ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

II. ТОКИ ПАДАЮЩИХ КАПЕЛЬ

А. Фрумкин и *В. Левич*

1. Падающие капли

В этой части работы мы рассмотрим те электрические явления, которые возникают при движении металлических капель в растворах электролитов в поле тяжести.

Падение капель в жидкой среде было исследовано Адамаром [1] и Рыбчинским [2]. Они показали, что при малых числах Рейнольдса падение капли происходит без отклонения ее от сферической формы, причем внутри капли возникает движение жидкости, имеющее в разрезе вид двух вихрей.

Скорость падения капли выражается формулой

$$U = \frac{2}{3\mu} \frac{(\rho - \rho')\, a^2 g\, (\mu + \mu')}{2\mu + 3\mu'} . \qquad (1)$$

Обозначения те же, что и в части I [3].

Из (1) мы видим, что скорость падения жидкой капли больше скорости падения твердой сферы, даваемой известной формулой Стокса

$$U = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho')\, g a^2}{\mu} . \qquad (2)$$

В случае капель ртути в воде это различие в скоростях падения составляет около 15%.

Перейдем теперь к вопросу о падении ртутной капли в растворе электролита. Ясно, что движение жидкости на границе ртуть-раствор увлекает ионы внешней обкладки двойного слоя и, следовательно, создает конвективный ток вдоль поверхности капли. Этим током ионы будут сноситься к заднему концу капли. Накопление ионов на одном конце капли вызовет появление электрического поля. Это электрическое поле, очевидно, должно гнать их обратно вдоль поверхности частицы. С другой стороны, разность потенциалов, возникшая между передним и задним концами капли, может выравниваться через раствор объемными токами, текущими вдоль силовых линий поля. При этом возможны, очевидно, два предельных случая:

1. Выравнивание разности потенциалов через раствор происходит настолько быстро, что конвективный ток ионов вдоль поверхности компенсируется объемными токами через близлежащие слои раствора без заметного накопления зарядов у заднего конца капли. В этом случае конвективный перенос ионов вдоль поверхности происходит беспрепятственно и возникающее электрическое поле не тормозит движения жидкости вдоль поверхности. Поэтому скорость падения капли определяется, как и в отсутствие электролита, формулой (1).

2. Выравнивание потенциала практически не успевает происходить ионы непрерывно накапливаются у заднего конца капли до тех пор,

пока возникающее при этом электрическое поле не затормозит полностью конвективный перенос ионов вдоль поверхности*.

Иными словами, в этом случае возникающее электрическое поле полностью затормаживает движение ртути на поверхности капли и падение ее должно происходить так, как будто она была твердая. Скорость падения такой «отвердевшей» капли дается законом Стокса (2).

Точный расчет, проведенный В. Левичем [4], приводит к следующему выражению для скорости падения идеально поляризуемой капли в общем случае:

$$U = \frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{\mu+\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (3)$$

Из (3) мы видим, что при $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll \mu+\mu'$ осуществляется первый предельный случай, при выполнении обратного неравенства — второй. Таким образом, здесь, как и при движении в электрическом поле, увеличение поверхностной плотности заряда приводит к гашению движения.

Перенос ионов двойного слоя благодаря течению жидкости сопровождается появлением электрического поля в пространстве вокруг капли.

Расчет приводит к следующему выражению для распределения потенциала поля вблизи идеально поляризуемой капли, падающей в жидкости, не ограниченной стенками:

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}\,\frac{a^3}{r^2}\cos\theta, \qquad (4)$$

где θ — угол между радиусом-вектором и направлением падения капли (см. часть III).

Уравнение, аналогичное уравнению (4), но с иным значением коэффициента перед $\frac{\cos\theta}{r^2}$, было выведено Смолуховским для случая падения твердой частицы [5].

Уравнение (4) применимо на расстояниях, малых по сравнению с диаметром трубки. Разность потенциалов между передним и задним концом капли, согласно уравнениям (3) и (4), равна

$$\Delta\Phi = \frac{U\varepsilon\mu}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)}. \qquad (5)$$

Уравнение (5) без числовых коэффициентов может быть получено из размерностных соображений. Обозначим скорость движения жидкости на поверхности капли по отношению к осям координат, связанным с центром капли, через V, считая V положительным, если движение направлено вверх. Тогда сила, действующая на 1 см² поверхности капли со стороны внешней среды, по порядку величины равна $\frac{(U-V)\mu}{a}$. Сила эта уравновешивается вязким напряжением внутри капли $\frac{V'\mu'}{a}$.

* Строго говоря, помимо выравнивания концентрации ионов с помощью объемных токов возможно выравнивание благодаря поверхностной диффузии и электропроводности, но этим малым эффектом мы здесь, как и в первой части работы, пренебрегаем.

и торможением со стороны возникающего электрического поля $\frac{\varepsilon \Delta \Phi}{a}$. По порядку величины, следовательно,

$$\frac{V\mu'}{a} + \frac{\varepsilon \Delta \Phi}{a} \sim \frac{(U-V)\mu}{a}.$$

Но, как было уже указано в § 4 ч. I, по порядку величины

$$\Delta\Phi \sim \frac{V\varepsilon}{\varkappa},$$

откуда

$$\Delta\Phi \sim \frac{U\varepsilon\mu}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Если в растворе падает дождь капель, то вдоль столба падающих капель установится некоторая разность потенциалов, так наз. «седиментационный потенциал».

