



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЮБИЛЕЙНЫЙ СБОРНИК

ПОСВЯЩЕННЫЙ
ТРИДЦАТИЛЕТИЮ
ВЕЛИКОЙ
ОКТЯБРЬСКОЙ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ



*Отдельный оттиск
из части первой*

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • ЛЕНИНГРАД

1 9 4 7

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Ленинский пр. дом № 31

Академик

А. Н. Фрумкин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ



Современное развитие химии характеризуется все большим проникновением физических представлений в область химических фактов и все более широким использованием в химии физических методов исследования. Это позволило в ряде случаев влить новое содержание в важные разделы химической науки. Наряду с этим происходит, однако, и обратный процесс «химизации» ряда разделов классической физики. При более глубоком рассмотрении многих явлений, которые обычно трактовались без учета физико-химических особенностей вещества, оказывается, что в действительности физико-химические факторы играют в них существенную, а иногда и решающую роль. Это относится, в частности, к явлениям деформации твердых тел и течения жидкостей. Исследование механических свойств реальных систем, особенно развившееся в связи с широким использованием в технике новых искусственных материалов (пластмассы, каучуки, искусственное волокно и др.), показало недостаточность того аппарата, которым пользовалась классическая механика идеально упругого твердого тела и ньютоновской жидкости.

Ряд исследователей, следуя американскому ученому Бингэму, искали выход из этого положения в создании новой науки — «реологии» (от *ρεον* — течь), науки о механических свойствах тел, промежуточных между твердыми телами и жидкостями и обладающих свойством пластичности,

т. е. способностью течь под влиянием внешних сил. Однако развитие реологии имело по преимуществу формальный характер и почти не привело к созданию новых физических представлений. Больший успех имели, как мне кажется, те работы, в которых делались попытки непосредственно применить физико-химические представления к объяснению механических свойств. Особенно существенные результаты были получены у нас и за границей (Марк, Кун, Эстбери, Френкель, Каргин, Александров) в области высокомолекулярных соединений. Применение методов статистической физики и теории строения вещества позволило далеко продвинуться в объяснении упругих и пластических свойств высокополимеров и связать макроскопическое механическое поведение этих тел со свойствами их отдельных молекул. Наряду с изучением высокополимерных соединений такое направление, которое можно было бы назвать физико-химической механикой, привело к ряду важных результатов и в других случаях. Достаточно упомянуть, например, о работах академика Ребиндера, показавших, какое значение при процессах деформации и разрушения твердых тел имеет проникновение в микроцели на поверхности тела адсорбирующихся веществ, и выявивших огромное влияние внешней среды на прочность и твердость.

В настоящей статье приведены основные результаты исследований, проведенных в Институте физической химии Академии Наук СССР и посвященных выяснению роли физико-химических явлений в одном из простейших случаев движения, а именно, движения на границе двух жидкостей или на границе между жидкостью и газом.¹ Интерес к этой проблеме существовал давно. Он был связан с известным уже в древности явлением гашения волн пленкой масла, которое упоминается и в стихах Тютчева:

И на бунтующее море
Льет примирительный olej.

Рамки настоящей статьи не позволяют мне подробнее остановиться на теории этого интересного явления, в выяснении механизма которого выдающуюся роль сыграли работы советских исследователей [1, 2], хотя теория эта имеет много точек соприкосновения с предметом настоящей статьи. Замечу только, что использованный нами способ трактовки влияния

¹ Теоретическая часть этой работы проводилась В. Г. Левинем и автором, экспериментальная — Т. А. Крюковой и Н. А. Бондойко.

физико-химических факторов на условия движения на жидких границах раздела в некоторых отношениях существенно отличается от способа, использованного Р. Ивановым и В. Шулейкиным, и более близок к способу, применявшемуся В. Левичем.

При рассмотрении движения жидкости относительно твердого тела в гидродинамике принимается, что касательная скорость жидкости у поверхности твердого тела равна нулю, т. е. что отсутствует скольжение. Это условие можно рассматривать как условие физико-химического характера. Однако для его практического выполнения достаточно, чтобы трение между слоем жидкости, прилегающим к твердому телу, и его поверхностью было того же порядка, что и трение между двумя слоями жидкости. При этих условиях скорость жидкости непосредственно у поверхности твердого тела будет мала по сравнению со скоростью на макроскопических расстояниях от него, и ею можно будет пренебречь.¹

В случае границы между двумя жидкостями требование равенства касательной скорости нулю отпадает и заменяется условием равенства касательных скоростей обеих жидкостей у общей границы раздела. Если бы дело этим ограничивалось, то тангенциальное движение у поверхности раздела могло бы происходить беспрепятственно, и для случая, когда вязкости обеих жидкостей — величины одного и того же порядка, условия движения на границе раздела в этом смысле не отличались бы от условий в середине каждой из фаз.

Более подробное рассмотрение показывает, однако, что вывод этот правилен только при определенных свойствах поверхности жидкости, а именно: пограничное натяжение на этой поверхности не должно зависеть от состояния движения; натяжение поверхности, которая подвергается сжатию или расширению, не должно отличаться от натяжения покоящейся поверхности. Такое условие выполняется для чистой поверхности индивидуальной жидкости, по крайней мере при не слишком больших скоростях деформации. Возможно, что в случае очень больших ско-

¹ Условия движения жидкости вблизи поверхности твердого тела усложняются при наличии силового поля, непосредственно действующего на слой жидкости, прилегающий к поверхности, например в случае электроосмотического движения жидкости. Однако скорости, которые при этом возникают, по порядку величины малы по сравнению со скоростями у жидких поверхностей раздела, и на них дальше не будут останавливаться.

