

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Фрумкин и В. Левин

1. ДВИЖЕНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

§ 1. Электрокапиллярные движения ртути

Движения капель ртути под действием электрического тока после ряда наблюдений качественного характера были впервые детально описаны Христиансенем [1]. Христиансен указал, что при прохождении электрического тока через каплю ртути, находящуюся в растворе электролита, происходят изменения разности потенциалов на границе ртути — раствор, приводящие к изменению пограничного слоя. Если ртуть в растворе была первоначально заряжена положительно, то пограничное натяжение повышается при вхождении тока в каплю (отрицательный полюс капли) и понижается у места его выхода (положительный полюс). Эти изменения натяжения вызывают движения ртути вдоль поверхности от положительного полюса к отрицательному; внутри капли происходит движение ртути в обратном направлении. Движение поверхности увлекает прилегающие слои раствора, в результате чего возникает реактивное движение капли в целом по направлению линий тока. Это движение, которое Христиансен называет электрокапиллярным, можно наблюдать, например, по отклонению капель ртути, падающих в электрическом поле, от вертикали. Скорость движения весьма велика и значительно превышает скорость обычного электрокинетического движения, при разбавлении раствора скорость капли в поле, рассчитанная на одинаковый градиент потенциала, падает. Кроме движения капли в целом, Христиансен описал и изменение ее формы. У положительного полюса кривизна капли уменьшается, а у отрицательного — увеличивается, так что капля движется тупым концом вперед.

Из теории электрокапиллярности следует, что движение капли в поле должно исчезнуть, если ее первоначальный потенциал соответствует максимуму электрокапиллярной кривой, т. е. точке нулевого заряда. Этот вывод был подтвержден Фрумкиным [2] для падающих капель, Бодфорсом [3] и Краксфордом [4] для капель, покоящихся на поверхности стекла.

Движение капель ртути в электрическом поле было рассмотрено теоретически Краксфордом, Гэтти и Мак Кэй [4], которые пришли к выводу, что электрофоретическая сила, действующая на каплю, равна произведению из напряжения поля на заряд внутренней обкладки двойного слоя, измеренный обычными электрокапиллярными методами. Очевидно, однако, что сумма электрических сил, действующих на систему, общий заряд которой равен нулю, не может быть отлична от нуля, так что вывод в таком виде неправилен. Эти авторы рассматривают движения капель ртути для малых градиентов потенциала как частный и притом наиболее простой случай обычного электрофореза. Наряду с наблюдениями над движением сравнительно больших капель в литературе имеются данные и по электрокинетическим движениям частиц ртути коллоидных размеров 10^{-4} см в зонах ртути в присутствии малых концентраций электро-

лита [5]. Наблюдавшиеся при этом скорости по порядку величины не отличались от обычных скоростей электрокинетического движения.

В лаборатории одного из нас (А. Фрумкина) Н. Бах [6] исследовала разности потенциалов, возникающие при падении дождя из капель ртути в столбе из электролита, т. е. эффект, аналогичный токам, вызываемым падением твердых частиц в жидкостях (эффект Дорна), теория которых была дана Смолуховским [7]. Однако разности потенциалов, возникающие при падении капель ртути в нормальном KNO_3 , примерно в 10^5 раз превышают те, которые могли бы возникнуть в случае твердых частиц; в 10^{-5} нормальном KNO_3 это отношение равно примерно 10. Таким образом, наблюдаемые разности потенциалов, особенно в хорошо проводящих растворах, не могут быть истолкованы как обычные электрокинетические эффекты. Явление это объясняется, как обращение эффекта Христиансена. При падении капель в растворе поверхность ртути вместе с находящимися на ней зарядами двойного слоя относится к заднему концу капли, вследствие чего плотность заряда в двойном слое у переднего конца капли убывает, а у заднего — возрастает. При этом в электролите возникают разности потенциалов между концами капли, что приводит к возникновению тока.

Интерес к электрокапиллярным движениям возрос в связи с проблемой так называемых полярографических максимумов (открытых и описанных Гейровским и его сотрудниками) на кривых зависимости тока от напряжения для ртутного электрода.

В работе Фрумкина и Брунса [8] было показано, что высокие значения силы тока, наблюдаемые в этих максимумах, связаны с размешиванием раствора, вызванным электрокапиллярными движениями поверхности ртути. В данной работе мы не будем подробно останавливаться на теории полярографических максимумов, так как надеемся вернуться к этому вопросу в дальнейшем в отдельной статье. Электрокапиллярные движения, обуславливающие появление максимумов, были позже детально исследованы как для случая ртутного электрода с неизменной величиной поверхности [9], так и для капельного ртутного электрода, в последнем случае особенно детально Антвейлером и Штакельбергом [10]. Антвейлер рассматривает движения поверхности ртути как электрокинетические, скорость которых достигает значительной величины вследствие отсутствия больших сил трения, которые имеются у поверхности твердого тела, и подвижности зарядов внутренней обкладки двойного слоя, вызванной высокой электропроводностью ртути. При этом, в отличие от случая электрокинетического движения у поверхности твердого тела, двойной слой у поверхности ртути движется как одно целое. Антвейлер считает существенным для возникновения явления прохождение через границу раствор — металл. Последнее обстоятельство особенно подчеркивается в обзорной статье Штакельберга. Согласно Штакельбергу, возникновение движений, описанных Христиансеном, связано с присутствием в растворе растворенного кислорода. При полном удалении последнего, в случае идеально поляризуемой капли, движения должны прекратиться.

Крюкова и Кабанов [11] обратили внимание на движения, возникающие в растворе вблизи поверхности капающей ртути, вызванные самим процессом вытекания капель. Они нашли, что эти движения особенно хорошо заметны при сравнительно высоких концентрациях растворенного электролита (выше 0,1 норм.).

Приведенные работы не внесли достаточной ясности в вопросы о влиянии электролита на движение поверхности ртути, о гидродинамических свойствах этой поверхности в проводящих ток растворах и о взаимоотношениях между электрокапиллярными и электрокинетическими движениями. В то время как большинство авторов рассматривало обе группы явлений изолированно друг от друга и эта точка зрения вошла в основные

монографии в этой области, в работе Крэксорда, Гэтти и Мак Кей [4], как уже было указано, не делается никакого различия между электрокапиллярными и обычными электрокинетическими движениями твердых частиц. Возникающие здесь трудности становятся еще более очевидными при рассмотрении теории максимумов.

Задачей настоящей работы является установление основных закономерностей в этой области явлений.

При этом мы ограничимся сначала рассмотрением движения поверхности ртути в том случае, когда ртуть сама не является электродом, т. е. когда алгебраическая сумма зарядов, возникающих и исчезающих на всей поверхности ртути, равна нулю. Движения на ртутном электроде будут рассмотрены в дальнейшем. Для внесения ясности в рассматриваемую проблему нам придется обратиться к физическим основам теории электрокинетических явлений. Мы ограничимся, однако, элементарной частью этой теории, которая нам будет необходима для сопоставления с теорией электрокапиллярных явлений.

§ 2. Электрокинетические движения изолирующих частиц

Если твердая сферическая частица, радиус которой равен a , и заряд, распределенный на поверхности e , находится в изолирующей жидкости с вязкостью μ под действием электрического поля, напряжение которого равно E , то скорость ее U в условиях «медленного» (стоксовского) движения равна

$$U = \frac{eE}{6\pi\mu a} = \frac{2\varepsilon Ea}{3\mu}, \quad (1)$$

где ε — поверхностная плотность зарядов.

В случае жидкой частицы выражение для U будет несколько отличаться по величине численного коэффициента.

Выражение (1), однако, не применимо к частице, находящейся в растворе электролита. В этом случае скорость частицы, как известно, равна

$$U = \frac{D\zeta E}{4\pi\mu}, \quad (2)$$

где E — напряжение поля на большом расстоянии от частицы, D — диэлектрическая постоянная среды, а ζ — некоторая эффективная разность потенциалов между частицей и раствором, которую обычно называют электрокинетическим (дзета) потенциалом. Если вместо ζ ввести среднюю толщину двойного слоя d , определяемую соотношением

$$4\pi\varepsilon d = D\zeta, \quad (3)$$

то уравнение (2) переходит в

$$U = \frac{\varepsilon Ed}{\mu}, \quad (2')$$

где ε , как и выше, обозначает поверхностную плотность заряда.

Теория электрокинетического движения была разработана Гельмгольцем и Смолуховским [12]. При выводе уравнения (2) предполагается, что внешнее поле аддитивно накладывается на поле двойного слоя и что толщина двойного слоя мала по сравнению с размерами частицы. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением случая, когда последнее условие выполнено.

Вычисленная по уравнению (3) скорость меньше скорости, вычисленной по уравнению (1) по порядку величины в отношении $\frac{d}{a}$. Это проис-

ходит потому, что в растворе электролита на поверхности частицы находятся уже не свободные заряды, а двойной электрический слой, содержащий положительные и отрицательные заряды в равных количествах.

Сила, действующая на единицу поверхности каждой из обкладок по абсолютной величине, равна εE_y , где E_y — напряжение поля у поверхности частицы по касательной к этой поверхности, но силы, действующие на обе обкладки, противоположны по знаку и, так как точки приложения их находятся на малом расстоянии d , вязкое сопротивление приобретает большую величину и скорость движения мала. В то время как при движении свободно заряженной частицы напряжение трения (на единицу поверхности) — величина порядка $\frac{\mu U}{a}$, для электрокинетического движения эта величина порядка $\frac{\mu U}{d}$.

Смолуховский указал на существенную поправку, которую необходимо ввести в уравнения, описывающие электрокинетические явления в случае тела, находящегося в плохо проводящей среде. В этом случае конвекционный ток, вызванный относительным движением внешней обкладки двойного слоя, накладывается на обычный ток объемной электропроводности и нарушает распределение поля. В предельном случае, когда током объемной электропроводности вблизи частицы можно пренебречь по сравнению с поверхностным конвекционным током, скорость движения частицы определяется из условия перехода тока объемной электропроводности вдали от частицы в поверхностный ток у ее границы.