Предположим, что число капель в единице объема раствора достаточно мало, так что расстояние между каплями, по сравнению с их собственными размерами, будет велико. Тогда можно считать, что падение каждой капли происходит независимо и электрические поля их складываются аддитивно. В этом случае седиментационный потенциал может быть точно вычислен,

Рассмотрим сначала подробнее случай одной капли, падающей в столбе жидкости. Найдем среднее значение потенциала $\bar{\varphi}_u$ в некоторой части плоскости S, которая находится над каплей на расстоянии малом по сравнению с радиусом столба, но не пересекает капли, причем линейные размеры сечения столба велики по сравнению с размерами капли. Начало координат будем считать в центре капли. Площадь той части плоскости, которая лежит между значениями угла θ и $\theta+d\theta$, равна $\frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta} d\theta$, и, следовательно, используя уравнение (4), мы получаем

$$\bar{\varphi}_u = \frac{1}{S}\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta}\varphi d\theta =$$

$$= \frac{2\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi}\sin\theta\, d\theta = -\frac{2\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Подобным же образом для части плоскости, лежащей ниже капли, находим

$$\bar{\varphi}_d = \frac{2\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Таким образом, седиментационный потенциал, вызываемый падением этой капли в столбе жидкости, равен

$$\bar{\varphi}_d - \bar{\varphi}_u = \frac{4\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Обозначим среднее число капель в единице объема через n. Седиментационный потенциал E на единицу длины в столбе жидкости, в котором падает дождь капель, очевидно, равен

$$E = nS(\overline{\varphi_d} - \overline{\varphi_u}) = \frac{4\pi n\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{2\pi a^2\mu U\varepsilon n}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)} =$$

$$= \frac{a\varepsilon nP}{(2\mu+3\mu')\varkappa+\varepsilon^2}, \qquad (6)$$

где P — вес капли, а S — сечение трубки, в которой происходит падение капель. Как и подвижность капли во внешнем поле (см. ч. I, уравнение (32а)), величина E проходит через максимум при $\varepsilon_{\max} = \sqrt{\varkappa(2\mu+3\mu')}$. Последнее выражение в уравнении (6) можно сопоставить с уравнением (8) части I. Уравнение (6) получается из уравнения (8), как и в случае соответствующих соотношений для подвижности в электрическом поле, заменой величины μ на $2\mu+3\mu'$ и d на a.

Если замкнуть столб жидкости длиной L и сечением S с помощью внешнего сопротивления W, то через внешнюю цепь происходит выравнивание разности потенциала, так что через весь столб жидкости и внешнее сопротивление течет ток I, который накладывается на систему локальных токов падающих капель. Так как э. д. с. в этой цепи равна EL, то

$$I = \frac{EL}{\frac{L}{S\varkappa}+W} = \frac{I_0\frac{L}{S\varkappa}}{\frac{L}{S\varkappa}+W}, \qquad (7)$$

где I_0 — ток, который течет, если $W=0$, т. е. столб замкнут накоротко. Согласно (6) и (7),

$$I_0 = ES\varkappa = \frac{4\pi nS\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{2\pi a^2 nSU\varepsilon\mu}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}. \qquad (8)$$

В случае положительно заряженных капель ток во внешней цепи течет от нижнего конца столба к верхнему, а в самом столбе жидкости от верхнего к нижнему, т. е. в направлении, обратном направлению локальных токов вблизи каждой капли. Действительно, замыкание концов столба жидкости эквивалентно наложению на него внешней разности потенциалов, равной по величине и обратной по знаку суммарному седиментационному потенциалу EL. При этом потенциал, определяемый уравнением (4), уменьшается. Найдем величину этой поправки для того случая, когда она наиболее существенна,— именно, когда капля находится в первом режиме движения $\left(\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll 2\mu+3\mu'\right)$. В этом случае, согласно уравнению (9) ч. I, потенциал в столбе жидкости вблизи капли, возникающий вследствие протекания тока I_0, равен

$$-E\left\{r+\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^2}\right\}\cos\theta,$$

так что вместо (4) мы получаем

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga\cos\theta}{3\varkappa(2\mu+3\mu')}\left\{\frac{a^3}{r^2} - 4\pi na^3\left(r+\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^2}\right)\right\}. \qquad (9)$$

У поверхности капли, т. е. при $r=a$, отношение второго члена в уравнении () к первому равно $6\pi na^3$, т. е. при наших предположениях

(расстояние между каплями велико по сравнению с их радиусом) мало. Иначе говоря, замыкание внешней цепи не оказывает существенного влияния на распределение потенциала в непосредственной близости каждой капли, что оправдывает использование в уравнении (8) значения E из (6).