ростей строение поверхностного слоя может отличаться от равновесного, например из-за разницы в степени ориентации молекул на поверхности; однако достаточно надежных данных по этому вопросу не имеется (см. ниже).

Иначе обстоит дело с поверхностью, на которой имеется какой-нибудь адсорбированный слой, например ионов или молекул растворенного вещества. В этом случае растяжение и сжатие поверхности приводят к изменению поверхностной концентрации адсорбированных частиц, а следовательно и к изменению пограничного натяжения. Последнее будет возрастать при увеличении концентрации адсорбированного вещества и уменьшаться в обратном случае; таким образом, изменение пограничного натяжения всегда приводит к возникновению сил, противодействующих деформации поверхности и затрудняющих движение.

Зависимость пограничного натяжения от деформации поверхности в статических условиях была впервые рассмотрена Гиббсом [3]. Гиббс ввел представление о модуле упругости поверхности, выражающем изменение пограничного натяжения σ при изменении величины поверхности s на ds . Модуль упругости поверхности A можно, следовательно, определить соотношением

$$d\sigma = A \frac{ds}{s}. \quad (1)$$

При этом предполагается, что при изменении величины поверхности сохраняется равновесие между поверхностным слоем и непосредственно прилегающим к нему слоем жидкости. Здесь я не останавливаюсь подробнее на предложенном Гиббсом способе рассмотрения, так как последний относится к случаю, отличному от того, который нас будет интересовать в дальнейшем; однако, следуя ходу мыслей Гиббса, не трудно найти значения модуля упругости для различных состояний пограничного слоя. Таким образом, получаются следующие выражения для A :

1) На поверхности находится двойной электрический слой, причем плотность заряда равна ε , а емкость двойного слоя C

$$A = \frac{\varepsilon^2}{C}. \quad (2)$$

2) Поверхность адсорбирует молекулы растворенного вещества из объемного слоя толщиной h , причем концентрация адсорбируемого ве-

щества равна c , а равновесное значение адсорбции на единицу поверхности Γ_0

$$A = \frac{RT\Gamma_0^2}{ch}, \quad (3)$$

R обозначает здесь газовую постоянную, а T — температуру.

3) На поверхности находится слой молекул, которые не могут переходить в объем; их поверхностная концентрация равна Γ_0 . В этом простейшем случае

$$A = \Gamma_0 \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma_0} \right]. \quad (4)$$

Представления Гиббса об изменчивости пограничного натяжения в присутствии адсорбированных молекул часто использовались качественно, например для объяснения устойчивости жидких пленок (так называемый эффект Гиббса — Марангони); однако они не подвергались количественной проверке. Осталось без внимания и то обстоятельство, что модуль упругости в случае адсорбции растворимых молекул оказывается пропорциональным квадрату количества адсорбированного вещества, в то время как обычно действие адсорбированного вещества сказывается лишь в первой степени.

Причина того, что представления Гиббса были мало использованы, заключается в следующем. В реальных условиях, особенно при наличии заряженных ионов или адсорбированных молекул, мы имеем дело не с зависимостью пограничного натяжения от величины деформации, а с его зависимостью от скорости деформации. Иначе говоря, требуется решение задачи не в статических, а в динамических условиях. Дело в том, что наряду с переносом адсорбированных частиц движущейся поверхностью, приводящим к нарушению равномерности распределения этих частиц по поверхности и к изменению пограничного натяжения, всегда существуют процессы рассеяния, вызывающие выравнивание этих нарушений.

Поясним это на конкретном примере движения заряженной поверхности. Рассмотрим те движения, которые возникают при падении жидкой капли или поднятии пузырька газа в жидкой среде. Картина этих движений (в разрезе) изображена на фиг. 1, где скорость движения жидкости (по отношению к системе координат, связанной с каплей) обозначена стрелками. Падающая капля омывается окружающей ее жидкостью,

При этом в капле возникают вихреобразные движения: вблизи поверхности капли жидкость в ней движется вместе с окружающей средой, а в середине капли жидкость движется в обратном направлении. Легко понять, что поверхность капли в нижней ее части подвергается непрерывному растяжению, а в верхней — сжатию. Если на поверхности находится двойной слой из зарядов противоположного знака, как это схематически изображено на фиг. 1, то плотность зарядов в нижней части капли уменьшается вследствие растяжения поверхности, а в верхней части увеличивается вследствие сжатия. Благодаря этому в окружающей среде появляется электрическое поле и течет электрический ток, который частично выравнивает возникшие различия в плотности зарядов. Сила этого тока, очевидно, зависит от геометрических условий и электропроводности среды. Стационарное состояние системы определяется соотношением между скоростью переноса зарядов движущейся поверхностью и скоростью, с которой происходит выравнивание возникающей разности потенциалов электрическим током.

Подобным же образом можно рассмотреть случай, когда на поверхности капли находятся не ионы, а нейтральные молекулы, адсорбированные из раствора. Поверхностная их плотность в нижней части капли из-за постоянного растяжения поверхности будет, очевидно, меньше, чем это соответствовало бы равновесию с исходным раствором; в верхней же части значение поверхностной плотности будет превышать равновесное. Поэтому на нижней части капли все время идет процесс адсорбции из раствора, а в верхней — обратный процесс десорбции. Процессы эти вызывают изменение концентрации адсорбирующегося вещества в прилегающих к



Фиг. 1. Движение жидкости при падении капли и вызываемое им изменение распределения зарядов двойного слоя.