Для сферической частицы величина U (см. ниже) при этих условиях равна

$$U = \frac{axE}{\varepsilon}. \quad (4)$$

Обычно поверхностная электропроводность учитывалась только в виде поправки к уравнению (2) или (3) [12]. При учете поверхностной конвективной электропроводности уравнение (3) приобретает для сферической частицы следующий вид (как было показано В. Левичем, см. ч. III):

$$U = \frac{\varepsilon E d}{\mu + \frac{d\varepsilon^2}{ax}}. \quad (5)$$

Если величина $\frac{d\varepsilon^2}{ax\mu} \ll 1$ (обычный случай), уравнение (5) переходит в

уравнение (3); при $\frac{d\varepsilon^2}{ax\mu} \gg 1$ уравнение (5) переходит в уравнение (4). Так

как скорость внешней обкладки двойного слоя при градиенте потенциала, равном единице, составляет $\varepsilon : \frac{\mu}{d}$, то величина $\frac{d\varepsilon^2}{\mu}$ выражает удельную

поверхностную конвективную электропроводность, а $\frac{d\varepsilon^2}{ax\mu}$ по порядку

величины представляет собою отношение конвективного тока по поверхности частицы к объемному току электропроводности в проводнике с сечением, определяемым линейными размерами частицы.

Теорию поверхностной электропроводности развивал ряд авторов, в особенности Бикерман [13] и Германо [14]. Бикерман указал, что наряду с конвективной поверхностной электропроводностью необходимо учитывать и поверхностную омическую электропроводность, связанную с наличием у поверхности частицы избытка адсорбированных ионов. Так, если $\varepsilon = 0$, но на поверхности имеются в равном количестве адсорбированные катионы и анионы, то поверхностная электропроводность будет, очевидно, равна $\Gamma F(U_k + U_a)$, где Γ — адсорбированное количество в эквивалентах на единицу объема, U_k и U_a — подвижности катиона и аниона в поверхностном слое. Этот эффект в случае движения вблизи

твердой стенки должен быть одного порядка с конвективной электропроводностью. Действительно, отношение $\frac{\varepsilon^2 d}{\mu} : GF(U_k + U_a)$ по порядку величины равно $\zeta : \frac{e_0}{r_0 D}$, где e_0 и r_0 — заряд и радиус иона, D — диэлектрическая постоянная среды, а $\zeta : \frac{e_0}{r_0 D} \sim 1$. Нельзя, однако, согла-

ситься со способом подсчета Бикермана, который при вычислении суммарной поверхностной электропроводности просто складывает конвективный и омический члены. Незаконность такого допущения делается сразу ясной, если рассмотреть случай поверхностного слоя, содержащего практически ионы только одного знака, например катионы. Количество электричества, переносимое зарядами в поверхностном слое при напряжении поля, равном единице, по Бикерману (в наших обозначениях),

в этом случае должно быть равно $\int_0^\infty \varepsilon_x (U_k + V_x) dx$, где ε_x и V_x — соответ-

ственно плотность заряда и скорость жидкости на расстоянии x от стенки. Очевидно, однако, что в действительности в том случае, когда расстояния между ионами одного знака в среднем малы по сравнению с расстояниями между ионами и стенкой, жидкая среда вместе с ионами должна дви-

гаться как одно целое и перенос электричества равен $\int_0^\infty \varepsilon_x V_x dx$ или

при линейном распределении потенциала $\frac{\varepsilon^2 d}{\mu}$. При обратном соотношении,

т. е. в том случае, когда расстояния между ионами велики по сравнению с расстояниями от стенки, переносимое количество электричества должно

равняться $\int_0^\infty \varepsilon_x U_x dx$, где величина U_x — подвижность катиона — несколько

видоизмененная близостью стенки. В общем случае поверхностная электропроводность должна лежать между этими величинами, а не равняться их сумме, как это предполагает Бикерман. В уравнениях, приведенных в настоящей работе, учитывается только конвективный член, так как уравнения эти необходимы нам для сравнения с уравнениями электрокапиллярных движений. В последнем же случае, как будет показано в дальнейшем, величина конвективной электропроводности по порядку величины превышает величину омической.

В работе Германса рассматривается поляризация двойного слоя приложенным электрическим полем. Однако автор пользуется неверным граничным условием для плотности заряда; именно, в качестве граничного условия им выбирается условие равенства нулю изменения плотности заряда на поверхности частицы под действием внешнего поля. В действительности граничным условием является равенство нулю нормальной слагающей тока. Что же касается плотности заряда, то ее изменение на поверхности частицы, как показывает расчет, отнюдь не равно нулю. Поэтому выводы этой работы ошибочны.

Кроме движения частицы в электрическом поле, среди других электрокинетических явлений для нас представляют в этой работе особый интерес токи, вызываемые движением частиц в жидкости, в частности, их падением под действием силы тяжести. В этом случае движение частицы вызывает сдвиг одной из обкладок двойного слоя относительно другой и возникающие на концах частицы свободные заряды противоположных знаков выравниваются объемным током электропроводности. Согласно Смолуховскому, разность потенциалов на единицу длины трубки E , воз-

никающая при падении суспензий из сферических частиц (выражая величину E через ε , а не через ζ , как это делает Смолуховский), равна

$$E = \frac{d\varepsilon Pn}{\mu\kappa}, \quad (6)$$

где P — вес одной частицы в жидкости и n — число частиц на единицу объема. В случае малой объемной электропроводности в уравнение (6) необходимо внести поправку, аналогичную поправке на поверхностную электропроводность в выражении для токов, возникающих при течении жидкости через капилляры, данной тем же Смолуховским. Физический смысл ее заключается в том, что возникающий при движении частиц градиент потенциала стремится вызвать движение внешней обкладки двойного слоя вдоль поверхности в направлении, обратном направлению наложенного движения; иначе говоря, выравнивание градиента потенциала происходит не только благодаря объемной, но и благодаря поверхностной электропроводности частицы. В предельном случае разности потенциалов могут быть определены из того условия, чтобы возникающее при падении частицы электрическое поле полностью задерживало бы вызванное вязкостью относительное смещение внешней обкладки. В этом случае вместо формулы (6) имеем

$$E = \frac{aPn}{\varepsilon}. \quad (7)$$

Общее выражение для E имеет вид

$$E = \frac{d\varepsilon Pn}{\mu\kappa + \frac{d}{a}\varepsilon^2}. \quad (8)$$

Условия перехода к обоим предельным случаям (6) и (7) определяются, как при катафорезе, значением безразмерной величины $\frac{d}{a} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\mu\kappa}$. Различие

между случаями (2') и (6), с одной стороны, (4) и (7), — с другой, заключается в том, что уравнения (3) и (6) предполагают выравнивание потенциала при помощи объемной электропроводности, при выводе же уравнений (4) и (7) предполагается, что это выравнивание происходит вблизи поверхности частицы целиком за счет движения внешней обкладки двойного слоя. Если рассматривать наблюдаемые эффекты, выраженные общими уравнениями (5) и (8) в зависимости от ε , то мы приходим к любопытному выводу, согласно которому при возрастании ε величины U в уравнении (5) и E в уравнении (8) проходят через максимум при $\varepsilon = \left(\frac{a\mu\kappa}{d}\right)^{1/2}$

и затем падают. К сожалению, вывод этот не может быть проверен на существующем опытном материале.

§ 3. Система сил, действующих на поверхность проводящей частицы

Влияние электропроводности на электрокинетические явления было разобрано Генри [15]. Однако для металлической частицы, т. е. при электропроводности частицы, значительно превышающей электропроводность раствора, катафоретическая скорость, вычисленная по Генри, обращается в нуль. Как указывает сам Генри и другие авторы [16], это связано с тем, что при выводе не учитываются поляризационные явления. Наличие достаточной поляризуемости частицы, препятствуя прохождению линий тока через объем частицы, должно, очевидно, приближать ее поведение к поведению изолирующего тела. В доступной нам литературе, однако, роль поляризационных явлений при катафорезе металлических частиц не была разобрана количественно [17]. В этом параграфе мы рассмотрим

силы, действующие на сферическую металлическую частицу в растворе электролита при наличии электрического поля. При этом мы предполагаем сначала, что частица является идеально поляризующейся, т. е., что на границе раствор — металл имеются такие разности потенциалов, при которых не может происходить ни разряд ионов раствора, ни образование новых ионов. При этих условиях нормальная составляющая тока у поверхности частицы, а следовательно, и нормальная составляющая поля в растворе вне пределов двойного слоя обращаются в нуль. Иначе говоря, распределение силовых линий поля вне пределов двойного слоя то же, что и для случая изолирующей частицы. Предположим также пока, что двойной слой имеет гельмгольцевское строение, т. е. что центры тяжести ионов, образующих внешнюю обкладку двойного слоя, лежат

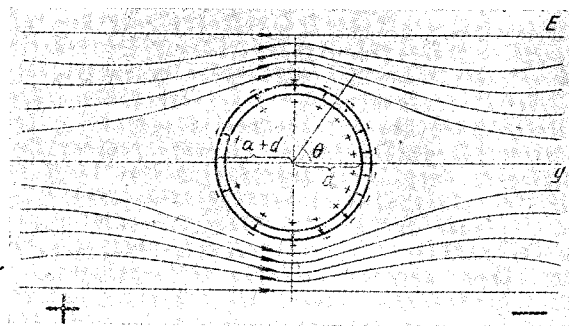


Рис. 1. «Идеально поляризуемая» положительно заряженная частица в электрическом поле. (Направление силовых линий наложенного поля и поля двойного слоя обозначено стрелками).

на поверхности сферы радиуса $a + d$, концентрической с поверхностью частицы. Обычно принимается, что внешняя обкладка гельмгольцевского двойного слоя неразрывно связана с поверхностью металла. Можно было бы предполагать, однако, что на поверхности металла имеется слой адсорбированных молекул, выполняющих роль прокладки в двойном слое и поддерживающих расстояние между поверхностью металла и ионами внешней обкладки, так что последние сохраняют свою подвижность. Независимо от реальности такого допущения мы используем здесь простейшую модель гельмгольцевского слоя для выяснения электрокинетического поведения металлических частиц, так как она позволяет лучше всего иллюстрировать имеющиеся здесь соотношения.