При разомкнутой внешней цепи суммарная величина тока через каждое горизонтальное сечение столба жидкости равна нулю, иначе говоря, количества электричества, переносимые конвективным током движения внешней обкладки двойного слоя и током электропроводности, равны между собой и обратны по знаку. Можно было бы представить себе, что величина тока электропроводности как раз равна «току падающих капель», текущему во внешней цепи и в столбе жидкости при коротком его замыкании. В действительности это не так, как легко убедиться из следующего расчета. Проведем горизонтальную плоскость, пересекающую каплю. Обозначим через θ_a угол между радиусом-вектором, проведенным из центра капли к точкам пересечения поверхности капли с этой плоскостью и вертикалью. Ток электропроводности, выходящий из нижней части капли и входящий в верхнюю, а следовательно проходящий через указанное сечение раствора, равен

$$I' = -\varkappa \int_0^{\theta_a} \frac{\partial \varphi}{\partial r} 2\pi a^2 \sin\theta d\theta = \frac{2\pi\varepsilon(\rho-\rho')ga^3}{3\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \sin^2\theta_a.$$

Число капель в трубке, для которых величина θ_a лежит между θ и $\theta+d\theta$, равно $nSa\sin\theta d\theta$ и, следовательно, весь ток электропроводности равен

$$I'' = \int_0^{\pi} I' nSa \sin\theta d\theta = \frac{8}{9} \frac{\pi\varepsilon(\rho-\rho')ga^4nS}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \frac{2}{3} I_0.$$

Причина различия между I'' и I_0 станет ясной, если учесть, что общий ток, который течет через жидкость при коротком замыкании столба, и ток электропроводности, текущий при разомкнутой цепи, соответствуют разности потенциалов на концах столба, которые по своей абсолютной величине равны; в то же время по отношению к току I_0 раствор ведет себя практически как однородный проводник, а линии тока I'', складывающегося из локальных токов отдельных капель, огибают поверхность капель и отклоняются от кратчайшего пути.

Из уравнения (7) для первого предельного случая движений следует

$$I_0 = 2\pi n\varepsilon a^2 S\mu(\mu+\mu')^{-1}U.$$

Так как величина $4\pi\varepsilon a^2nSU$ выражает полный заряд внутренней обкладки двойного слоя на каплях, которые проходят сечение трубки в единицу времени, то в этом случае величина тока, вызываемого падением капель, отличается от той, которая получилась бы при падении шаров со свободным зарядом, равным полному заряду внутренней обкладки двойного слоя, только коэффициентом $\frac{\mu}{2}(\mu+\mu')^{-1} \sim 0{,}2$ *.

* Такой результат кажется на первый взгляд удивительным, однако легко понять, что при первом предельном случае падения конвективный ток переносит из нижней части капли в верхнюю, т. е. на расстояние порядка a, количество электричества порядка $2\pi aU\varepsilon$. Произведение этих величин $2\pi a^2U\varepsilon$—величина того же порядка, что и произведение из скорости падения и величины полного заряда в случае заряженного шара $4\pi a^2\varepsilon U$.

Приведенные рассуждения теряют свою силу в случае «частого» дождя ртутных капель, в котором расстояния между каплями уже невелики по сравнению с радиусом капель, т. е. $n^{1/3} \sim a$. В этом случае, представляющем, впрочем, лишь теоретический интерес, так как реализация его на опыте затруднена, электрические поля вблизи каждой капли нельзя уже рассматривать изолированно друг от друга и локальные нарушения эквипотенциальности усредняются. Это соответствует как бы повышению электропроводности среды, окружающей каплю, вследствие чего тормозящее действие заряда на движение поверхности капли уменьшается. Кроме того, в этих условиях замыкание внешней цепи оказывает уже существенное влияние на распределение потенциала вблизи каждой капли и для предельного случая очень «частого» дождя при коротком замыкании внешней цепи тормозящее действие заряда должно было бы совершенно исчезать, подобно тому, как это происходит при продавливании жидкости через твердую диафрагму. В случае «частого» дождя замыкание внешней цепи должно также оказывать влияние на скорость падения капель.

Строгая применимость уравнения (4) связана с рядом условий, выполнение которых на опыте может представить некоторые трудности. Именно, число Рейнольдса должно быть меньше единицы, между тем при падении капель ртути в воде $a = 10^{-2}$, $U \sim 30$ см/сек и, следовательно, $\mathrm{Re} \sim 30$. Далее, изменение разности потенциалов у поверхности капли должно быть мало по сравнению с исходным скачком потенциала, и, следовательно,

$$\frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^2}{3\varkappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon U \mu}{2\varkappa\left(\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)} < \frac{\varepsilon}{C}$$

или

$$\frac{1}{2}\,\frac{U\mu}{\varkappa(\mu + \mu') + \frac{\varepsilon^2}{3}} < \frac{1}{C}, \tag{10}$$

где C — емкость двойного слоя.

Выполнение условия (10) при малых значениях концентрации ($10^{-3} N$ и ниже) возможно лишь в том случае, если величина ε не слишком мала.