Маленькие стрелки обозначают направление движения жидкости, большие — направление движения капли в целом.

канале слоев раствора; последние, очевидно, будет уменьшаться вблизи нижнего конца капли и увеличиваться вблизи верхнего. Возникающие разности концентраций выравниваются благодаря объемной диффузии в жидкости, окружающей каплю; скорость этого процесса зависит от коэффициента диффузии растворенного вещества и размешивания жидкости, вызванного движением поверхности. Стационарное состояние, которое устанавливается при этом, определяется, как и в выше рассмотренном случае, взаимоотношением скоростей конвективного переноса вещества движущейся поверхностью жидкости и выравнивания нарушений равновесного состояния системы.

Наконец, можно рассмотреть и случай, когда на поверхности имеется адсорбированный слой нерастворимых молекул. Здесь также нужно учесть выравнивание вызванных конвективным переносом изменений поверхностных концентраций благодаря поверхностной диффузии адсорбированных молекул в направлении, обратном движению поверхности. В. Г. Левичем и автором были даны математические выражения, определяющие зависимость пограничного натяжения от скорости деформации поверхности в условиях падения капли [4]. Обозначим скорость тангенциального движения поверхности через $\vec{v}_{tg}$. Тогда скорость деформации поверхности выражается математически через поверхностную дивергенцию $\vec{v}_{tg}$, т. е. $\text{div}_s \vec{v}_{tg}$. Введем величину e , которую мы определим как отношение изменения пограничного натяжения к скорости деформации поверхности:

$$\Delta\sigma = e \text{div}_s \vec{v}_{tg}. \quad (5)$$

Величину e , в отличие от модуля поверхностной упругости Гиббса A , можно назвать динамической упругостью.

В литературе, например, в работах французского физика Буссинеска, уже использовалось представление о существовании величины, определяемой сходным образом; для нее предлагалось название — «поверхностная вязкость». Однако эти представления существенно отличны от наших. Буссинеск рассматривал поверхностную вязкость как специфическое свойство поверхности жидкости. Между тем, как будет показано дальше, величина e определяется не только свойствами поверхности, но и свойствами системы в целом, в частности природой объемной фазы и

геометрическими размерами. Сам термин «поверхностная вязкость» может привести к недоразумениям, так как под поверхностной вязкостью в литературе по поверхностным явлениям часто понимается другая величина, с которой приходится иметь дело при исследовании течения мономолекулярных слоев в двухмерных капиллярах. На возможность измерения этой величины, аналогичной обычной объемной вязкости, впервые указали Талмуд и Бреслер [5]. Поверхностная же вязкость Буссинеска аналогична не обычной объемной вязкости, а величине, которую в гидродинамике называют «второй вязкостью».

Развитая нами теория приводит к следующим выражениям для e :

1) На поверхности находится двойной электрический слой

$$e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{z} a, \quad (6)$$

где z — электропроводность раствора, окружающего каплю, a — радиус капли.

2) На поверхности находятся молекулы вещества, адсорбированные из раствора

$$e = \frac{RT\Gamma_0^2}{c} \frac{\delta}{D}, \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества, а δ — толщина так называемого диффузионного слоя Нернста. Величину δ можно определить следующим образом. Если концентрация растворенного вещества у поверхности равна c' , а в середине раствора c , то скорость диффузии к единице поверхности равна $\frac{(c - c')D}{\delta}$. Величина δ зависит от скорости движения раствора [6] и, как показала последняя работа Левича и Меймана, даже при заданной скорости и данных геометрических условиях является только приближенно постоянной. Уравнение (7) выведено в предположении, что скорость процессов адсорбции и десорбции велика по сравнению со скоростью объемной диффузии.

3) На поверхности находятся нерастворимые адсорбированные молекулы

$$e = \left| \frac{\partial z}{\partial \Gamma_0} \right| \frac{\Gamma_0 a^2}{D_s}, \quad (8)$$

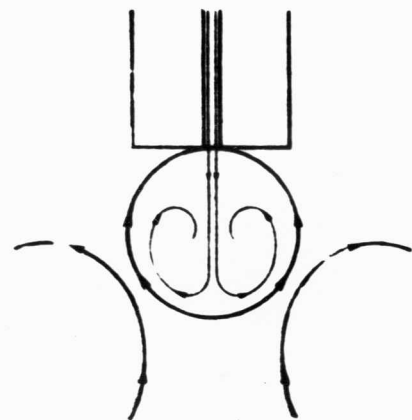
где $\left| \frac{\partial z}{\partial \Gamma_0} \right|$, как и в уравнении (4), обозначает равновесное значение произ-

водной от пограничного натяжения по адсорбированному количеству с положительным знаком, а D_s — коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных молекул.

Если сопоставить полученные нами выражения для ϵ со значениями модуля поверхностной упругости Гиббса, то оказывается, что отношение $\epsilon : A$ имеет всегда размерность времени. Легко убедиться, что это отношение представляет собой время релаксации, необходимое для того, чтобы вызванное движением поверхности изменение равномерного распределе-

ния ионов или молекул на поверхности исчезло бы (точнее, уменьшилось бы до $1/e$ от своей первоначальной величины). Изложенного достаточно, чтобы пояснить общие физические основы рассмотренной нами группы явлений.