Распределение силовых линий для положительно заряженной частицы при наших допущениях может быть проиллюстрировано рис. 1. Направление оси y -ов выбрано параллельно силовым линиям на большом расстоянии от частицы. Обозначим через E — напряжение поля на большом расстоянии от частицы, через r — расстояние от центра сферы и через θ — угол между радиусом-вектором и осью y -ов ($0 \leq \theta \leq \pi$). В качестве нулевого значения потенциала в растворе мы выберем значение его при $r = a + d$, $\theta = \frac{\pi}{2}$. Тогда при $r \geq a + d$

$$\varphi = -E \left\{ r + \frac{1}{2} \frac{(a + d)^3}{r^2} \right\} \cos \theta \quad (9)$$

и при

$$r = a + d \quad \varphi = -\frac{3}{2} E (a + d) \cos \theta. \quad (9a)$$

Внутри и на поверхности металла, т. е. при $r \leq a$,

$$\varphi = \varphi_0, \quad (9b)$$

где φ_0 — постоянная

Решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее граничным условиям (9a) и (9b), имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 \left(\frac{a+d}{r} - 1 \right) \frac{a}{d} - \frac{3}{2} \frac{E \cos \theta}{1 - \left(\frac{a}{a+d} \right)^3} \left(r - \frac{a^3}{r^2} \right). \quad (9c)$$

При помощи уравнений (9), (9a), (9b) и (9c) могут быть найдены величины, характеризующие двойной слой, в частности, и действующие на него силы.

Введем следующие обозначения: $\Delta\varphi$ — скачок потенциала между металлом и раствором в двойном слое, ε — заряд единицы поверхности внутренней обкладки двойного слоя, ε' — заряд единицы поверхности внешней обкладки, E_t — напряжение поля, касательное к поверхности двойного слоя, считая E_t — положительным, если оно образует острый

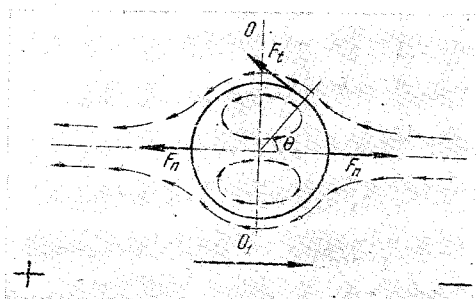


Рис. 2. Движение положительно заряженной капли в электрическом поле. (Маленькие стрелки обозначают направление движения жидкости, утолщенные стрелки — направление действия сил, большая стрелка в нижней части чертежа — движение капли в целом. E_n — электрическая составляющая нормальной силы.)

угол с осью y -ов, E_{n_1} — напряжение поля нормально к поверхности у границ двойного слоя, если нормаль направлена внутрь двойного слоя, и E_{n_2} — если она направлена во вне. Для расчета сил мы выберем часть двойного слоя, состоящую из элемента поверхности внутренней обкладки dS и находящегося в том же телесном углу элемента поверхности внешней обкладки $\frac{(a+d)^2}{a^2} dS$. Силу, действующую на этот элемент поверхности

касательно к нему, обозначим через $F_t \cdot dS$, а силу, действующую нормально, через $F_n dS$. Считая положительное направление F_t , так же, как и положительное направление E_t , а положительное направление F_n — к центру сферы (рис. 2).

При определении значений перечисленных величин мы предположим, что $d \ll a$ и ограничимся во всех окончательных выражениях первым членом разложения в ряд по степеням $\frac{d}{a}$. Для получения этих резуль-

татов необходимо, однако, определить промежуточные значения E_n и ε с точностью до членов следующего порядка.

Из уравнений (9) — (9c) следует

$$\Delta\varphi = \varphi_0 + \frac{3}{2} E a \cos \theta. \quad (10)$$

Зависимости $\Delta\varphi$ от θ соответствуют (для случая $\Delta\varphi > 0$) распределению плотности силовых линий в двойном слое, схематически изображенных на рис. 1, которые и выражают собой поляризацию двойного слоя под действием внешнего силового поля.

Далее

$$(E_{n_1})_{r=a} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \varphi_0 \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \left(\frac{1}{d} + \frac{2}{a}\right); \quad (11)$$

$$(E_{n_1})_{r=a+d} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a+d} = -\varphi_0 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{a}\right) - \frac{3}{2} Ea \cos \theta \frac{1}{d}, \quad (11a)$$

где значения $\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ определены из уравнения (9с)

$$(E_{n_2})_{r=a} = (E_{n_2})_{r=a+d} = 0; \quad (11b)$$

$$(E_t)_{r=a} = 0 \quad (12)$$

$$(E_t)_{r=a+d} = \frac{1}{a+d} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)_{r=a+d} = \frac{3}{2} E \sin \theta, \quad (12a)$$

$$\varepsilon = \frac{k}{4\pi} \{ (E_{n_1})_{r=a} + (E_{n_2})_{r=a} \} = \frac{k}{4\pi} \left\{ \varphi_0 \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \left(\frac{1}{d} + \frac{2}{a}\right) \right\} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{a+d}{a}\right)^2 \varepsilon' &= \frac{k}{4\pi} \{ (E_{n_1})_{r=a+d} + (E_{n_2})_{r=a+d} \} \left(\frac{a+d}{a}\right)^2 = \\ &= -\frac{k}{4\pi} \left\{ \varphi_0 \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \left(\frac{1}{d} + \frac{2}{a}\right) \right\} = -\varepsilon, \end{aligned} \quad (13a)$$

где k — диэлектрическая постоянная среды в двойном слое.

Из уравнений (14), (12) и (13) легко найти величины F_t и F_n . Оставляя в окончательных выражениях только первые члены разложения в ряд, получаем:

$$F_t = (E_t)_{r=a} \varepsilon + (E_t)_{r=a+d} \varepsilon' \left(\frac{a+d}{a}\right)^2 = - (E_t)_{r=a+d} \varepsilon \quad (14)$$

и, следовательно,

$$F_t = -\frac{k}{4\pi d} \left\{ \varphi_0 + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \right\} \frac{3}{2} E \sin \theta = \frac{1}{a} C \Delta\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = \frac{1}{a} \frac{\partial\Delta\sigma}{\partial\theta}, \quad (14a)$$

где $C = \frac{k}{4\pi d}$ — емкость двойного слоя на единицу поверхности при усло-

вии $d \ll a$, а $\Delta\sigma = \frac{C}{2} (\Delta\varphi)^2$. Как известно, величина $\Delta\sigma$ в случае гельмгольцевского двойного слоя выражает понижение пограничного натяжения, вызванное зарядами поверхности.

Направление силы F_t показано на рис. 2.

Для нормальной слагающей имеем:

$$\begin{aligned} F_n &= -\frac{1}{2} \{ (E_{n_1})_{r=a} - (E_{n_2})_{r=a} \} \varepsilon + \frac{1}{2} \{ (E_{n_1})_{r=a+d} - (E_{n_2})_{r=a+d} \} \cdot \\ &\cdot \left(\frac{a+d}{a}\right)^2 \varepsilon' = -\frac{C(\Delta\varphi)^2}{a} = -\frac{2\Delta\sigma}{a}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из формулы (15) видно, что абсолютная величина F_n больше в правой части шара, чем в левой. Направления и относительные значения силы F_n для $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ показаны на рис. 2.

Из уравнения (14) и (15) найдем результирующие силы, действующие на частицу в целом. Сила F_t имеет слагающую, параллельную оси y -ов,

равную $F_t \sin \theta$, θ и касательная сила, действующая на часть двойного слоя, лежащую в пределах углов θ и $\theta + d\theta$, следовательно, равна:

$$\begin{aligned} 2\pi a^2 F_t \sin \theta \sin \theta d\theta &= 2\pi a \sin^2 \theta \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial \theta} d\theta = \\ &= -3\pi a^2 EC \sin^3 \theta \cdot \left(\varphi_0 + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \right) d\theta. \end{aligned}$$

По всей поверхности получаем

$$\begin{aligned} - \int_0^\pi 3\pi a^2 E \sin^3 \theta C \left(\varphi_0 + \frac{3}{2} Ea \cos \theta \right) d\theta &= -4\pi a^2 C \varphi_0 E = \\ &= -4\pi a^2 \varepsilon_0 E = -e_0 E, \end{aligned} \quad (16)$$

где $\varepsilon_0 = C\varphi_0$ — плотность заряда на поверхности металла в отсутствие внешнего поля, а $e_0 = 4\pi a^2 \varepsilon_0$ — суммарный заряд поверхности металла. Таким образом, силы, действующие на двойной слой касательно к поверхности металла, дают слагающую параллельно напряжению поля, по величине равную силе, действующей на частицу со свободным зарядом e_0 , но имеющую обратный знак, так как сила эта проистекает от зарядов внешней обкладки двойного слоя.

Слагающая силы F_n , параллельная оси y -ов, равна $F_n \cos \theta$. Интегрируя по всей поверхности частицы, получаем

$$\begin{aligned} - \int_0^\pi 2\pi a^2 \sin \theta [CF_t \cos \theta d\theta] &= 4\pi a \int_0^\pi \Delta \sigma \sin^2 \theta \cos \theta d\theta = \\ &= 4\pi a^2 C \varphi_0 E = e_0 E. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, сумма касательных и нормальных сил, действующих на весь двойной слой, равна нулю, как это и следовало ожидать. Иной результат получается, однако, если рассматривать не всю поверхность частицы, а часть ее, например, шаровой сегмент, заключенный в пределах углов θ и $\pi - \theta$ (рис. 1). Сумма сил, действующих параллельно оси y -ов, очевидно равна

$$\begin{aligned} 2\pi a^2 \int_0^{\pi-\theta} (F_t \sin^2 \theta - F_n \sin \theta \cos \theta) d\theta &= 2\pi a \int_0^{\pi-\theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial \theta} + \right. \\ &\left. + 2\Delta \sigma \sin \theta \cos \theta \right) d\theta = 2\pi a \left[\Delta \sigma \sin^2 \theta \right]_0^{\pi-\theta} = \frac{3}{2} e_0 E \cos \theta \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (18)$$

Полученное выражение обращается в нуль при $\theta = 0$, как это следует из вышесказанного, и проходит по абсолютной величине через максимум, равный $\frac{e_0 E}{\sqrt{3}}$ при $\cos^2 \theta = \frac{1}{3}$. Так как на часть поверхности частицы,

состоящую из двух шаровых слоев, определяемых пределами углов 0 и θ — для одного слоя и $\pi - \theta$ и π — для другого, действует сила, равная по величине и обратная по знаку найденному значению, то под действием этих сил в твердой металлической частице должны возникнуть натяжения, которые отсутствуют в случае изолирующей частицы. В случае жидкой металлической частицы эти же силы, точки приложения которых разделены расстояниями порядка радиуса частицы, должны привести к возникновению движений, гораздо более интенсивных, чем обычные электрокинетические движения. Приведенный здесь вывод, непосредственно основанный на рассмотрении электрических сил, действующих на заряды при простейшей модели двойного слоя, является несколько

громоздким и недостаточно общим; те же результаты можно получить в общем случае и гораздо скорее, вводя с самого начала представление о пограничном натяжении. Однако так как представление это не фигурирует в обычной теории электрокинетических движений, то таким путем мы вносим элемент различия между трактовкой электрокинетических и электрокапиллярных движений.