Все приведенные формулы относятся к случаю идеально поляризуемой капли. В присутствии ионов ртути возникающие благодаря конвективному току изменения скачка потенциала в двойном слое частично выравниваются разрядом на поверхности ртути, что приводит к уменьшению седиментационного потенциала. Одновременно уменьшается и эффект торможения движения. Из-за сложной зависимости между величиной предельного тока диффузии и углом θ точный расчет, как и для аналогичного случая, разобранного в § 4 ч. I, невозможен. Если бы предельный ток диффузии не зависел от θ, то при неполной поляризуемости капли уравнение (6) надо было бы заменить (см. ч. I) следующим:

$$E = \frac{4\pi}{3}\,\frac{n\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4 k^{-1}}{\varkappa(2\mu + 3\alpha') + \varepsilon^2 k^{-1}} = \frac{4}{3}\,\frac{\pi n \varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4}{\varkappa k(2\mu + 3\mu') + \varepsilon^2}, \tag{11}$$

где $k = 1 + \frac{a}{2\varkappa w}$. Это выражение во всяком случае позволяет приблизительно оценить величину снижения седиментационного потенциала, вызванного неполной поляризуемостью капель. Подобным же образом уравнение (3) нужно заменить таким:

$$U = \frac{2}{3}\frac{(\rho - \rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{k(\mu+\mu')+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{k(2\mu+3\mu')+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}.$$

Падение капель ртути в жидкости, содержащей ионы ртути, помимо разделения электрических зарядов, должно вызвать изменение концентрации ионов ртути; при положительном заряде капель последняя будет увеличиваться в верхней части столба и уменьшаться в нижней. Это должно привести к возникновению некоторой разности потенциалов между ртутными электродами первого рода, находящимися в соприкосновении с раствором, которая по знаку обратна седиментационному потенциалу. В отличие от седиментационного потенциала этот эффект не исчезает после прекращения падения капель через раствор, а сохраняется до выравнивания разности концентраций в столбе жидкости диффузией. Если капли ртути получаются в верхней части столба жидкости и сливаются в одно целое в его нижней части, то при этом также возникают изменения концентрации, хорошо известные из теории капельного электрода. При этом, однако, концентрация ионов ртути в верхней части столба уменьшается, а в верхней его части увеличивается, т. е. знак изменения концентрации будет обратным тому, который зависит от самого процесса падения. Возможно, что в этом объяснение некоторых явлений, наблюдавшихся в опытах с капельными электродами Биллицером [6].

Выведенные в этой работе соотношения могут быть сопоставлены с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах [7]. В опытах Бах дождь капель получался продавливанием ртути через стеклянную диафрагму со скоростью 3,1 см³ ртути в секунду. Капли падали через столб освобожденного от кислорода раствора состава $x\,KNO_3 + 10^{-6}N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2\cdot10^{-7}N\,HNO_3$, высотой в 90 см и диаметром 3 см, и сливались в нижней части столба в сплошную массу ртути. Для измерения тока I к столбу жидкости с помощью двух каломельных электродов присоединялась боковая цепь с сопротивлением W.

В работе приведены значения тока падающих капель I_0, вычисленные из I и W по уравнению (7) для величин x, изменявшихся в пределах $1N$ до $10^{-5}N$. В одном опыте из величины тока капельного электрода, возникавшего при коротком замыкании ртути под стеклянной диафрагмой с нижней поверхностью ртути, и заряда вытекавшей ртути, найденного из электрокапиллярной кривой по величине ее потенциала, измеренного при тех же условиях, была вычислена поверхность капель, образующихся в единицу времени, и из поверхности и объема вытекавшей в секунду ртути—среднее значение радиуса капель $a = 1{,}1\cdot10^{-2}$ см. Применение к этим опытам уравнения (7) встречает ряд трудностей:

1. В условиях опыта величины $U \sim 30$ см/сек и, следовательно, число Рейнольдса $\mathrm{Re} \sim \frac{30\cdot1{,}1\cdot10^{-2}}{10^{-2}} \sim 30$, т. е. значительно превосходит единицу. Непосредственное наблюдение показало, что движение жидкости носило турбулентный характер и траектория капель отклонялась от вертикальной.

2. В начальный период падения, когда заряд капли был еще мал, в более разбавленных растворах условие (10) не выполнялось.

3. Выведенные соотношения относятся к дождю капель одинаковых размеров. В условиях опыта Н. Бах это условие также не было выполнено и величина $a = 1{,}1\cdot10^{-2}$ см выражает только некоторое среднее значение a $\left(\text{по способу вычисления } \frac{\Sigma a^3}{\Sigma a^2}\right)$. Кроме того, величина a не определялась для каждого раствора в отдельности; между тем вслед-

ствие зависимости величины пограничного натяжения от состава раствора условия образования капель для разных растворов несколько различались.

