

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. БАГОЦКАЯ и академик А. Н. ФРУМКИН

СКОРОСТЬ ПАДЕНИЯ КАПЕЛЬ РТУТИ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

Скорость падения твердого шарика с радиусом a в вязкой жидкости u_s определяется известной формулой Стокса. Адамар⁽¹⁾ и Рыбчинский⁽²⁾ показали, что скорость падения жидкой капли u превышает u_s

$$u = u_s \frac{3\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu'}, \quad (1)$$

где μ — вязкость окружающей среды, а μ' — вязкость капли. В случае, когда $\mu \gg \mu'$,

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

Отличие между величинами u_s и u связано с тем, что при падении жидкой капли тангенциальная скорость на границе раздела отлична от нуля. В падающей капле возникает вихревое движение жидкости, благодаря которому частицы жидкости в нижней (передней) части капли все время поступают из середины капли к ее поверхности, а в верхней (задней) части капли происходит обратный процесс.

Ряд авторов проверяли формулу Адамара — Рыбчинского⁽³⁾. Наблюдаемые скорости оказываются обычно меньше вычисленных по уравнению (2). А. А. Лебедев⁽⁴⁾ при тщательном исследовании не обнаружил заметной разности в скоростях падения в касторовом масле твердых шариков и капель ртути с радиусом до 0,15 см. Однако, согласно Воларовичу и Леонтьевой⁽⁵⁾, капли расплавленного свинца падают в B_2O_3 по уравнению (2). Согласно Бонду и Ньютон⁽⁶⁾, существует некоторый критический радиус капли $\bar{a}$. При $a \ll \bar{a}$ капли падают по Стоксу, при $a \gg \bar{a}$ — по уравнению (1). Существование критического радиуса Бонд и Ньютон объясняют действием пограничного натяжения σ , препятствующего тангенциальному движению. Бонд и Ньютон из соображений размерности находят, что по порядку величины

$$\bar{a} \sim \frac{\sigma^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \quad (3)$$

Однако, так как величина поверхности капли во время падения остается постоянной, то до тех пор пока поверхностный слой находится в равновесии с объемными фазами, переход молекул из середины жидкости на поверхность и обратно не может сопровождаться и менением свободной энергии и не может привести к появлению сил на границе раздела. Буссинеск⁽⁷⁾ предложил уравнение

$$u = u_s \frac{3\mu + 3\mu' + ea^{-1}}{2\mu + 3\mu' + ea^{-1}}. \quad (4)$$

Здесь e — отношение изменения поверхностного натяжения жидкости к скорости изменения величины поверхности жидкости при ее деформации, которое можно рассматривать как меру некоторой поверхностной вязкости. При малых a уравнение Буссинеска переходит в фор-

мулу Стокса, при больших — в уравнение Адамара — Рыбинского. Существование измеримой поверхностной вязкости для чистой поверхности жидкости при скоростях деформации, с которыми мы имеем дело при измерении скорости падения капель, не находит подтверждения.

Фрумкин и Левич⁽⁸⁾ показали, что при наличии двойного электрического слоя на границе раздела между жидкостями тангенциальное движение вызывает появление разности потенциалов между передней и задней частями капли, которая приводит к его торможению. Согласно этой теории, скорость падения заряженной металлической капли

$$u = u_s \frac{3\mu + 3\mu' + \varepsilon^2 \chi^{-1}}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^2 \chi^{-1}} \quad (5)$$

где ε — заряд единицы поверхности капли, т. е. внутренней обкладки двойного слоя, χ — объемная электропроводность раствора. При $\frac{\varepsilon^2}{\chi(\mu + \mu')} \ll 1$ уравнение (5) переходит в уравнение (1), при $\frac{\varepsilon^2}{\chi(\mu + \mu')} \gg 1$ — в формулу Стокса. Вывод уравнения (5) предполагает, что выполнено условие „идеальной поляризуемости“ поверхности, т. е. ионы раствора не должны ни образовываться, ни исчезать на поверхности капли. При $\mu \gg \mu'$ (ртуть в глицерине)

$$u = u_s \frac{3\mu + \varepsilon^2 \chi^{-1}}{2\mu + \varepsilon^2 \chi^{-1}} \quad (5a)$$

