дает существенно худшие результаты расчета основных электрических параметров (например, значений диэлектрической проницаемости). В связи с тем что взгляды Дебая эволюционировали, строго говоря, любая модель Дебая хуже, чем модель Кирквуда, соответствует полученному результату. Объективности ради отметим, что в теории

Дебая физический смысл энтропийного фактора прозрачен и определен — молекулярно-тепловое движение молекул. В теории Кирквуда этот фактор абстрактен и заложен в теорию независимо от природы сил, его определяющих. Тем не менее обе теории содержат признаки полуэмпирических. Как локальное поле в теориях Онзагера–Дебая, так и высота потенциального барьера в теории Кирквуда могут быть определены только экспериментально, являясь по существу поправочными эмпирическими коэффициентами к аналитическим зависимостям.

Руководствуясь этими соображениями и экспериментальными данными, описанными ранее, нам приходится констатировать, что изучаемое нами феноменологическое явление не может быть описано на основании теории Дебая; причина лежит, по-видимому, в неправильных представлениях о тепловом движении молекул в жидкостях в отмеченных теоретических работах. Последнее утверждение, по-видимому, совпадает с поздними взглядами самого Дебая (1935 г.).

В качестве главных выводов по работе мы выносим следующие.

1. Близость значений толщин пленок, рассчитываемых исходя из предложенной нами гипотезы даже без учета энтропийного эффекта на ориентацию диполей воды, к значениям толщин, получаемых независимо, не связанным с гипотезой методом, свидетельствует о правомерности гипотезы о причине увеличения толщины пленки воды под воздействием ВЭП, в более же общем плане о развитии градиента давления в сильно полярных жидкостях при воздействии на них неоднородным электрическим полем.

2. Найденное значение w интерпретируется как проекция ориентации вектора дипольного момента молекул H_2O на направление ВЭП, обусловливаемое энтропийным фактором. Указанное значение w весьма близко к данному Кирквудом параметру, по существу характеризующему то же свойство в сильнополярных жидкостях — причину ориентационного эффекта в постоянных электрических полях.

Список литературы

- [1] Тихомолов Д.В., Красиков Н.Н., Мarmorштейн Л.М. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 5. С. 1034–1037.
- [2] Тихомолова К.П., Арндт Н.С., Тихомолов Д.В., Возная Э.Е. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 4. С. 805–809.
- [3] Тихомолов Д.В. Автореф. канд. дис. ЛГУ, 1986. 18 с.
- [4] Красиков Н.Н., Тихомолов Д.В. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 6. С. 1164–1169.
- [5] Тихомолов Д.В., Кошкин А.П., Красиков Н.Н. // Геология и разведка. 1989. № 2. С. 136–139.
- [6] Тихомолов Д.В., Александров П.А., Кошкин А.П. и др. // А.С. № 1484119. Приоритет 09.04.87.
- [7] Тихомолов Д.В. // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 519–524.
- [8] Bretherton A. // J. Fluid Mech. 1961. Vol. 10. P. 166–188.
- [9] Parc C.W., Homay G.M. // J. Fluid Mech. 84. Vol. 139. P. 291–308.

- [10] Тихомолова К.П., Кокорина О.В. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 147–153.
- [11] Тихомолова К.П., Кокорина О.В. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 3. С. 167–173.
- [12] Иванов В.И., Калинин В.В., Старов В.М. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 32–37.
- [13] Астраханцева Н.П., Усъяров О.Г. // Докл. конф. "Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов". М.: Наука, 1974. С. 155–163.
- [14] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 398 с.
- [15] Френкель Я.И., Губанов А.И. // УФН. 1940. Т. 24. С. 68–121.
- [16] Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965. 264 с.
- [17] Тихомолова К.П. Электроосмос. Л.: Химия, 1989. 247 с.
- [18] Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 255 с.
- [19] Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке "бейсик" для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1989. 240 с.