4. При выводе уравнений (6) и (7) предполагалось, что величина плотности заряда капель ε во время падения остается постоянной. В опытах Н. Бах при измерении тока падающих капель ртуть, вытекавшая из диафрагмы, не была соединена с каким-либо другим электродом и, таким образом, заряд капель в момент их вытекания равнялся нулю. При падении через раствор, содержавший ионы $Hg_2^{\cdot\cdot}$, капли приобретали положительный заряд, так что величина ε росла во время падения. Нетрудно видоизменить уравнение (7) применительно к случаю линейного возрастания ε с пройденным каплей путем l. Так как величина $4\pi a^3 nSu$ равна объему ртути γ, протекающему через сечение столба в единицу времени, то из уравнений (6) и (7) следует

$$I_0 = \frac{3}{2}\frac{\gamma\varepsilon\mu}{a\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)}. \qquad (12)$$

Предположим теперь, что величина ε линейно возрастает с l, и обозначим значение ε, которое капля приобретает после прохождения через столб жидкости длиной L, через ε_L. Тогда

$$I_0 = \frac{3\gamma\mu}{2a}\cdot\frac{1}{L}\int_0^L \frac{\varepsilon dl}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}} = \frac{3\gamma\mu}{2a}\frac{1}{L}\int_0^L \frac{\varepsilon_L\frac{l}{L}dl}{\mu+\mu'+\frac{l^2}{L^2}\cdot\frac{\varepsilon_L^2}{3\varkappa}} =$$

$$= \frac{9}{4}\frac{\gamma\mu}{a}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L}\ln\left(\frac{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{\mu+\mu'}\right). \qquad (13)$$

Так как в опытах Н. Бах $\gamma=3{,}1$ см^3/сек, $\mu=0{,}0105$, $\mu'=0{,}0157$, $a=1{,}1\cdot10^{-2}$, то вместо уравнения (13) можно написать, переходя, кроме того, к практическим единицам,

$$I=15{,}3\cdot10^{-7}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L}\lg(1+1{,}27\cdot10^8\varepsilon_L^2\varkappa^{-1}). \qquad (13а)$$

Если после прохождения столба жидкости длиной L капля приобрела заряд ε_{L_1}, который затем возрастал по линейному закону до значения, соответствующего длине пути L, то для отрезка пути $L-L_1$, как легко показать, вместо (14) получается

$$I_0 = \frac{9\gamma\mu}{4a}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L-\varepsilon_{L_1}}\ln\frac{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon_{L_1}^2}{3\varkappa}} =$$

$$= 15{,}3\cdot10^{-7}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L-\varepsilon_{L_1}}\lg\frac{1+1{,}27\cdot10^8\varepsilon_L^2\varkappa^{-1}}{1+1{,}27\cdot10^8\varepsilon_{L_1}^2\varkappa^{-1}}. \qquad (14)$$

Для использования уравнения (13) необходимо знать значение заряда, приобретаемого каплей в конце ее пути.

Одним из нас (В. Левичем) были найдены следующие выражения для тока диффузии на кв. сантиметр поверхности капли, движущейся в растворе [8]:

$$(j_d)_l = 0{,}85\left(\frac{DV}{a}\right)^{1/2} n_k F c_k \qquad \text{(жидкая капля)}, \qquad (15)$$

$$(j_d)_s = 1{,}1\left(\frac{D^2U}{a^2}\right)^{1/3} n_k F c_k \qquad \text{(твердая капля)}; \qquad (16)$$

здесь D — коэффициент диффузии; n_k — валентность; c_k — концентрация диффундирующего вещества (в молях на куб. сантиметр). В данном случае $D = 0{,}78 \cdot 10^{-5}$ (вычислено из подвижности иона ртути при 25° — 68,6 с пересчетом на 18°) и $n_k c_k = 10^{-9}$. V — скорость движения поверхности капли у ее экватора. Между V и U существует в случае «жидкой» капли соотношение $V = \frac{\mu U}{2(\mu + \mu')}$.

Как было разъяснено, режим падения капли ртути в растворе электролита соответствует режиму падения жидкой капли, если $\varepsilon \ll \varepsilon_{max}$, и режиму падения твердой, если $\varepsilon \gg \varepsilon_{max}$, где $\varepsilon_{max} = \varkappa'^{/2}(2\mu + 3\mu')^{1/2}$. Так как зависимость j_d от U для промежуточных значений ε неизвестна, то при вычислении ε делалось приближенное допущение, согласно которому величина j_d выражается уравнением (15) для всех значений $\varepsilon < \varepsilon_{max}$ и уравнением (16) для $\varepsilon > \varepsilon_{max}$. Для вычисления U в первом случае применялось уравнение (1), во втором — уравнение (2). Отсюда с помощью (15) и (16) получаем

$$(j_d)_l = 5{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2 \quad \text{и} \quad (j_d)_s = 2{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2.$$

При общей концентрации раствора ниже $10^{-2}N$ можно принять, что практически во время всего падения выполнено условие $\varepsilon > \varepsilon_{max}$. Вычисление ε_L производилось в этом случае по формуле

$$\varepsilon_L = \frac{L}{U_2}(j_d)_s = 7{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ кулонов/см}^2.$$

Для наиболее разбавленного из исследованных растворов ($\varkappa = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$) необходимо внести поправку на неполную поляризуемость, так как величина $k = 1 + \frac{a}{2\varkappa W}$ в этом случае была отлична от единицы. Действительно, согласно уравнению $W = \frac{RT}{2Fj_d}$ для $j_d = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$, $W = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $k = 1{,}5$. В этом случае на основании уравнения (11) величину $(\mu + \mu')$ в уравнении (13) нужно заменить на $(\mu + \mu')k$, что, впрочем, мало сказывается на результате, который в основном определяется коэффициентом перед логарифмом. Для раствора $10^{-4}N$ KNO_3 ($\chi = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$) величина $k = 1{,}08$ и поправка на неполную поляризуемость уже не имеет практического значения.