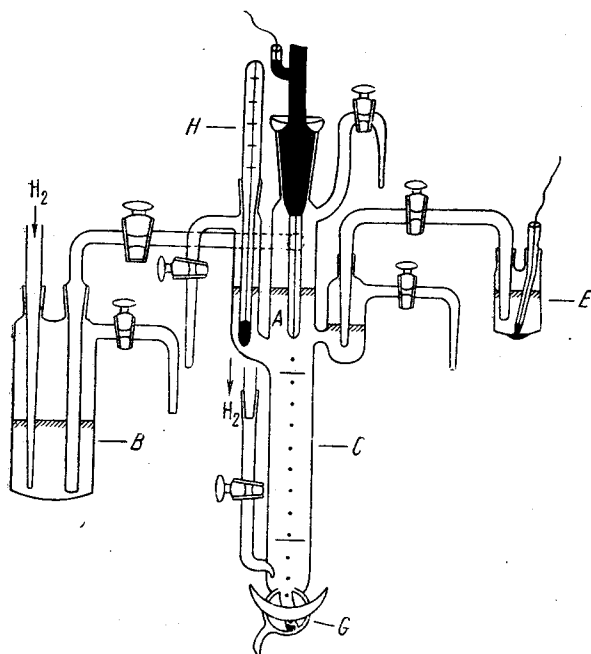


Рис. 1

Легко убедиться, что по порядку величины $a \varepsilon^2 / \chi$ выражает изменение пограничного натяжения капли при скорости деформации поверхности, равной единице. В этом смысле член ε^2 / χ в уравнении (5) играет ту же роль, как и член e/a в уравнении (4), хотя физический смысл этих выражений совершенно различен.

В настоящей работе уравнение (5a) было подвергнуто опытной проверке. Применявшийся при этих измерениях прибор схематически изображен на рис. 1. Под давлением ртутного столба ртуть вытекала из капилляра A каплями с радиусом 0,4 — 0,5 мм в раствор электролита в глицерине,

содержавший небольшое количество воды (1 — 3%). Период капания равнялся примерно 0,5 сек., вязкость применявшихся растворов при 20° 5 — 7 пуаз, скорость падения около 1 см/сек. Перед выполнением измерений подогретый раствор в боковом сосуде B насыщался водородом в течение 20 час., затем передавливался в сосуд для измерений C, также предварительно наполненный водородом. Некоторое число опытов было также проделано с одиночными каплями; в этом случае капли сбрасывались в раствор со стеклышка, смоченного раствором; в этих опытах, так же как и в некоторых опы-

тах с каплями, вытекавшими из капилляра, растворенный воздух не удалялся из раствора. Растворы готовились из глицерина х. ч. американской фирмы. В качестве электролита были применены Na_2SO_4 и KBr , дважды перекристаллизованные и прокаленные. Растворы готовились непосредственно в сосуде *B*. Скорость падения капель в трубке *C* определялась по времени прохождения их между двумя метками с расстоянием в 5 см, нанесенными на стекле. Для сообщения каплям определенного заряда в цепь, состоящую из вспомогательного ртутного электрода *E*, раствора и растущей капли, включался внешний источник э. д. с. Величина ϵ рассчитывалась из уравнения $\epsilon = i/s$, где i — средняя сила тока, а s — величина поверхности капель, образующихся за единицу времени. Последняя рассчитывалась из периода капания и радиуса капель. Для определения радиуса при данных условиях капания находился вес 150 капель, которые собирались в нижней части трубки *C* и затем выводились из нее поворотом крана *G*. Радиус несколько менялся для одной серии измерений в зависимости от величины ϵ . Приведенные ниже значения a соответствуют $\epsilon = 0$. Вычисление заряда и u_s для каждой точки производились со значением a , найденным на опыте для данной точки.

Температура раствора определялась с помощью термометра *H*. Вязкость и электропроводность раствора находились предварительно для нескольких близких температур, и значения, соответствующие температуре опыта, находились интерполяцией.