Посмотрим теперь, как сказывается вызываемое движением поверхности изменение ее состояния на наблюдаемых на опыте свойствах системы. При этом используем два примера, а именно: падающую каплю как простейший случай, для которого расчеты могут быть проведены с наибольшей точностью, и каплю, вытекающую из капилляра.



Фиг. 2. Движение поверхности при вытекании капли.

При вытекании капли одной жидкости в другую, например капли ртути в воду, на границе между обеими жидкостями возникают движения, аналогичные движениям вблизи поверхности падающей капли. Движения эти изображены схематически на фиг. 2. Теория, развитая для падающей капли, может быть приближенно перенесена и на вытекающую каплю. Гидродинамические условия в этом случае гораздо сложнее; однако, не говоря уже о том практическом значении, которое имеет исследование явлений на вытекающей капле из-за широкого использования капельного электрода в полярографическом анализе, изучение процессов на вытекающей капле имеет ряд преимуществ, которые будут ясны из дальнейшего. В общем экспериментальное исследование этих явлений и проверка теории могут идти по следующим четырем направлениям:

1) *Прямое измерение скорости движения поверхности.*

Как было разъяснено выше, изменение пограничного натяжения вызывает торможение тангенциального движения на границе раздела. Математическая теория приводит к следующему соотношению:

$$v = v_0 \frac{2\eta + 3\eta'}{2\eta + 3\eta' + \gamma} \quad (9)$$

где v_0 — скорость тангенциального движения в отсутствие торможения, т. е. для «чистой» поверхности, v — скорость в тех же условиях, но при наличии эффектов торможения, η и η' — вязкости окружающей среды и капли соответственно, а γ — величина, определяющая эффект торможения и связанная с ранее рассмотренной величиной ϵ простым соотношением

$$\gamma = \frac{2\epsilon}{a} \quad (10)$$

Проверка уравнения (9) требует прямых измерений скорости движения жидкости вблизи поверхности капли. Такие измерения представляют значительные трудности и не очень точны. Для случая торможения зарядами двойного электрического слоя уравнения (6) и (10) дают $\gamma = \frac{\epsilon^2}{\kappa}$, следовательно [7]

$$v = v_0 \frac{2\eta + 3\eta'}{2\eta + 3\eta' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} \quad (11)$$

Как видно из уравнения (11), v делается малым при больших значениях заряда капли ϵ или малых электропроводностях κ .

Уравнение (11) было подвергнуто проверке Т. Крюковой для случая капель ртути, вытекающих в растворы хлористого калия различной концентрации. Величина заряда ϵ изменялась при этом поляризацией капли, что легко осуществимо в случае капли ртути, вытекающей из капилляра. Величина v определялась визуально по движению взвешенных в жидкости частиц угля, которые увлекаются движущейся жидкостью. В полном соответствии с уравнением (11) оказалось, что тангенциальное движение жидкости происходит либо при очень малых значениях ϵ , либо при больших ϵ , т. е. в хорошо проводящих растворах. В других случаях скорость v делается очень малой и ею можно пренебречь, иначе говоря, вытекающая капля растет только радиально, как раздувающийся резиновый шарик.

Этот вывод имеет существенное значение для полярографии. Дело в том, что основное количественное соотношение полярографического анализа, связывающее силу тока, который может течь на капельный электрод, с концентрацией растворенного вещества, так называемое уравнение Ильковича — Райдиля — Мак Гиллаври, которое во многих случаях хорошо оправдывается на опыте, выводится в предположении именно такого радиального роста. В практической полярографии условия действительно обычно выбираются таким образом, чтобы обеспечить отсутствие тангенциальных движений (малая электропроводность раствора, присутствие адсорбирующихся веществ). При дальнейшем развитии полярографии начали, однако, во многих случаях пользоваться и хорошо проводящими растворами, в которых, согласно уравнению (11), тангенциальные движения могут беспрепятственно развиваться, и встретились с резкими отклонениями от обычных соотношений. До того, как нами была разработана теория тангенциальных движений, отклонения эти в работах, например, американских авторов получили неправильные объяснения, иногда противоречащие основным электрохимическим представлениям [8].

2) Измерение скорости падения капли.

Еще Релей обратил внимание на то обстоятельство, что существование тангенциального движения поверхности должно влиять на скорость падения капли. При наличии тангенциального движения вязкое сопротивление среды уменьшается по сравнению с тем сопротивлением, которое встретило бы твердое тело. Математическая теория падения капель была дана Адамаром и Рыбчинским. Они показали, что скорость падения жидкой капли u определяется уравнением

$$u = u_s \frac{3a + 3a'}{2a + 3a'}, \quad (12)$$

где u_s — скорость падения твердого шарика того же радиуса, вычисленная по известной формуле Стокса. Если a значительно больше a' , как, например, в случае падения капли ртути в глицерине или поднятия пузырька воздуха в воде, уравнение (12) приобретает следующий вид:

$$u = \frac{3}{2} u_s. \quad (13)$$

т. е. скорость падения жидкой капли в полтора раза превышает скорость, вычисленную по Стоксу. Так как вопрос о скорости падения капель пред-