В $1N$ растворе на всем пути $\varepsilon < \varepsilon_{max}$; величина ε_L вычислялась по соотношению $\varepsilon_L = \frac{L}{U_1}(j_d)_l = 14{,}6 \cdot 10^{-6}$ кулонов/см^2.

Для растворов с общей концентрацией $10^{-2}N$ и $10^{-1}N$ в заметной части пути капли $\varepsilon < \varepsilon_{max}$. В этих случаях расчет производился следующим образом. Для каждого раствора вычислялось значение ε_{max}, после чего из соотношения

$$\varepsilon_{max} = \varepsilon_{L_1} = \frac{L}{U_1}(j_d)_l$$

определялось значение пути L_1, который должна была пройти капля, чтобы приобрести заряд, равный ε_{max}. Значение заряда ε_L, приобретаемого каплей в конце падения, определялось из уравнения

$$\varepsilon_L - \varepsilon_{max} = \frac{L - L_1}{U_2}(j_d)_s.$$

Подставляя найденные значения ε_{L_1} и ε_L в уравнения (13) и (14), легко найти значения I_1 и I_2, соответствующие первому и второму отрезку пути, и отсюда I_0 по уравнению

$$I_0 = \frac{I_1 L_1 + I_2 (L - L_1)}{L}.$$

Весь ход вычисления ε не вполне надежен; однако это вносит гораздо меньшую неопределенность в вычисление величины I, чем могло бы казаться на первый взгляд, ибо изменение ε в известных пределах не очень сильно сказывается на величине I. Окончательные результаты вычислений сведены в табл. 1 (в третьем столбце даны вычисленные значения ε в конце пути капли).

Таблица 1

Токи падающих капель в растворах

$x\ KNO_3 + 10^{-6}\ N\ Hg_2(NO_3)_2 + 2 \cdot 10^{-7}\ N\ HNO_3$

x	$\varkappa$	ε_L	$I_{0\text{выч}}$	$I_{0\text{набл}}$ (по Н. Бах)
1 N	$8{,}05 \cdot 10^{-2}$	$14{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
$10^{-1} N$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$11{,}6 \cdot 10^{-6}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
$10^{-2} N$	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3} N$	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
$10^{-4} N$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$*	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
$10^{-5} N$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$*	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$17 \cdot 10^{-7}$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$

Принимая во внимание, насколько условия опыта отличались от тех, для которых можно требовать строгой применимости теории, а также некоторую ненадежность вычисления ε_L, согласие теории с опытом нужно считать вполне удовлетворительным. Теория приводит во всяком случае к правильным по порядку величины значениям I_0 и правильно передает зависимость I_0 от электропроводности в широком интервале значений. Напомним, что в случае твердых частиц вместо уменьшения величины I_0 при разбавлении раствора наблюдалось бы ее возрастание.

2. Вытекание ртути из капилляра

Антвейлер [9] наблюдал, что при вытекании воды из капиллярного отверстия в капле происходит вихреобразное движение жидкости, аналогичное тому, которое изображено на рис. 1. Скорость его тем больше, чем больше скорость струи жидкости, выходящей из капилляра. При вытекании капель ртути в растворах электролитов также должны были бы возникнуть такие движения. Несмотря на это, при выводе хорошо известной формулы Ильковича — Райдила — Мак Гиллаври, лежащей в основе полярографического анализа, предполагается, что при росте капли (как при раздувании резинового шара) происходят лишь радиальные перемещения, и широкая применимость этой формулы показывает, что во многих случаях тангенциальным движением жидкости можно пренебречь. Однако Крюкова и Кабанов [10] нашли, что в растворах электролитов достаточно высокой концентрации наблюдаются формы полярографических кривых, указывающие на наличие движений, связанных с процессом вытекания ртути, и могли обнаружить эти движения непосредственным наблюдением. Схематическая картина движений при вытекании ртути из капилляра дана на рис. 1. Движения эти могут

* Исправлено на электропроводность исходной воды $\sim 1 \cdot 10^{-6}$.

привести к появлению особых максимумов на полярографических кривых, которые в отличие от обычных максимумов, связанных с неравномерностью поляризации поверхности ртути, можно назвать полярографическими максимумами 2-го рода. Мы здесь, однако, не будем подробнее останавливаться на теории этих максимумов, а ограничимся случаем, когда рост капли в растворе электролита происходит без прохождения тока, т. е. не сопровождается электролизом. Движения на ртутном электроде будут рассмотрены в одной из следующих работ.