Проверка уравнения (5а) производилась сравнением величины $\alpha_{\text{набл}} = u/u_s$ с величиной $\alpha_{\text{выч}} = \frac{3\mu + \epsilon^2\chi^{-1}}{2\mu + \epsilon^2\chi^{-1}}$. Значение скорости u , входящее в уравнение (5а), относится, однако, к случаю падения одиночной капли в неограниченной жидкости, между тем как опытное значение u'' искажено близостью стенок и гидродинамическим взаимодействием между падающими каплями в столбе. В случае „твердых“ капель, для которых $\alpha_{\text{выч}} = 1$, поправка на действие стенок вычислялась по формуле Факсена

$$u = u' \frac{1}{1 - k_1 a R^{-1}},$$

где R — радиус трубки *C*, равный 7,6 мм, $k_1 = 2,1$, u' — наблюдаемая скорость одиночной капли.

Для определения поправки, связанной с взаимодействием капель в столбе, были проведены серии измерений при значении заряда, который капли приобретают в соприкосновении с растворенным воздухом и который удовлетворял условию $\alpha_{\text{выч}} = 1$ (опыт производился без введения электролита и χ было очень мало). Определялась скорость одиночной капли u' и скорость капель в „столбе“ u'' при разных периодах капания и, следовательно, при разных расстояниях между падающими каплями d . Далее было сделано предположение, что зависимость между u'' и u' после приведения этих величин к тому же радиусу выражается простейшим линейным соотношением

$$u' = u'' (1 - k_2 a d^{-1}),$$

где k_2 — коэффициент, который определялся графически из опыта. В трех сериях измерений по 15 опытов были найдены значения $k_2 = 0,97; 1,13; 1,20$, в среднем $k_2 = 1,1$.

Для случая „жидких“ капель, когда $\alpha \neq 1$, Бонд⁽⁹⁾ полагает $k_1 = 2,4/\alpha$. Значение k_2 для этого случая не могло быть определено нами из опыта. Следуя Бонду, мы принимали для общего случая

$k_2 = 1,1/\alpha$. Такая подстановка представляется законной, так как на больших расстояниях от капли скорость движения жидкости относительно неподвижной точки убывает как $1/\alpha r$, где r — расстояние от центра капли, и, следовательно, переход от случая $\alpha = 1$ к случаю $\alpha \neq 1$ соответствует увеличению линейных размеров на больших расстояниях в α раз*. Учитывая все поправки, мы получаем соотношение

$$u = u'' \frac{1 - \frac{1,1}{\alpha} \frac{a}{d}}{1 - \frac{2,1}{\alpha} \frac{a}{R}}, \quad (6)$$

из которого и находилось u , подставляя для α сначала величину u''/u_s . Из найденного таким образом значения u находилась уточненная величина α , которая вторично подставлялась в уравнение (6). Влияния обеих поправок на величину u в значительной мере компенсируют друг друга, так что отличие u от u'' не превышало 5%. Ниже приводим основные результаты, полученные после введения поправок. Всего сделано свыше 25 серий измерений по 12 — 15 точек в каждой.

1. Скорость падения в присутствии растворенного воздуха. В соприкосновении с растворенным кислородом воздуха капли приобретают значительный положительный заряд. Так, в растворе KBr с $x = 3,5 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 8,1$ величина ϵ , которая определялась по силе тока, текущего в коротко замкнутой цепи из капающей ртути, раствора и ртутного электрода, находившегося длительное время в соприкосновении с воздухом⁽¹⁰⁾, равнялась $24,2 \cdot 10^{-6}$ кул/см². В этом растворе $\alpha_{\text{набл}} = 1,21$, $\alpha_{\text{выч}} = 1,24$.

В присутствии растворенного кислорода при малой электропроводности раствора одиночные капли падали точно по формуле Стокса; $\alpha_{\text{набл}} = 1,00 — 1,03$, в среднем 1,01. В этих условиях заряд капли устанавливается независимо от его первоначального значения. Так, несмотря на изменение исходной величины заряда в широких пределах пропусканием тока, $\alpha_{\text{набл}}$ для капель, вытекавших из капилляра в раствор 0,03 N KBr ($x = 2,3 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 5,2$), оставалось неизменным в пределах 0,99 — 1,02.