Приведенный вывод показывает, что различие это не имеет принципиального значения и что полученные здесь результаты с необходимостью получаются и при использовании того способа рассмотрения, который в случае изолирующей частицы приводит к обычной теории электрокинетических движений. Покажем теперь, каким образом выведенные уравнения получаются из представления о наличии пограничного натяжения металл — раствор.

Мы предположим при этом, что градиент электрического поля у поверхности металла вне пределов двойного слоя мал по сравнению с градиентом потенциала в двойном слое нормально к поверхности, так что понятия о потенциале и напряжении поля вблизи поверхности частицы, но вне пределов двойного слоя, имеют определенный смысл и что радиус частицы достаточно велик, так что поверхностное натяжение не зависит от радиуса частицы. В этих предположениях состояние поверхностного слоя и, следовательно, пограничное натяжение металл — раствор σ в каждой точке поверхности металла однозначно определяется разностью потенциалов между металлом и раствором $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_e$, где φ_e — значение потенциала в растворе у поверхности металла, но вне пределов двойного слоя, или поскольку $\varphi_0 = \text{const}$, — величиной φ_e , и не зависит от разности потенциалов в соседних точках. Если бы $\Delta\varphi$ было постоянно, то и σ имело бы постоянное значение и на поверхности металла не возникло бы тангенциальных сил. В случае поляризованной частицы $\Delta\varphi$ меняется от точки к точке и вместе с $\Delta\varphi$ меняется и величина σ . Тангенциальная сила, действующая на элемент поверхности по величине и направлению, равна — $\text{grad } \sigma ds$ и так как σ зависит только от θ и мы условились считать F_t положительным, если тангенциальная сила направлена в сторону уменьшающихся значений θ , то

$$F_t dS = - \frac{1}{a} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} dS. \quad (19)$$

Из уравнения (19) и уравнения Липпмана — Гельмгольца $\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta\varphi} = - \epsilon$ следует

$$F_t = - \frac{1}{a} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = - \frac{1}{a} \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_e} \cdot \frac{\partial \varphi_e}{\partial \theta} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta\varphi} E_t = - \epsilon E_t. \quad (20)$$

Уравнение (20) является обобщением уравнения (14), и так как $\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma$, где σ_0 — значение пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой и $d\sigma = - d\Delta\sigma$, уравнение (19) является обобщением уравнения (14а).

Сила F_n , действующая нормально к поверхности согласно формуле капиллярного давления Лапласа, равна

$$F_n = \frac{2\sigma}{a} = \frac{2\sigma_0}{a} - \frac{2\Delta\sigma}{a}. \quad (21)$$

Уравнение (21) отличается от уравнения (15) постоянным членом $\frac{2\sigma_0}{a}$,

который не мог быть учтен в уравнении (15), так как при его выводе принимались во внимание только силы электрического происхождения, направление которых показано на рис. 2. Вернемся теперь еще раз к рассмотрению сил, действующих на часть поверхности, заключенную в пре-

делах углов θ и $\theta + d\theta$. Результирующая всех поверхностных натяжений, действующих на этот элемент поверхности, очевидно, направлена по оси y -ов и равна

$$-\frac{\partial}{\partial \theta}(2\pi a \sigma \sin^2 \theta) d\theta = -2\pi a \sin^2 \theta \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} d\theta - 2\pi a^2 \sin \theta \times \\ \times \cos \theta \cdot 2 \frac{\sigma}{a} d\theta = F_t \sin \theta dS - F_n \cos \theta dS. \quad (22)$$

Первое слагаемое в выражении (22) дает величину проекции на ось y -ов тангенциальных сил, второе — проекцию нормальных сил. При интегрировании по всей поверхности шара величина $F_t \sin \theta$ все время сохраняет постоянный знак; знаки величины $F_n \cos \theta$ для обеих половин шара, разделяемых плоскостью O_1O (рис. 2), противоположны, но так как значения пограничного натяжения (при $\epsilon > 0$) в левой части сферы выше, чем в правой, то результирующая всех нормальных сил — положительная величина, как раз компенсирующая результирующую всех касательных сил, так как согласно уравнению (22)

$$\int_0^\pi F_n \cos \theta dS = \int_0^\pi F_t \sin \theta dS.$$

При отсутствии поля, т. е. $\sigma = \text{const}$, каждый из этих интегралов обращается в нуль и все силы сводятся к всестороннему сжатию $\frac{2\sigma_0}{a}$.

Вывод, основанный на применении термодинамического уравнения Липпмана—Гельмгольца, имеет преимущество общности, однако обладает одним существенным недостатком. А именно, этим путем мы получаем только суммарное выражение тангенциальной силы, которое недостаточно, например, если мы хотим рассмотреть электрокинетическое движение твердой частицы.

Найдем теперь величину силы $(F_t)_x$, действующей на расстоянии x от границы металл — раствор для случая диффузного двойного слоя. Мы ограничимся при этом случае плоской поверхности раздела $x = 0$ (т. е. достаточно большой частицей, когда ее кривизной можно пренебречь), так как переход от плоской к сферической частице не внесет ничего нового по сравнению с разобранным выше случаем гельмгольцевского слоя. В случае плоской поверхности раздела напряжение поля в электролите вне пределов двойного слоя можно считать постоянным. Обозначим, как и выше, напряжение поля параллельно поверхности металла на некотором расстоянии, которое велико по сравнению с толщиной двойного слоя, через E_t . Выберем положительное направление оси x -ов перпендикулярно к поверхности металла в сторону раствора и будем считать $\varphi = 0$ при $y = 0$ и достаточно большом x . Тогда вне пределов двойного слоя $\varphi = -E_t y$. При наличии внешнего электрического поля равновесие в двойном слое будет нарушено и в нем будет протекать электрический ток. На поверхности идеально поляризуемой частицы, однако, нормальная слагающая тока обращается в нуль. Уравнение непрерывности для тока гласит

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} = 0 \quad (23)$$

и поскольку все градиенты в направлении, тангенциальном к стенке, по сравнению с градиентом в перпендикулярном направлении, малы,

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad \text{или} \quad j_x = \text{const} = 0.$$

Поэтому для достаточно большой частицы, когда ее кривизной можно пренебречь, можно считать равновесие не нарушенным и писать дифференциальное уравнение диффузного двойного слоя (для случая одно-однозначного электролита) в виде

$$\frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -Fc \left\{ e^{-\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} \right\}, \quad (24)$$

где c — концентрация раствора.

Как и в уравнении (23), мы опустили производные в тангенциальном к поверхности направлении, как малые. Электрическая сила, действующая параллельно поверхности металла на элемент объема диффузного двойного слоя, лежащей в пределах y и $y + dy$, основание которого равно одному квадратному сантиметру, равна $(E_t)_x \varepsilon_x dx$, где $(E_t)_x$ — касательное напряжение поля и ε_x — плотность заряда на расстоянии x от границы раздела

$$(E_t)_x \varepsilon_x dx = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \cdot \frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} dx.$$

Кроме того, в поляризованном диффузном двойном слое имеется еще градиент осмотического давления (так как концентрация ионов меняется от точки к точке), который дает пондеромоторную силу, равную $-\frac{\partial p_x}{\partial y} dx$,

где p_x осмотическое давление на расстоянии x от поверхности раздела. Таким образом, общая величина пондеромоторной силы $(F_t)_x dx$ равна

$$(F_t)_x dx = \frac{k}{4\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} dx - \frac{\partial p_x}{\partial y} dx \quad (25)$$

Обозначим через $(c_k)_x$ и $(c_a)_x$ концентрации катиона и аниона на расстоянии x от поверхности раздела, тогда

$$p_x = \{ (c_k)_x + (c_a)_x \} RT = cRT \left(e^{-\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} + e^{\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} \right).$$

Интегрируя уравнение (24) между пределами x и ∞ , получаем

$$\frac{k}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = RTc \left\{ e^{-\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} + e^{\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} - 2 \right\} = p_x - p_\infty. \quad (26)$$

Из уравнения (25), (24) и (26) получаем

$$(F_t)_x = -cF \left\{ e^{-\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} \right\} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \\ + cF \left\{ e^{-\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi + E_p y) F}{RT}} \right\} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} + E_t \right) = E_t \varepsilon_x. \quad (27)$$

Таким образом, при учете градиента осмотического давления не только суммарное выражение для пондеромоторной силы в двойном слое металлической частицы получается то же, что и в случае изолирующей частицы, но и зависимость от расстояния x та же, определяемая зависимостью величины ε_x *. Различие между обоими случаями сводится, как

* В неполяризованном диффузном двойном слое избыточное боковое давление в элементе поверхностного слоя толщиной dx , интеграл которого по всему поверхностному слою дает величину понижения поверхностного натяжения, равно сумме избыточного осмотического давления ионов двойного слоя $(p_x - p_\infty) dx$ и максвеллов-

и при наличии гельмгольцевского слоя, к тому, что сила, действующая на внутреннюю обкладку двойного слоя на поверхности металла, равна нулю или, правильнее, точка приложения ее смещена на расстояние порядка радиуса частицы. Может ли уравнение (27) быть применено к двойному слою любой структуры при наличии специфических адсорбционных сил, остается пока неясным и для самого общего случая приходится ограничиться способом рассмотрения, изложенным выше, который основывается на термодинамическом уравнении Липпмана—Гельмгольца. Члены $\frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dx$ и $\frac{\partial p_x}{\partial y} dx$ в уравнении (25) сравнимы по своей величине.