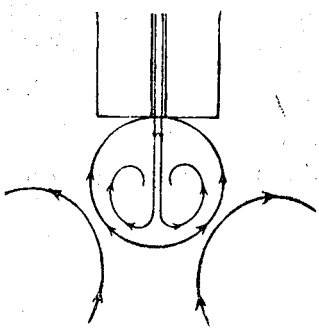


Рис. 1. Движение жидкости при вытекании ртути из капилляра

Движения, возникающие в капле в связи с процессом вытекания, должны сносить заряды двойного слоя к верхней части капли; появляющееся при этом электрическое поле тормозит движение — в особенности при больших зарядах и малой электропроводности раствора. Так как с качественной стороны картина явления совершенно аналогична разобранной нами для случая падающих капель, то нет необходимости на ней подробно останавливаться. Из-за сложности динамических условий в случае вытекания построение строгой количественной теории представляется затруднительным. Из теории токов падающих капель можно, однако, заимствовать соотношение, которое с пользой применимо и к данному случаю. Скорость V в точке поверхности капли, для которой $\theta=\frac{\pi}{2}$, отнесенная к системе координат, неразрывно с ней связанной, как показано в ч. III, в случае идеально поляризуемой капли, равна

$$V=\frac{1}{3}\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{17}$$

Если мы обозначим через V_0 значение V при тех же μ и μ', но при $\varepsilon=0$, то согласно уравнению (17)

$$\frac{V}{V_0}=\frac{(2\mu+3\mu')}{\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}. \tag{18}$$

Из качественного обзора явлений при движении заряженной поверхности, данного в § 1, ясно, что соотношение такого же рода, как уравнение (18), должно быть применимо и к случаю вытекания капли, и что изменение динамических условий может привести лишь к некоторому изменению числовых коэффициентов. Движение поверхности ртути при вытекании капли передается близлежащим слоям раствора, как это изображено на рис. 1, и делается доступным наблюдению, если в растворе взвешены, например, частицы угольного порошка. Таким путем уравнение (18) было подвергнуто полуколичественной проверке Т. Крюковой, любезно разрешившей нам использовать полученные ею результаты. Вытекание ртути происходило при постоянных потенциалах в растворе, освобожденном от кислорода, со скоростью 10,8 мг/сек, диаметр капель равнялся 1,1 мм, время капанья $\tau=0{,}9$ сек. Относительная оценка скорости движения взвешенных в жидкости частиц происходила визуально с помощью микроскопа вблизи нижней поверхности капли — в той ее части, где скорость движения наибольшая. Максимальная скорость была $\sim$4—5 мм/сек.

Относительные значения скорости, т. е. значения $\frac{V}{V_0}$, наблюденные при различных концентрациях и потенциалах, отмечены на рис. 2

стрелками. После проведения этих измерений были вычислены значения функции $f=\frac{2\mu+3\mu'}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}$. Вводя численные значения μ и μ' и выражая ε и $\varkappa$ в практических единицах, получаем

$$f=\frac{0{,}068}{0{,}068+10^7\varepsilon^2\varkappa^{-1}}.$$

Значения ε были вычислены из непосредственных измерений емкости поверхности ртути в растворах KCl, для $1N$, $0{,}1N$ и $0{,}01N$ KCl по измерениям Борисовой [11], для $0.0001N$ KCl по данным Ворсиной [12], для $0{,}001N$

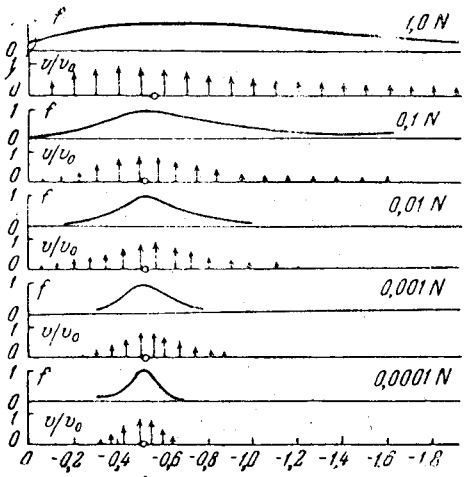


Рис. 2. Относительные значения скорости тангенциального движения жидкости вблизи растущей капли в растворах KCl при различных потенциалах капли: стрелки — приближенные опытные значения по Т. А. Крюковой; сплошные кривые вычислены по уравнению (18)

были использованы средние значения из данных Ворсиной и Борисовой. Для вычисления ε из измеренной емкости необходимо еще знание положения заряда нулевой точки ($\varepsilon=0$). Последнее может быть определено из электрокапиллярных измерений или (в разбавленных растворах) из положения минимума на кривой зависимости емкости от поляризации. На рис. 2 вычисленные величины f в зависимости от потенциала даны в виде кривых; потенциалы ртути на оси абсцисс отнесены к нормальному каломельному электроду. Крестиком на оси абсцисс показано положение точки нулевого заряда для соответствующего раствора (—0,56 в N KCl, — 0,52 в $0{,}1N$, $0{,}01N$ и $0{,}001N$ KCl, —0,51 в $0{,}0001N$ KCl). Как видно из рис. 2, вычисленные кривые правильно передают наблюденную на опыте зависимость скорости движения от потенциала и концентрации раствора. В то время как в хорошо проводящем растворе $1N$ KCl при всех исследованных потенциалах капля ведет себя как «жидкая», т. е. рост ее происходит так, как это изображено на рис. 1, по мере уменьшения электропроводности раствора область потенциалов, в которой можно наблюдать тангенциальные движения поверхности, все более суживается и в разбавленных растворах движение вытекания наблюдается лишь в непосредственной близости максимума электрокапиллярной кривой. При других потенциалах поверхность ртути ведет себя как «твердая», вернее, как упругая мембрана и рост капли сопровождается лишь радиаль-