ставляет интерес и с точки зрения практической вискозиметрии, то уравнения (12) и (13) неоднократно подвергались проверке, однако в общем с неудовлетворительными результатами. Наблюдаемые скорости падения обычно оказывались гораздо ближе к стоксовым скоростям, чем это следовало из теории. Хотя неоднократно высказывалось предположение, что эти отклонения от теории вызваны какими-то поверхностными явлениями, но до последнего времени не удалось дать удовлетворительного объяснения этого комплекса явлений. Нами было показано [4, 7], что при наличии торможения тангенциального движения скорость падения выражается соотношением

$$u = u_s \frac{3\alpha + \gamma}{2\alpha + \gamma} \quad (14)$$

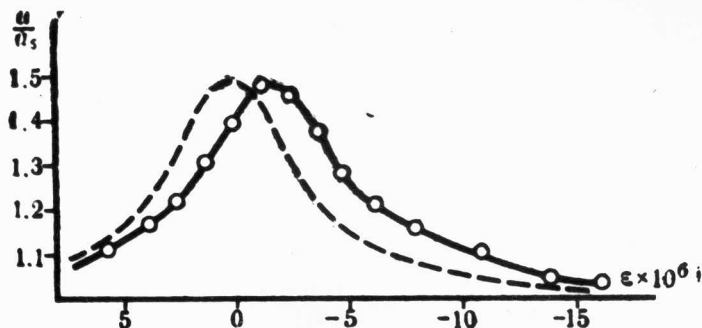
(для простоты ограничиваюсь здесь случаем, когда $\mu \gg \mu'$). Если торможение зависит от присутствия двойного слоя, то $\gamma = \frac{\varepsilon^2}{\kappa}$ и

$$u = u_s \frac{3\alpha + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}{2\alpha + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} \quad (15)$$

Таким образом, скорость падения капли должна зависеть от ее заряда и электропроводности среды. Этот вывод нашел свое подтверждение в работе Багодкой и Фрумкина [9], исследовавших зависимость скорости падения капель ртути в глицерине от величины первоначально сообщенного им заряда. Результаты одной из серий опытов приведены на фиг. 3. Как видно из рисунка, изменение величины заряда действительно позволяет варьировать скорость падения от значений, в полтора раза превышающих скорость по Стоксу (при малых зарядах), до значений, соответствующих скорости падения твердого шарика (при больших зарядах). Опыт подтверждает выводы теории и количественно; небольшое смещение экспериментальной кривой по сравнению с теоретической вызывается, как было показано в цитированной работе, действием следов кислорода, растворенного в глицерине, которые не удается полностью удалить; они несколько смещают величину заряда капли во время ее падения в положительную сторону. Изменение скорости падения, как показали опыты Багодкой, происходит и при адсорбции растворенных в глицерине поверхностно активных веществ.

3) *Непосредственное доказательство переноса зарядов или адсорбированных частиц движущейся поверхностью.*

Как было показано выше, тангенциальное движение очищает нижнюю часть поверхности и собирает заряды двойного слоя или адсорбированные молекулы в ее верхней части. Это приводит в случае наличия двойного слоя на поверхности к возникновению разности потенциалов между верхним и нижним концом капли, которую и нужно рассматривать как



Фиг. 3. Зависимость скорости падения капли ртути от ее заряда ϵ в насыщенном растворе Na_2SO_4 в глицерине;

$$\chi = 8.1 \cdot 10^{-6}, \mu = 7.2.$$

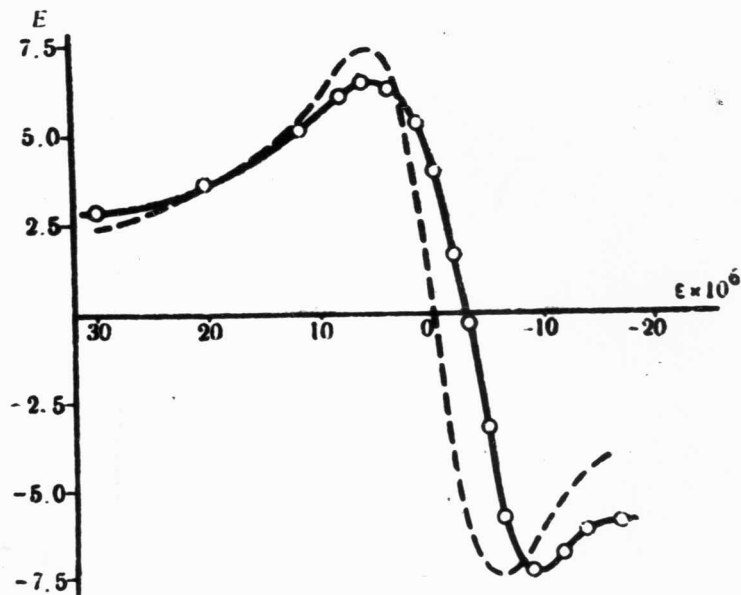
Пунктирная кривая — теоретическая, вычисленная по уравнению 15; кружки — опытные данные

источник силы, тормозящей движение. В случае наличия адсорбированных молекул подобным же образом в растворе возникает разность концентраций. Непосредственно измерить разность потенциалов $\Delta\Phi$ между полюсами падающей капли не удастся; однако легко показать, что ее существование приводит к появлению градиента потенциала E в столбе жидкости, в котором происходит падение капли, связанного с $\Delta\Phi$ простым соотношением

$$E = 2N\Delta\Phi \frac{s}{S}, \quad (16)$$

где N — число капель, которые одновременно приходятся на единицу длины трубки, χ — сечение капли и S — сечение трубки, в которой происходит падение капель. Развита нами теория позволяет выразить величину $\Delta\Phi$, а следовательно и E , через заряд капли, скорость падения, электропроводность и вязкость среды [7]. Как видно из фиг. 4, построенной по результатам измерений Н. Багоцкой, выводы теории прекрасно подтвер-

зависают на опыте. Интересно, что при возрастании заряда величина E сначала растет, а затем проходит через максимум и начинает падать. Это происходит вследствие того, что большие заряды тормозят движение поверхности и таким образом уничтожают причину возникновения разно-



Фиг. 4. Зависимость напряжения электрического поля E (в милливольтх на 1 см), возникающего при падении капель ртути в 0.03 N растворе KBr в глицерине, от ее заряда: $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 9$.