Действительно

$$\int_0^{\infty} \frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dx = \frac{k}{4\pi} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right]_0^{\infty} - \frac{k}{8\pi} \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 dx = - \int_0^{\infty} \frac{\partial p_x}{\partial y} dx$$

и, согласно уравнениям (24) и (26)

$$\int_0^{\infty} \frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dx = - \int_0^{\infty} \frac{\partial p_x}{\partial y} dx = - \frac{1}{2} E_t \epsilon,$$

где ϵ , как и прежде, заряд внутренней обкладки двойного слоя. Отношение электрической слагающей пондеромоторной силы к ее осмотической слагающей равно

$$\frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} : - \frac{\partial p_x}{\partial y} = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) : \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} + E_t \right).$$

На сравнительно больших расстояниях от частицы величина эта равна ∞ и пондеромоторная сила, следовательно, целиком зависит от электрического члена; напротив, на достаточно малых расстояниях это отношение обращается в нуль, т. е. весь пондеромоторный эффект зависит от осмотического члена.

Нам остается еще отбросить предположение, согласно которому граница металл — раствор не проницаема для ионов, и рассмотреть случай частично поляризуемой сферической частицы. При этом мы сохраним допущение, согласно которому нарушению в строении двойного слоя, вызванному прохождением тока, настолько мало, что при вычислении сил из распределения потенциала двойной слой можно рассматривать как равновесный, соответствующий данной разности потенциалов. Далее мы предположим, что изменение разности потенциалов $\Delta \varphi$, вызванное прохождением тока через границу металл — раствор, мало по сравне-

ского давления $\frac{k}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 dx$, причем эти члены между собой равны. Однако если бы мы попробовали найти силу $(F_t)_x dx$ из соотношения

$$(F_t)_x dx = - \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{k}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + (p_x - p_{\infty}) \right\} dx, \quad (a)$$

то мы пришли бы к неверному результату. Причина этого заключается в том, что при выражении электрической части пондеромоторной силы в двойном слое при помощи компонентов максвелловского тензора натяжений нужно учитывать не только члены T_{xy} , но и члены T_{yx} , которые отсутствуют в неполяризованном двойном слое. В этом случае, пренебрегая в выражении для T_{xy} членом, содержащим $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2$, мы получим

для электрической части пондеромоторной силы правильное выражение

$$\frac{\partial T_{xy}}{\partial y} dx + \frac{\partial T_{yx}}{\partial x} dx = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ - \frac{k}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 \right\} dx + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{k}{8\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\} dx = \frac{k}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dx.$$

У обеих границ двойного слоя величина T_{yx} обращается в нуль и поэтому при интегрировании неправильного соотношения (a) мы приходим к верному результату.

нию с величиной $\frac{RT}{F}$. Тогда вместо краевого условия для идеально поляризуемой частицы $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = 0$, где a — радиус частицы вместе с окружающим двойным слоем (вместо прежней величины $a + d$) нужно принять, считая, как и раньше, что $\varphi_{r=a}$ при $\theta = \frac{\pi}{2}$ обращается в нуль:

$$\varphi_{r=a} = \omega j = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=a} \cdot \omega, \quad (28)$$

где j — плотность тока от раствора к металлу нормально к поверхности шара, и ω — некоторая постоянная величина, зависящая от природы поляризационного процесса. Если поляризация имеет чисто концентрационный характер, то, например, для случая разряда и образования какого-либо катиона $\omega = \frac{RT}{n_k F j_d}$ где n_k — валентность катиона, а j_d —

плотность предельного тока диффузии. При химической поляризации $\omega = \frac{RT}{n F j_0}$, где n — постоянная порядка единицы, зависящая от механизма реакции, а j_0 — величина «тока обмена» между металлом и раствором, которая определяет скорость обмена между обеими фазами при отсутствии поляризации. Во всяком случае величина ω характеризует поляризуемость электрода, и если ω очень велико, то условие (28) практически совпадает с приведенным выше условием $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = 0$.

Решение уравнения Лапласа при граничном условии (28), если на больших расстояниях от капли поле параллельно оси y -ов и напряжение его равно E , гласит ($r \geq a$)

$$\varphi = -E \cos \theta \left(r + \frac{\kappa \omega - a}{2\kappa \omega + a} \cdot \frac{a^3}{r^2} \right) \quad (29)$$

и при $r = a$

$$\varphi = -\frac{3}{2} E a \cos \theta \cdot \frac{1}{1 + \frac{a}{2\kappa \omega}}. \quad (29a)$$

Из сопоставления уравнения (29a) с уравнением (9a) видно, что по сравнению с идеально поляризуемой каплей пондеромоторные силы уменьшены в отношении $1 : \left(1 + \frac{a}{2\kappa \omega}\right)$. Приведенное решение (29) пра-

вильно только в том случае, если величина ω в свою очередь не зависит от угла θ . При концентрационной поляризации, когда размешивание зависит от собственного движения капель, величина j_d , а следовательно, и ω , сложным образом зависят от θ и точное решение поставленной задачи делается невозможным. Ниже в § 4 мы еще вернемся к рассмотрению некоторых особенностей этого случая.

Оценим предельную величину коэффициента $k = 1 + \frac{a}{2\kappa \omega}$, опреде-

ляющего уменьшение электрокапиллярных эффектов вследствие неполной поляризуемости капли. Максимальное значение k соответствует минимальному ω . Так как концентрационная поляризация неизбежно сопутствует всякому электрохимическому процессу, то минимальное ω должно наблюдаться при наличии только одной концентрационной поляризации и притом в растворах, не содержащих посторонних электролитов, не участвующих в реакции. В этом случае величина concentra-

ционной поляризации равняется омическому падению потенциала в диффузионном слое Нернста [18], помноженному на отношение валентностей аниона и катиона $\frac{n_a}{n_k}$ и, следовательно, при малых значениях этой поляризации

$$\omega = \frac{\delta}{\kappa} \frac{n_a}{n_k},$$

где δ — толщина диффузионного слоя и

$$k = 1 + \frac{a}{2\kappa\omega} \sim \frac{a}{\frac{2n_a}{n_k} \delta} \sim \frac{a}{\delta}.$$

При режимах размешивания, которые могут встретиться при наблюдениях над ртутными каплями, δ лежит в пределах 10^{-2} — 10^{-4} , и величина k не может превысить нескольких сотен. Таким образом, даже при наличии относительно благоприятных условий поляризации силы, действующие на металлическую частицу, весьма значительны (ниже будет дан несколько более точный расчет величины k).

При выводе соотношений § 3 мы предполагали, что распределение линий тока вблизи частицы не нарушается благодаря ее поверхностной электропроводности, т. е. что величина поверхностной электропроводности мала по сравнению с объемной электропроводностью раствора при линейных его размерах, соответствующих линейным размерам частицы. В случае твердой частицы это условие будет выполнено, если $\frac{\varepsilon}{cFa} \ll 1$. Так как для не слишком малых значений $\Delta\varphi$ $\varepsilon \sim 10^{-5}$ кул/см²,

то для 10^{-4} нормального раствора следует, что $a \geq 10^{-2}$ и для 10^{-5} нормального раствора $a \geq 10^{-1}$. Таким образом, поправкой на поверхностную электропроводность для разбавленных растворов можно пренебречь лишь для достаточно больших частиц. В случае жидких частиц, вследствие появления большой конвективной электропроводности, как будет показано ниже, эта поправка имеет еще более существенное значение.

§ 4. Движение металлических частиц в электрическом поле

Зная распределение сил, действующих на поверхность металлической частицы, мы можем перейти к рассмотрению вопроса о движении ее в растворе под действием приложенного электрического поля.

Здесь мы не будем излагать строгой гидродинамической теории, которая была развита В. Левичем и будет изложена в ч. III, а ограничимся полукваликативными размерностными оценками. Как видно из дальнейшего, такие оценки не только позволяют выяснить физическую природу происходящего движения, но и приводят к соотношениям, отличающимся от полученных из строгой теории лишь не очень существенными числовыми коэффициентами.

Рассмотрим сперва более простой случай движения твердой металлической частицы.

Как мы видели в предыдущем параграфе, правильный учет поляризуемости двойного слоя на поверхности металлической частицы приводит к выражению для пондеромоторной силы (14) или (26), которое не отличается от соответствующего выражения для пондеромоторной силы, действующей на двойной слой диэлектрической частицы. Точка же приложения силы, действующей на внутреннюю обкладку двойного слоя в случае металлической частицы, смещена на расстояние порядка радиуса частицы. Благодаря этому в твердой металлической частице возникают упругие напряжения, которые компенсируют разности соответ-

ствующих электрических натяжений, действующих на поверхность. Однако возникающие при этом деформации у твердых частиц, линейные размеры которых в различных направлениях не слишком отличаются между собой*, не влияют на движение частицы как целого. Поэтому движение твердой металлической частицы в электрическом поле будет представлять обыкновенный катафорез и для описания его можно воспользоваться теми же соотношениями, что и для диэлектрической частицы.

Иначе обстоит дело в случае жидких металлических частиц, например капелек ртути, помещенных в электрическое поле в растворе.

В случае жидких частиц электрические натяжения, действующие на поверхность частицы, не могут, очевидно, компенсироваться механическими напряжениями. Поэтому натяжения, действующие на поверхности жидкой металлической частицы, будут вызывать внутри нее движение жидкости. Возникающие в результате этого движения вязкие напряжения будут играть роль механических напряжений в твердой частице и уравнивать электрические натяжения.

Так как существует полное увлечение соприкасающихся слоев вязких жидкостей, движение жидкости внутри частицы будет передаваться окружающему ее раствору. Внутреннее движение в частице приведет к тому, что она, увлекая и приводя в движение близлежащие слои внешней жидкости, начнет двигаться как целое по отношению к удаленным слоям внешней жидкости. Именно это движение жидких металлических частиц было исследовано Христиансенем.

С точки зрения излагаемой теории не существует принципиальной разницы между электрокапиллярным движением жидких и катафоретическим движением твердых металлических частиц. В обоих случаях движение вызывается одной и той же системой электрических сил и существенное различие между обоими типами движений связано лишь с различной реализацией этих сил в обоих случаях.

Следует также заметить, что движение внешней жидкости, вообще говоря, складывается из движения, обусловленного увлечением ее внутренней жидкостью, и катафоретического движения подвижной (не связанной со ртутью) части двойного слоя. Последнее не будет отличаться от обычного катафореза, и поскольку скорость его мала по сравнению со скоростями электрокапиллярного движения, мы будем им в дальнейшем пренебрегать.

Перейдем теперь к более детальному рассмотрению электрокапиллярного движения ртутной капли, помещенной в электрическое поле (рис. 2).