ным движением ртути. На кривых зависимости величины $\frac{V}{V_0}$ от потенциала, особенно в растворах с более высокой концентрацией, также хорошо видно более быстрое убывание скорости движения при переходе от точки нулевого заряда к более положительным потенциалам — по сравнению с переходом к более отрицательным потенциалам, что связано с большими значениями емкости положительно заряженной поверхности ртути.

При переходе от падающих капель к растущей капле не было учтено одно обстоятельство, которое заставляет внести некоторую поправку в развитую здесь теорию. Для поддержания постоянного потенциала растущей капли через нее должен протекать некоторый ток заряжения, плотность которого равна $\varepsilon\tau^{-1}$, так что, в отличие от падающей капли, полный ток на растущую каплю не равен нулю. Благодаря тому что сопротивление раствора для линий тока, идущих к поверхности капли вблизи конца капилляра, несколько выше, чем сопротивление по отношению к линиям тока, которые идут к нижней части капли, заряжение капли происходит не совсем равномерно, вследствие чего должны возникать разности потенциала и пограничного натяжения, а следовательно, и движения, которые стремятся эти разности нивелировать. В отличие от движений, рассмотренных выше, эти движения должны сказываться тем сильнее, чем выше заряд и чем меньше электропроводность раствора. Ввиду малости тока заряжения эффект этот мал и пока не был обнаружен на опыте.

Представляет интерес случай вытекания ртути в раствор, содержащий ионы ртути, или аналогичный случай амальгамы в растворе, содержащем ионы соответствующего металла. В этих условиях в уравнении (18) величина $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$ должна быть разделена на некоторый «коэффициент деполяризации» $k=1+\frac{a}{2\varkappa W}$, значение которого было разъяснено выше.

$$\frac{V}{V_0}=\frac{(2\mu+3\mu')}{2\mu+3\mu'+\frac{1}{k}\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что при наличии деполяризации тангенциальные движения должны сохраниться и при более высоких значениях ε. Этот вывод еще не был проверен на опыте.

В дальнейшем предполагается уточнить проверку уравнений (18) и (19) при помощи объективных измерений скорости V при различных потенциалах и концентрациях, а также произвести измерения в присутствии веществ, оказывающих тормозящее действие на движение поверхности (поливалентные катионы, капиллярно активные вещества и т. д.).

Выводы

1. Определена зависимость седиментационного потенциала и тока, вызываемого падением капель ртути в растворе электролита, от радиуса капли, плотности заряда, электропроводности и вязкости раствора и показано, что, в зависимости от значения безразмерной величины $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa(2\mu+3\mu')}$, поведение капель различно. При малых значениях этой величины капли ртути ведут себя как «жидкие»; при больших значениях возникающие при движении электрические поля тормозят движение поверхности и капли ведут себя как «твердые». Выведенные соотношения были подтверждены сравнением с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах.

2. Показано, что в зависимости от значений этой же величины процесс вытекания капли ртути также происходит по-разному: при малых ее значениях вытекание сопровождается вихревыми движениями ртути внутри капли, причем на поверхности ртуть течет от нижней части капли к верхней, увлекая прилегающие слои раствора, а при больших ее значениях рост капли сопровождается только радиальным движением жидкости, как это обычно и принимается в теории полярографического анализа. Эти выводы были проверены по наблюдениям Т. Крюковой над движением жидкости при вытекании ртути в растворы KCl различной концентрации.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Hadamard, C. R. **152**, 1735, 1911.
2. Рыбчинский, Bull. Acad. Sci. Cracovie **1**, 40, 1911.
3. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. **19**, 573, 1945.
4. Левич, ч. III, Журн. физ. хим. **21**, 689 (1947).
5. Smoluchowski в Graetz, Handb. der Elektrizität und des Magnetismus, **2**, 385, 1914.
6. Billitzer, Z. physik. Chem. **48**, 513, 1904.
7. Н. Бах, Acta physicochimica URSS **1**, 27, 1934.
8. Левич, Журн. физ. хим. (печ.).
9. Antweiler, Z. Elektrochem. **47**, 839, 1938.
10. Крюкова и Кабанов, Журн. физ. хим. **13**, 1454, 1939; ibid. **15**, 473, 1941; Крюкова, Журн. физ. хим. **21**, 365 (1947).
11. Борисова и Проскурин, Журн. физ. хим. **21**, 463 (1947).
12. Ворсина и Фрумкин, Докл. АН СССР **24**, 918, 1939.