Пунктирная кривая — теоретическая, кружки — опытные данные

сти потенциалов. Величина $\Delta\Phi$ оказывается неожиданно большой. Так, расчет и опыт показывают, что при падении капля ртути с радиусом 0.6 мм в 0.015 N растворе KBr в глицерине разность потенциалов между верхним и нижним концами капельки достигает 0.4 В.

4) Измерение скорости химической реакции, протекающей на границе капли и окружающей среды.

Этот метод, использующий несколько более сложные взаимоотношения, является, однако, наиболее плодотворным как в практическом, так и в теоретическом отношении. Поясним, на чем он основан. Предпо-

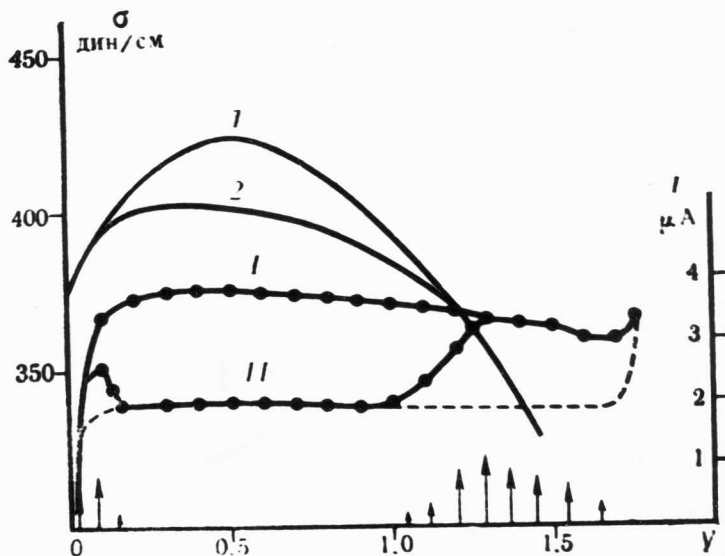
должны, что на границе между каплей и окружающим раствором течет химическая реакция, скорость которой определяется диффузией какого-нибудь растворенного вещества к поверхности капли. Примером такой реакции может служить восстановление ионов ртути на катодно поляризованном ртутном капельном электроде. Тангенциальное движение поверхности, вызывающее размешивание раствора, увеличивает подачу вещества и ускоряет реакцию; в приведенном конкретном случае оно увеличивает, следовательно, силу тока, который может проходить через электрод. В случае вытекающей капли скорость подачи вещества в отсутствие тангенциального движения, как уже было указано выше, определяется уравнением Пльковича. Таким образом, наличие тангенциального движения приводит к появлению токов, превышающих токи, вычисленные по этому уравнению. В. Левичем было показано, что между скоростью тангенциального движения v и вызванным этим движением током диффузии растворенного вещества существует соотношение

$$j = 0.85 \left(\frac{Dv}{a} \right)^{1/2} c, \quad (17)$$

где j — число грамм-молей вещества, диффундирующих в единицу времени к единице поверхности, c — концентрация растворенного вещества, D — его коэффициент диффузии. Таким образом, измерение тока, текущего на капельный электрод, позволяет сделать количественные выводы о величине скорости движения поверхности. Явления адсорбции, приводящие к торможению движения, вызывают одновременно уменьшение силы тока вплоть до значений, соответствующих формуле Пльковича. Зависимость между силой тока, текущего на капельный электрод, и тангенциальным движением поверхности, связанным с вытеканием, была экспериментально обнаружена Крюковой и Кабановым [10] и изучена Крюковой [11] на большом опытном материале; теоретическое ее истолкование сделалось возможным благодаря изложенной здесь теории.

Использование капли в качестве электрода позволяет исследовать движение поверхности при различных потенциалах. В частности, таким способом удастся определить тормозящее действие зарядов двойного слоя на движение поверхности, о котором мы уже говорили. Далее, варьируя разность потенциалов, можно изменять условия адсорбции органических молекул на границе ртуть | раствор. Мы здесь не можем оста-

называются на теории этого эффекта, хорошо известного из учения об электрокапиллярных явлениях. Укажем только, что адсорбция органических молекул происходит на границе ртуть-раствор лишь при не слишком больших значениях заряда поверхности в пределах определен-



Фиг. 5. Влияние адсорбции на зависимость тока от напряжения при наличии тангенциальных движений поверхности.

Кривая *I* — зависимость тока *I* от напряжения *U* для 1*N* $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4}$ *N* Hg_2^{++} ; кривая *II* — то же в присутствии 0.1 мол. бутилового спирта; пунктирная кривая — то же после полного подавления движения добавкой желатинина. Кривая *I* — зависимость пограничного напряжения ξ от потенциала в 1*N* Na_2SO_4 ; кривая 2 — то же в присутствии 0.1 мол. бутилового спирта.