Для определенности мы будем считать каплю, как и выше, заряженной положительно. На квадратный сантиметр поверхности капли действуют касательная и нормальная силы F_t и F_n [ср. ур. (20) и (21)]. Под действием этих сил жидкость внутри капли должна прийти в движение. Из указанных формул и рис. 2 ясно, что общая картина этого движения такова: сила F_t направлена в сторону возрастания угла θ . Под действием этой силы поверхностный слой жидкости будет двигаться вдоль капли справа налево. Наряду с касательными силами на поверхность жидкости действуют нормальные электрические силы, понижающие капиллярные давления (рис. 2). Капиллярное давление поэтому больше в левой половине капли при значениях θ , близких к π , чем в правой. Поэтому разность капиллярных давлений приводит в движение жидкость внутри капли слева направо.

* В случае тонкой металлической фольги при соответствующем выборе условий поляризации эти напряжения могут привести к доступным наблюдению изменениям формы, что могло бы быть использовано для исследования электрокапиллярных явлений на твердых металлах.

В результате в капле возникает система вихревых движений, изображенных стрелками на рис. 2. Поскольку слои ртути,двигающиеся вдоль поверхности капли, будут увлекать за собой прилегающие к поверхности раздела слои раствора, внешняя жидкость также придет в движение, указанное стрелками на рис. 2. При этом капля как целое будет, очевидно, совершать реактивное движение слева направо по приложенному полю \vec{E} .

Качественно такая теория была дана еще в работе Христиансена, однако до сих пор не было сделано попыток количественного изучения явления и даже качественные представления, развитые Христиансеном, включали ряд неточностей.

По порядку величины скорость электрокапиллярного движения может быть оценена при помощи следующих полуколичественных размерностных соображений.

Чтобы произвести такие размерностные оценки, необходимо учесть то обстоятельство, что движение поверхности ртути сопровождается переносом ионов во внешней обкладке двойного слоя. Возникающий при этом конвективный электрический ток стремится выравнять потенциал вдоль поверхности капли. Поэтому имеются два существенно различных предельных режима течения: первый режим, при котором конвективный ток настолько мал, что выравниванием потенциала можно пренебречь, и второй режим, при котором конвективный ток настолько велик, что приводит к почти полному выравниванию потенциала вдоль капли.

При первом режиме течения можно считать, что скачок потенциала на границе металл — раствор зависит от угла θ по уравнению (10), так что на квадратный сантиметр поверхности действуют касательная и нормальная силы, определяемые формулами (20) и (21). Эти поверхностные силы должны компенсироваться вязкими напряжениями в движущейся жидкости.

Если μ и μ' — вязкости внешней (раствора) и внутренней (ртути) жидкости, U — характерная скорость движения жидкости и a — радиус капли, то по порядку величины вязкие напряжения во внешней и внутренней жидкости будут соответственно $\frac{\mu U}{a}$ и $\frac{\mu' U}{a}$. Поэтому можно напи-

сать приближенно

$$\frac{\mu U}{a} + \frac{\mu' U}{a} \sim \varepsilon E.$$

Характерную скорость движения жидкости, по порядку величины, можно отождествить со скоростью реактивного движения капли как целого по отношению к неподвижному раствору. Таким образом, в случае первого режима течения для скорости электрокапиллярного движения капли, по порядку величины, имеем:

$$U \sim \frac{\varepsilon E a}{\mu + \mu'}. \quad (30)$$

Мы видим, что скорость U оказывается пропорциональной плотности заряда на поверхности частицы и обратно пропорциональной вязкостям раствора и ртути.

В частности, если устремить величину μ' к бесконечности, что отвечает переходу к твердой частице, скорость электрокапиллярного движения обратится в нуль. В действительности, конечно, она превратится в скорость обычного катафоретического движения, которой мы с самого начала, как это было ранее указано, пренебрегали.

Согласно уравнениям (21) и (30) скорости электрокапиллярного и катафоретического движения будут относиться по порядку величины, как $a : d$, т. е. скорость движения ртутной капли обычных размеров (по-

рядка 10^{-1} — 10^{-2} см) должна примерно в сто тысяч раз превышать скорость движения твердой металлической частицы.

Обратимся теперь ко второму режиму течения, при котором изменение скачка потенциала вдоль поверхности капли полностью снимается конвективным током ионов. В этом случае потенциал раствора вблизи капли всюду остается постоянным вдоль капли. Поэтому для потенциала можно написать такое же выражение, как и у неполяризуемой металлической частицы

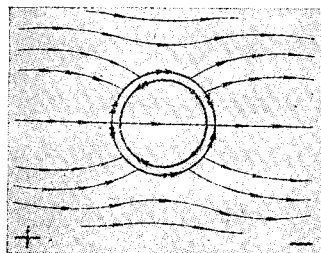
$$\varphi = \varphi_0 + \left(a - \frac{a^3}{r^2}\right) E \cos \theta.$$

При этом плотность тока, текущего на каплю, равна

$$j_r = -\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = -3\kappa E \cos \theta.$$

Чтобы скачок потенциала на границе капля — раствор оставался все время постоянным, необходимо, чтобы конвективный ток ионов внешней обкладки двойного слоя, переносимых движущейся жидкостью вдоль поверхности капли, был равен этому электрическому току. Конвективный ток зарядов внутренней обкладки замыкается омическим током, который течет внутри капли ртути. Поскольку электропроводность ртути велика по сравнению с электропроводностью раствора, возникающим при этом падением потенциала можно пренебречь. Схематическое изображение, линий тока для этого режима движения дано на рис. 3.

Рис. 3. Распределение линий тока при учете конвективной электропроводности для «идеально поляризуемой» капли ртути. (Простые стрелки обозначают линии тока электропроводности в растворе и металле, двойные — линии конвективного тока в двойном слое. Направление конвективного тока во внешней и внутренней обкладке противоположны, так как обе обкладки движутся в одну сторону, но несут заряды обратного знака.)



Если обозначить через v_θ тангенциальную скорость течения на поверхности раздела, то конвективный ток, втекающий в круговой слой, лежащий между θ и $\theta + d\theta$, будет равен, очевидно, $\epsilon 2\pi a v_\theta \sin \theta$, вытекающий $\epsilon 2\pi a [\sin \theta \cdot v_\theta]_{\theta+d\theta}$ и разность между вытекающим и втекающим током составит

$$\epsilon 2\pi a \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) d\theta.$$

Приравнявая эту величину электрическому току $J_r 2\pi a \sin \theta d\theta$ на кольцо между θ и $\theta + d\theta$, находим следующее выражение для скорости течения жидкости вдоль поверхности капли при втором режиме

$$v_\theta = -\frac{3}{2} \frac{\kappa E a \sin \theta}{\epsilon}.$$

Скорость движения капли как целого будет поэтому по порядку величины равна

$$U = \frac{\kappa E a}{\varepsilon}. \quad (31)$$

Мы видим, что при втором режиме течения скорость капли оказывается уже не прямо, а обратно пропорциональной плотности поверхностного заряда частицы и, кроме того, прямо пропорциональной электропроводности среды. Сравнивая выражение (31) и (4), мы видим, что второй режим как раз отвечает тому (нереализующемуся обычно у твердых частиц) случаю, когда объемной электропроводностью раствора вблизи частицы можно полностью пренебречь по сравнению с поверхностной. В общем случае мы можем получить приближенное выражение для U на основе следующего рассуждения. Количество электричества, которое переносится в единицу времени благодаря движению поверхности из правой части капли в левую, по порядку величины, равно $-\frac{v_{\pi}}{2} \varepsilon a$. Этот кон-

вективный ток выравнивается током электропроводности в растворе. Так как окружающий каплю электролит по отношению к току, который течет от одного конца капли к другому, имеет сопротивление порядка $\frac{1}{\kappa a}$,

то падение потенциала в растворе вблизи капли, вызываемое этим током электропроводности, по порядку величины равно $-\frac{v_{\pi} \varepsilon a}{\kappa a} \sim -\frac{U \varepsilon}{\kappa}$. По знаку оно обратно падению потенциала вблизи капли, вызванному внешним полем E , которое по порядку величины равно Ea (эффект самоторможения. Вместо уравнения (30) мы получаем

$$U \sim \frac{\varepsilon \left(Ea - \frac{U \varepsilon}{\kappa} \right)}{\mu + \mu'}, \quad (31a)$$

отсюда

$$U \sim \frac{\varepsilon E a}{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}.$$

Точное выражение для скорости движения капли в общем случае, полученное из строгой гидродинамической теории (часть III), следующее:

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}. \quad (32)$$

Формула (32) показывает, что реализация первого или второго режима движения зависит от значения безразмерной величины $\frac{2\mu + 3\mu'}{\varepsilon^2 / \kappa}$.

При $\frac{2\mu + 3\mu'}{\varepsilon^2 / \kappa} \gg 1$, т. е. при большой вязкости и электропроводности и малом поверхностном заряде, реализуется первый режим движения и скорость капли равна

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu'}.$$

При выполнении обратного неравенства $\frac{2\mu + 3\mu'}{\varepsilon^2 / \kappa} \ll 1$, т. е. при ма-

лой вязкости и электропроводности и большом заряде реализуется второй режим движения и скорость капли равна.

$$U = \frac{\kappa E a}{\epsilon}.$$

Удобно ввести в рассмотрение величину подвижности частицы Z , т. е. отношение скорости U к напряженности внешнего электрического поля E

$$Z = \frac{U}{E} = \frac{\epsilon a}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} \quad (32a)$$

и удельной подвижности поверхности z , т. е. величину подвижности при радиусе, равном единице

$$z = \frac{\epsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}}. \quad (32b)$$

В формулах (32a) и (32b) особенно ясно выявляется двоякая природа поверхностной плотности заряда—с одной стороны, заряд является источником движения капли, с другой стороны, наличие заряда является причиной самоторможения и увеличение его ведет к гашению движения.

Подвижность достигает максимального значения при плотности заряда ϵ , равной ϵ_{\max}

$$\epsilon_{\max} = \sqrt{\kappa(2\mu + 3\mu')}$$

и равна в максимуме

$$(z)_{\max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{2\mu + 3\mu'}}.$$

Величина $3ER$ равна максимальной разности потенциалов между точками, лежащими на поверхности частицы, при отсутствии движения. Обозначим ее через $\Delta\Phi_0$. Уравнение (32) может быть выражено еще следующим образом

$$U = \frac{1}{3} \frac{\epsilon(\Delta\Phi_0)}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} = \frac{1}{3} Z_0(\Delta\Phi_0). \quad (33)$$

Интересно отметить, что выражение (32) для скорости металлической капли по форме весьма сходно с соответствующим выражением (5) для твердой (металлической или диэлектрической) частицы.

Если отвлечься от разницы в числовых коэффициентах перед величинами μ , то уравнение (32) может быть получено из формулы (5) заменой величины d в коэффициенте при величинах ϵ и $\frac{\epsilon^2}{\kappa}$ на a .

Этот результат можно наглядно интерпретировать следующим образом: в случае твердой частицы вязкое движение жидкости, вызываемое полем, должно затухать в пределах двойного слоя, т. е. на расстояниях порядка d . В случае же жидкой металлической частицы оно должно затухать в пределах самой частицы, т. е. на расстояниях порядка ее радиуса a . Поэтому во втором случае возникающие вязкие напряжения меньше, а соответствующая подвижность больше, чем в первом в отношении $\frac{a}{d}$. В том же отношении возрастает, однако, при переходе от твер-

дой частицы к жидкой и конвективная электропроводность поверхности, а следовательно и торможение движения, вызванное электрическим полем зарядов, переносимых конвективным током на поверхности частицы.

Рассмотрим теперь особо подвижность ртутных частиц, движущихся

в очень вязкой среде. Пусть при этом имеет место первый режим течения, тогда выполнены неравенства

$$\frac{\varepsilon^2}{\kappa} \ll \mu \text{ и } \mu' \ll \mu.$$

Для скорости капли получаем

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu}.$$

Сравнивая последнее выражение с (1), мы видим, что подвижность ртутной капли, окруженной двойным слоем, при этом равна $3/4$ подвижности, которую имела бы в той же среде твердая частица, несущая свободный заряд, равный заряду внутренней обкладки двойного слоя (и $1/2$ подвижности, которую имела бы такая же жидкая частица).

Поскольку плотность заряда в двойном слое может во много раз превышать возможную плотность свободного заряда, ртутные капли в хорошо проводящем вязком растворе обладают относительно особенно высокими подвижностями.

При выводе уравнения (32) делаются два предположения, которые ограничивают область его применимости; первое из них заключается в том, что при расчете величины пондеромоторных сил и при определении эффекта самоторможения движения не учитывалось существование наряду с объемной электропроводностью раствора еще и поверхностной омической, электропроводности капли. Это допущение, как это было показано в конце § 3, законно только при соблюдении условия $\frac{\varepsilon}{cFa} \ll 1$,

которое, однако, при опытах с макроскопическими каплями обычно выполняется. Более существенно допущение, согласно которому при наличии электрокапиллярных движений пограничное натяжение во всех точках поверхности капли зависит только от потенциала. Это условие не будет выполнено, например, если в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества и установление равновесия между поверхностью и объемом раствора требует некоторого времени вследствие медленности самого процесса адсорбции или диффузии адсорбированного вещества. В этом случае пограничное натяжение и при постоянном φ будет повышено в тех частях капли, где происходит растяжение поверхности ртути (на рис. 2 в правой части капли) и понижено там, где происходит ее сжатие (в левой части капли), что вызовет дополнительное торможение движения поверхности капли и уменьшение ее подвижности [19].

Аналогичные явления должны наблюдаться и в отсутствие веществ, обладающих специфической адсорбируемостью, если только установление равновесия между пограничным слоем и объемом раствора при заданном потенциале не происходит мгновенно. Так, например, если поверхность ртути заряжена отрицательно, а в растворе содержатся наряду с одновалентными и поливалентные катионы, то в поверхностном слое последние находятся относительно в избытке и при сокращении поверхности близлежащие слои раствора ими обогащаются, вследствие чего при том же значении потенциала пограничное натяжение в различных частях поверхности различно. Очевидно, что текущий через раствор ток не выравнивает возникающих таким образом изменений состава раствора, которые могут выравниваться только благодаря диффузии, т. е. сравнительно медленно, так что получающиеся эффекты торможения могут быть весьма значительны.

Возрастание скорости и градиента потенциала также накладывает границы на применимость теории.

Из точной теории вытекает, что если изменение пограничного натяжения вдоль поверхности мало по сравнению с его первоначальным

значением на границе ртуть — раствор и движение капли происходит в области малых значений числа Рейнольдса, то форма капли при движении не изменяется и она остается сферической.

Численные оценки показывают, однако, что при больших значениях ϵ и достаточно крупных каплях скорости движения капли U , определяемые по формуле (32), оказываются настолько большими, что число Рейнольдса $Re = \frac{Ua}{\nu}$, где ν — кинематическая вязкость раствора ($\nu = \frac{\mu}{\rho}$,

где ρ — плотность раствора), оказывается отнюдь не малым по сравнению с единицей. При этом мы выходим за пределы применимости формулы (30) и она должна быть соответствующим образом видоизменена.

Движение жидких тел при значениях числа Рейнольдса больших по сравнению с единицей изучено в гидродинамике с экспериментальной и с теоретической стороны недостаточно. При таком движении капля теряет сферическую форму и приобретает вид некоторого овалоида, обращенного тупым концом вперед.

Что же касается сил, действующих на каплю, то из общих соображений следует, что вязкие напряжения становятся в этих условиях малыми по сравнению с динамическим напором, действующим на каплю, и ими можно пренебречь.

Динамический напор на квадратный сантиметр поверхности капли можно представить в виде

$$P = \rho C_f U^2,$$

где C_f — так называемый коэффициент сопротивления, являющийся сложной функцией числа Рейнольдса. Вид этой функции для интересующего нас случая жидкой капли неизвестен. Можно, однако, предполагать, что он не очень сильно отличается от аналогичной функции для твердого овалоида и коэффициент сопротивления с ростом Re сперва довольно круто убывает, а затем остается почти постоянным в широком интервале чисел Рейнольдса.

Чтобы совсем грубо оценить скорость движения капли при значениях $Re \gg 1$, можно заменить в формуле (30) вязкие напряжения динамическим напором и написать

$$\rho C_f U^2 \sim \epsilon E,$$

т. е.

$$U \sim \sqrt{\frac{\epsilon E}{\rho C_f}}. \quad (34)$$

Поскольку здесь C_f является неизвестной функцией, которую лишь в очень грубом приближении можно считать постоянной, формула (34) имеет лишь полуколичественный характер, она показывает, что при больших значениях Re скорость движения капли должна расти с зарядом медленнее, чем это следует из формулы (32), а также должна слабо зависеть от вязкости раствора и ртути.

Можно полагать, что часть описанных Христиансенем изменений формы капли связана именно с этим эффектом (простые оценки показывают, что в этих опытах значение Re было заметно больше единицы), а не с изменением поверхностного натяжения вдоль поверхности капли, как полагал сам Христиансен.

Это видно еще и потому, что если бы изменение формы капли происходило вследствие изменения поверхностного натяжения, то капля приобретала бы форму овалоида, обращенного острым концом вперед по движению, а не назад, как это имеет место в действительности. В самом деле, в передней части капли поверхностное натяжение понижено и именно эта часть выдавалась бы вперед, образуя острый конец капли, если бы отклонение от сферической формы было бы обусловлено изменением поверхностного натяжения.

В ходе расчетов мы предполагали до сих пор, что максимальное изменение потенциала вдоль капли мало по сравнению с исходным скачком потенциала

$$\varphi_0 = \frac{\varepsilon}{C},$$

где C — емкость двойного слоя.

Максимальное изменение скачка потенциала в двойном слое равно (см. ч. III):

$$\frac{(2\mu + 3\mu')}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} \cdot \frac{3Ea}{2}.$$

Поэтому для применимости теории необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} \cdot Ea \ll \frac{\varepsilon}{C}. \quad (35)$$

Неравенство (35) будет всегда выполнено если $Ea \ll \varphi_0$.

Если последнее неравенство (35) не выполнено, мы не можем более пренебречь изменением плотности заряда вдоль поверхности капли. При этом становится возможным и такое сильное изменение этой величины, что одна сторона капли оказывается заряженной положительно, а другая — отрицательно. Тогда в обоих противоположно заряженных концах капли должно возникнуть движение описанного здесь типа, но направленное в противоположные стороны.

При этом, очевидно, общая скорость движения капли должна резко уменьшаться и капля получает возможность деления на части, как это и наблюдалось Христиансенем.

Перейдем теперь к рассмотрению случая частично поляризуемой капли. Поскольку мы предполагаем, что сдвиг потенциала на границе металл — раствор при прохождении тока мал, для того чтобы капля была не вполне поляризуема, т. е. чтобы на ее поверхности могли разряжаться и образовываться ионы, необходимо, чтобы и до наложения тока существовал обмен ионами между металлом и раствором, как, например, в случае капли ртути в растворе, содержащем ионы Hg^{++} или капли амальгамы цинка в растворе, содержащем ионы Zn^{++} .

В случае частично поляризуемой капли, как мы видели в предыдущем параграфе, влияние тока, текущего через каплю, сводится согласно уравнению (28а) к уменьшению пондеромоторных сил в отношении $1: \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right)$

Это относится как к силам, зависящим от внешнего поля, так и к силам, проистекающим от эффекта самоторможения. Поэтому формула (32а) должна быть написана в виде

$$U = \frac{\varepsilon Ea \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right)^{-1}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right)^{-1}} = \frac{\varepsilon Ea}{(2\mu + 3\mu') \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right) + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}. \quad (36)$$

Так как согласно уравнению (29а), для не вполне поляризуемой капли

$$\Delta\Phi_0 = 3Ea \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right)^{-1},$$

то уравнение (33) в этом случае нужно заменить на

$$U = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon (\Delta \Phi_0)}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2\kappa w}\right)^{-1}} \quad (36a)$$

Согласно уравнению (36), более полный вывод которого будет дан в третьей части, уменьшение w вызывает снижение скорости движения капли. Влияние происхождения тока исчезает если w достаточно велико по сравнению с $\frac{a}{\kappa}$; оно не сказывается также, если капля находится во вто-

ром режиме движения. Действительно, если внешнее поле полностью выравнивается конвективным током, вызванным движением двойного слоя, то возможность прохождения тока через каплю не будет влиять на скорость движения. Однако, как это уже было указано в § 3, вывод уравнения (28a) предполагает независимость w от θ . В случае движущейся капли, движение которой определяет режим размешивания, это условие не выполнено.