Стрелки показывают скорость движения поверхности ртути

ного интервала потенциалов, который всегда включает точку, соответствующую нулевому заряду поверхности, но несколько меняется от вещества к веществу. Это своеобразное сочетание гидродинамических и электрохимических факторов приводит к картине явлений, изображенной на фиг. 5. Кривая *I* выражает зависимость тока от наложенного напряжения в 1*N* растворе Na_2SO_4 , содержащем небольшое количество ионов ртути, при наличии тангенциального движения поверхности. Пунк-

тирная кривая даст ту же зависимость для случая, когда тангенциальное движение полностью подавлено и капля растет только радиально (этого можно достигнуть, например, добавляя в раствор желатину). Кривая *II* получается в том случае, если к раствору Na_2SO_4 добавить бутилового спирта. Как видно из приведенных в верхней части чертежа кривых, выражающих зависимость пограничного натяжения ртуть | раствор от наложенной разности потенциалов для случая чистого раствора Na_2SO_4 и Na_2SO_4 + бутиловый спирт, последний адсорбируется только при поляризациях в пределах от $-0,2$ до $-1,2$ V. В этих же пределах исчезает тангенциальное движение поверхности, скорость которого изображена стрелками в нижней части чертежа, и кривая *II* сливается с пунктирной кривой тока на радиально растущую каплю. Этим методом можно детально изучить закономерности адсорбции органических молекул и вызываемого ею торможения движения.

Из уравнения (9) следует, что уменьшение скорости тангенциального движения определяется величиной коэффициента, который для случая торможения, вызываемого адсорбцией молекул из раствора, согласно уравнениям (7) и (10), равен

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2 \delta}{Dac} \quad (18)$$

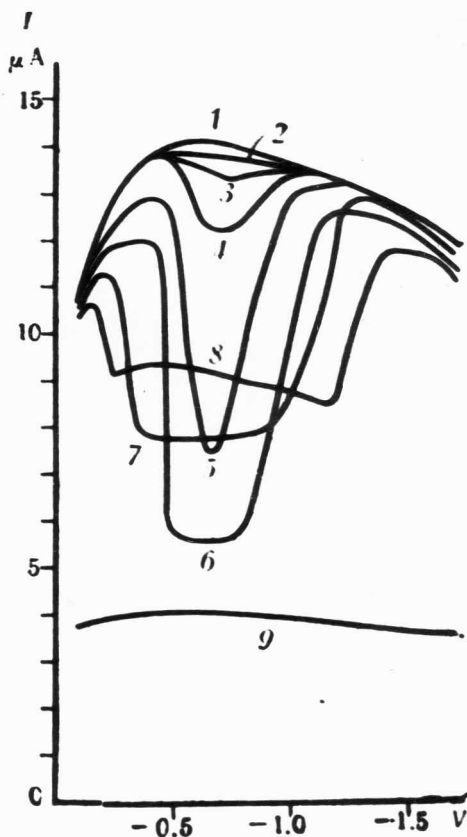
В выражение для γ входит квадрат величины адсорбции Γ_0 . Как известно, при увеличении молекулярного веса в гомологических рядах адсорбируемость растет согласно правилу Траубе, увеличиваясь приблизительно в три раза при удлинении цепи на одну группу CH_2 . Из уравнения (18) следует, что торможение должно расти в гомологическом ряду с увеличением длины цепи не в 3, а в 3^2 , т. е. в 9 раз; иными словами, тот же эффект торможения должен получаться для вещества с более длинной цепью при девятикратном разбавлении. В табл. 1 приведены полученные Крю-

Таблица 1

Спирты	c	c_n / c_{n+1}
Пропаноловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-2}$	
Бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-3}$	8
Амилловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10
Гептиловый $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$(8,5)^2$

ковой значения концентраций нормальных спиртов, которые дают одинаковый эффект торможения, будучи добавлены к раствору $3\text{ N KCl} + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N HgCl}_2$, а именно снижают величину избыточного тока на одну треть. В последнем столбце даны отношения концентраций c для двух последовательных членов гомологического ряда. Как видно, отношение это действительно равно приблизительно 9.

Нужно отметить, что до сих пор не было известно эффектов, которые возрастали бы с такой быстротой при увеличении длины цепи; обнаружение такого эффекта — убедительное подтверждение правильности теории. Зависимость величины γ от концентрации определяется, согласно уравнению (18), изменением величины Γ_0^2/c . При малых значениях c величина Γ_0 приблизительно пропорциональна c , и поэтому γ растет с ростом c . При больших концентрациях Γ_0 достигает некоторого предела вследствие заполнения поверхности адсорбированными молекулами и дальнейшее увеличение c приводит уже к уменьшению γ . Таким образом, величина γ при увеличении концентрации должна сначала расти, достигнуть максимума и затем начать убывать. Этот второй интересный вывод из теории также нашел свое подтверждение на опыте, как видно из фиг. 6, на которой приведены полученные Крюковой кривые зави-



Фиг. 6. Зависимость тока I от напряжения V при наличии тангенциальных движений поверхности в растворах $3\text{ N KCl} + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N HgCl}_2$ в присутствии бутилового спирта.