Рассмотрим качественно те явления, которые должны наблюдаться в этом случае на примере положительно заряженной капли (рис. 2), как, например, капля ртути в растворе соли ртути. При прохождении тока через каплю в правой части ее поверхности образуются ионы ртути и концентрация их в растворе повышается; напротив, в левой части поверхности капли происходит разряд ионов и обеднение раствора. Изменения концентрации, которые при этом возникают, однако, различны по своей абсолютной величине. Благодаря электрокапиллярным движениям к правой части капли поступает струя свежего раствора с исходной концентрацией, между тем как левая часть капли соприкасается с раствором, обогащенным при прохождении мимо ее правой части, и в результате осаждения ионов на ртути избыточная концентрация исчезает из раствора, так что в струе, отходящей от капли в сторону отрицательных значений y -ов, в среднем концентрация равна концентрации исходного раствора. Так как во время движения струи избыточные ионы ртути успеют несколько продиффундировать от поверхности капли в глубь раствора, то в левой части капли непосредственно к капле будет примыкать слой, несколько обедненный по сравнению с исходным, а на большом расстоянии в растворе сохранится на некоторое время повышенная концентрация раствора. При достаточном удалении от капли все эти изменения концентрации должны исчезнуть и концентрации во всех точках раствора вернуться к своему первоначальному значению. При таком распределении концентраций очевидно, что изменение концентрации по сравнению с первоначальной, а следовательно, и сдвиг потенциала, больше вблизи правой части капли, чем вблизи левой. Иначе говоря, как было уже указано выше, величина w зависит от угла θ и убывает при возрастании угла θ от 0 до π . При этих условиях прохождение тока должно также вызывать некоторый сдвиг среднего значения скачка потенциала в поверхностном слое в сторону увеличения положительного заряда капли.

Если капля заряжена отрицательно, то получается обратная картина явления. Струя жидкости движется относительно капли слева направо и осаждение ионов происходит из раствора с исходной концентрацией ионов металла: обедненный раствор поступает к правой части капли, где происходит восстановление его концентрации до ее первоначального значения. В этих условиях сдвиг потенциала по своей абсолютной величине будет больше в левой части капли, чем в правой, и среднее значение потенциала капли смещается в сторону увеличения отрицательного заряда поверхности металла.

Наличие такой сложной зависимости величин w и θ не позволяет точно рассчитать влияние неполной поляризуемости на скорость движе-

ний. Приближенную оценку можно дать, если использовать уравнение (36) с некоторым средним значением ω . Такое значение может быть получено из выражения для плотности предельного тока диффузии j_d и соотношения $\omega = \frac{RT}{n_M F j_d}$. В. Левичем было найдено (неопубликованные данные), что средняя плотность предельного тока диффузии равна

$$j_d = \frac{I_d}{4\pi a^2} = 0,85 \left(\frac{UD}{a} \right)^{1/2} n_M F c_M \quad (37)$$

в случае жидкой капли и

$$j_d = \frac{I_d}{4\pi a^2} = 1,1 \left(\frac{UD^2}{a^2} \right)^{1/3} n_M F c_M \quad (38)$$

в случае твердой. Здесь I_d обозначает полный ток диффузии на каплю, n_M и c_M — валентность и исходную концентрацию (в г/экв. на 1 см³) ионов металла капли.

В качестве примера определим величину коэффициента $k = 1 + \frac{a}{2\chi\omega}$

при $a = 10^{-2}$ для случая отклонения в электрическом поле капли ртути, падающей под действием силы тяжести в растворе, содержащем нейтральный электролит в концентрации c и ионы ртути в концентрации c_M , причем предполагается соблюдение гидродинамических условий движения жидкой капли (первый случай). Так как $U \sim 30$ см/сек.

$$D \sim 0,8 \cdot 10^{-5}, \quad \chi \sim 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}, \quad n_M = 2,$$

$$\frac{a}{2\chi\omega} = \frac{0,85 U^{1/2} D^{1/2} a^{1/2} F c_M}{2\chi \frac{RT}{Fn_M}} \sim 10^2 \frac{c_M}{c}. \quad (39)$$

Таким образом, величина $k = 1 + \frac{a}{2\chi\omega}$, которую можно назвать коэффициентом деполяризации, зависит от отношения концентрации собственных ионов металла капли и общей концентрации раствора. Если $\frac{c_M}{c} \sim 10^{-2}$, коэффициент этот уже заметно отличается от единицы, и в слу-

чае $c_M = c$, т. е. капли ртути в растворе, содержащем только соль ртути, отклонение падающей капли в электрическом поле уменьшается по сравнению со случаем идеально поляризуемой капли примерно в сто раз. Существенно, что в противоположность утверждениям, встречающимся в литературе, неполная поляризуемость капли всегда приводит к уменьшению ее подвижности по сравнению с каплей, идеально поляризуемой.

Выведенные нами соотношения для подвижности капель в электрическом поле не могли быть проверены на опубликованном в литературе опытным материале. Христиансен, который определил величину отклонения падающих капель количественно, не определял одновременно время падения, размеры же капель в его опытах были настолько значительны ($a = 5 \cdot 10^{-2}$), что даже приближенная оценка скорости их падения в водной среде по формуле Стокса невозможна.

Заслуживает внимания, что в согласии с уравнением (31) в разбавленных растворах величина отклонения зависела не от поля E , а от плотности тока, протекавшего через раствор. В Коллоидно-электрохимическом институте Академии Наук И. Багоцкой проводятся в настоящее

время определения величины подвижности капле ртути в водно-глицериновых растворах электролитов. Полученные пока результаты находятся по порядку величины в согласии с развитой здесь теорией.

Подвижность капле, вычисленная по уравнению (32а), убывает при уменьшении радиуса и для $a = 10^{-4}$ см, что соответствует размерам частиц в золях ртути, исследованных Булем и Зельнером [5], и концентрации 10^{-4} норм. $\kappa \sim 10^{-5}$, $\epsilon \sim 2 \cdot 10^{-6}$ должна равняться $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см/сек. на вольт/см, т. е. приближаться к обычным электрокинетическим подвижностям. Рассмотрение опытных данных в этой работе, в частности появление отрицательных значений заряда в присутствии капиллярно-активных анионов, приводит нас, однако, к выводу, что скорость движения частиц в золях определяется не полным, а эффективным электрокинетическим зарядом, что несовместимо с уравнением (32а), по крайней мере до тех пор, пока размеры частицы, как в рассмотренном случае, существенно превышали толщину двойного слоя. Приходится предположить, что поверхность ртути в исследованных золях благодаря адсорбции, загрязнений из раствора или образованию пленки нерастворимых солей ртути была лишена полной подвижности, вследствие чего капельки ртути в золе вели себя, как твердые частицы. Электрокинетические свойства золь ртути заслуживают нового изучения более совершенными экспериментальными методами.

Выводы

1. Дана количественная теория действия внешнего электрического поля в случае изолирующей частицы, идеально поляризуемой и не вполне поляризуемой металлических частиц.

Показано, что в случае металлической частицы точки приложения сил, действующих на заряды противоположного знака, смещены друг относительно друга на расстояние порядка ее радиуса, а не порядка толщины двойного слоя, как в случае изолирующей частицы.

2. Сопоставлен механизм электрокинетических движений твердых изолирующих и проводящих частиц и электрокапиллярных движений металлических капле и дана теория электрокапиллярных движений для случая идеально поляризуемой капли. Показано существование двух режимов электрокапиллярных движений. При первом режиме скорость движения идеально поляризуемой частицы только числовым коэффициентом порядка единицы отличается от скорости движения частицы, несущей свободный заряд, равный полному заряду внутренней обкладки двойного слоя на поверхности капли. При втором режиме, при котором конвективный ток, вызванный движением поверхности частицы, почти полностью выравнивает внешнее электрическое поле, скорость движения частицы обратно пропорциональна плотности заряда частицы. Определены условия (малая электропроводность и малая вязкость среды, большая величина заряда), которые благоприятствуют переходу от первого режима движения ко второму. Показано, что неполная поляризуемость капли снижает величину ее подвижности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Christiansen, Ann. Phys., (4) **12**, 1072, 1903.
2. Фрумкин, ЖОХ **49**, 207, 1917.
3. Bodforss, Z. Elektrochem., **29**, 127, 1923.
4. Craxford, Phil. Mag., **16**, 268, 1933; Craxford, Gatty a. McKay, Phil. Mag., **23**, 1079, 1937.
5. Nordlund, Koll. Z. **26**, 121, 1920; Bull u. Söllner, ibid., **60**, 263, 1932.
6. Н. Бах, Acta Phys. chim. URSS, **1**, 27, 1934.
7. Smoluchowski u. Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, т. 2, 385, 1914.
8. Фрумкин и Брунс, Acta Phys. Chim. URSS, **1**, 232, 1934; там же, литература по полярнографическим максимумам. См. еще Kolthoff u. Lingane, Polarography, New York, 1941.
9. Брунс, Фрумкин, Подол, Ванюкова и Золотаревская, Acta Phys. Chim. URSS, **9**, 359, 1938; Иофа и Фрумкин, ДАН СССР **20**, 293, 1938; Иофа, Лосев и Третьяков, Журн. физ. хим., **19**, 358, 1945.
10. Seidell, Z. angew. Chem., **48**, 463, 1935; Stackelberg, Antweiber u. Kieselbach, Z. Elektrochem., **44**, 663, 1938; Antwaiter, Z. Elektrochem **44**, 719, 831, 888, 1938; Stackelberg, ibid., **45**, 190, 1939.
11. Крюкова и Кабанов, Журн. физ. хим., **13**, 1454, 1939; **15**, 475, 1941.
12. Smoluchowski, L. c., стр. 366—428.
13. Bikerman, Z. phys. Chem. (A), **163**, 378, 1933; 171, 209, 1934; Trans. Far. Soc., **36**, 154, 1940.
14. Hermans, Phil. Mag., **26**, 650, 1936.
15. Henry, Proc. Roy. Soc. (A), **133**, 106, 1933.
16. Verwey u. Kruyt, Z. phys. Chem., **167**, 137, 1933; Kruyt u. Oosterman, Kolloidchem. Beih. **48**, 377, 1938.
17. С работой Overlack'a, С. В. I, 2673, 1943, к сожалению, в оригинале нам ознакомиться не удалось.
18. Левич, Фрумкин. Журн. физ. хим., **15**, 748, 1941.
Acta Phys. chim., **18**, 325, 1943.
19. Левич, К теории поверхностных явлений, изд. Советская наука, 1940.