Концентрации спирта: 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-3}$ мол.; 3— $3 \cdot 10^{-3}$ мол.; 4— $6 \cdot 10^{-3}$ мол.; 5— $1.1 \cdot 10^{-2}$ мол.; 6— $3 \cdot 10^{-2}$ мол.; 7— 10^{-1} мол.; 8— $3 \cdot 10^{-1}$ мол.; 9—величина тока при полном торможении тангенциальных движений

симости силы тока от поляризации для растворов $3N\text{ KCl} + 3 \cdot 10^{-4} N\text{ HgCl}_2$, содержащих добавки норм. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в различной концентрации. Как видно из рисунка, наибольшее торможение соответствует некоторой промежуточной концентрации спирта, равной $3 \cdot 10^{-2}$ мол.; при дальнейшем увеличении концентрации область торможения продолжает расширяться, но самый эффект торможения уменьшается.

При выводе значений ϵ и γ для торможения движения адсорбированными молекулами мы предполагали, что скорость выравнивания изменений поверхностной концентрации адсорбированных молекул определяется диффузией в объеме раствора. Однако такое предположение правильно только в том случае, если сами процессы адсорбции и десорбции протекают достаточно быстро. Нами были получены выражения для ϵ и γ и в предположении, что медленной стадией является не диффузия к поверхности, а сам процесс адсорбции [4]. Эти выражения приводят к иным значениям для величины торможения и ее зависимости от концентрации, которые, однако, по крайней мере для случая спиртов нормального ряда, в отличие от уравнения (18), не согласуются с опытными данными. Таким образом, исследование этих эффектов позволяет решить, какая стадия адсорбционного процесса самая медленная, и дает новый способ изучения кинетики адсорбционных процессов в растворах.

Приведем еще один пример применения этих методов к кинетическим проблемам. Оказывается, что на основании такого рода измерений можно утверждать, что равновесное состояние двойного электрического слоя на границе ртуть | водный раствор электролита устанавливается за промежуток времени меньше 10^{-5} сек. Этот предел по крайней мере в 10 раз ниже того, который до сих пор удавалось установить с помощью наиболее совершенных непосредственных электрических измерений.¹ Сильная зависимость величины торможения органическими молекулами от длины цепи и в более общем случае от их способности адсорбироваться приводит к тому, что скорость движения поверхности оказывается чрезвычайно чувствительной к присутствию ничтожных количеств загрязнений.

¹ За такой же промежуток времени должно устанавливаться равновесное значение поверхностного натяжения чистой поверхности воды, что заставляет усомниться в правильности экспериментальных работ, в которых авторы пытались обнаружить различие между динамическим и статическим натяжением воды.

Поэтому для получения воспроизводимых значений при этих измерениях приходится подвергать исследуемые вещества гораздо более тщательной очистке, чем это необходимо в случае обычных адсорбционных измерений.

Соединения, хорошо адсорбирующиеся на границе ртути | раствор, могут быть обнаружены по изменению формы кривой ток — напряжение на капельном электроде уже в ничтожно малых концентрациях. Например, β -нафтол оказывает уже заметное действие при концентрации 10^{-8} моля на литр. Кратковременное соприкосновение раствора с органическими веществами, например резиновой пробкой или бумажным фильтром, делает его уже совершенно непригодным для использования в этих измерениях, так как попадающих при таком соприкосновении в раствор ничтожных количеств загрязнений уже вполне достаточно, чтобы вызвать сильное торможение движения поверхности [11]. Применение этих методов позволяет также обнаружить изменения, которые происходят в растворах соединений, обычно считавшихся совершенно устойчивыми. Например, оказывается (по неопубликованным данным Т. А. Крюковой), что в растворах нормальных спиртов в воде медленно протекает какой-то химический процесс, который приводит к значительному увеличению их активности.

Несомненно, что эти методы в дальнейшем найдут себе применение не только для исследования механизма адсорбционных явлений, но и для аналитических целей.

Полученные результаты проливают свет на ряд смежных вопросов физической и коллоидной химии; из них назовем устойчивость пен, многие явления при полярографическом анализе, поведение некоторых коллоидных систем.

В настоящей статье я не коснулся вопроса о движении на границах раздела жидких фаз под влиянием электрического поля, которому также было посвящено несколько наших работ [12]; такое движение характеризуется рядом интересных особенностей.

Мне кажется, что дальнейшее развитие работ в этих направлениях приведет к созданию новой главы физической химии — физико-химической гидродинамики, основанной в очень значительной мере на теоретических и экспериментальных результатах, полученных советскими учеными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Н. Иванов. Изв. АН СССР, серия геогр., 1937; стр. 325, 1938, стр. 29; В. В. Шулейкин. Там же, 1937, стр. 345.
2. В. Г. Левич. К теории поверхностных явлений. М., 1944.
3. W. Gibbs. Equilibrium of heterogeneous substances, стр. 301.
4. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. ЖФХ (в печати); В. Г. Левич. ЖФХ, т. 21, 1947, стр. 689.
5. Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер. Поверхностные явления. Л. — М., 1934.
6. В. Г. Левич. ЖФХ, т. 18, 1944, стр. 335.
7. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. ЖФХ, т. 21, 1947, стр. 953.
8. А. Н. Фрумкин. Добавление к переводу книги: Кольтгоф и Лингейн. Поверхностная химия. М., 1947.
9. Н. А. Багоцкий и А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, т. 55, 1947, стр. 135.
10. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов. ЖФХ, т. 15, 1941, стр. 475.
11. Т. А. Крюкова. ЖФХ, т. 20, 1946, стр. 1179; т. 21, 1947, стр. 365.
12. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. ЖФХ, т. 19, 1945, стр. 573; А. Н. Фрумкин. Изв. АН СССР, серия хим., 1945, стр. 223.