2. Скорость падения в растворах, насыщенных водородом. После удаления растворенного кислорода скорость падения оказывается функцией заряда, сообщенного капле до ее отрыва. На рис. 2 даны значения $\alpha_{\text{набл}}$ и $\alpha_{\text{выч}}$ для капель, вытекавших из капилляра в два раствора с сильно отличающимися значениями x . Как видно, в согласии с теорией, величина α в зависимости от заряда капли изменяется в пределах 1,03 — 1,47; при увеличении $|\epsilon|$ скорость приближается к u_s , при малых зарядах — к $^{3/2} u_s$. Спадание величины α при увеличении $|\epsilon|$ происходит медленнее при более высоких значениях x . Между вычисленной и наблюдаемой зависимостью α от ϵ существует, однако, некоторое расхождение. А именно, вся кривая $\alpha_{\text{набл}}$ по отношению к кривой $\alpha_{\text{выч}}$ несколько сдвинута в сторону отрицательных ϵ . Первоначально предполагалось, что более низкие по сравнению с теорией значения α , которые наблюдаются при положительных ϵ , связаны с каким-то адсорбционным процессом. Однако опыты, проведенные с растворами Na₂SO₄ и KBr, показали, что расположение кривых не зависит от природы аниона. Добавление к глицерину поверхностно-активных веществ, как амиловый и октиловый спирты, также не вызывало заметного изменения формы кривой. При разбавлении раствора сдвиг максимума $\alpha_{\text{набл}}$ по отношению к точке нуле-

* Соображение это было высказано В. Г. Левичем.

вого заряда остается приблизительно постоянным. Эти данные заставляют думать, что наблюдаемое отклонение имеет другую причину, а именно, что оно связано с изменением заряда во время падения капли, вызванным действием остатков растворенного кислорода воздуха, которые не удается удалить из раствора. Пользуясь формулой, выведенной В. Г. Левичем для скорости процесса диффузии растворенного вещества к падающей „жидкой“ капле, можно показать, что при содержании кислорода порядка $2-3 \cdot 10^{-6}$ молярного, которое нужно считать весьма удовлетворительным результатом очистки раствора

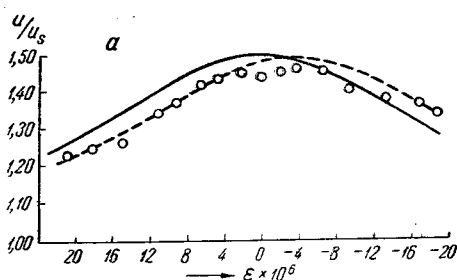


Рис. 2а. ~ 1 N KBr в глицерине, $\kappa = 5 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 4,8$, $a = 0,434$ мм. Сплошная кривая — $\alpha_{\text{выч}}$ по уравнению (5а); пунктирная — $\alpha_{\text{выч}}$ по уравнению (7), принимая $\varepsilon_l - \varepsilon_0 = 8 \cdot 10^{-6}$; $\circ \circ \circ$ — $\alpha_{\text{набл}}$

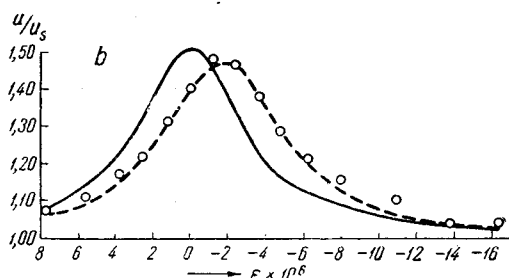


Рис. 2б. Насыщен. Na_2SO_4 в глицерине, $\kappa = 8,1 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 7,2$, $a = 0,442$ мм. Сплошная кривая — $\alpha_{\text{выч}}$ по уравнению (5а); пунктирная — $\alpha_{\text{выч}}$ по уравнению (7), принимая $\varepsilon_l - \varepsilon_0 = 3,4 \cdot 10^{-6}$; $\circ \circ \circ$ — $\alpha_{\text{набл}}$

водородом, изменение ε во время падения на расстоянии 5 см составит $\sim 4 \cdot 10^{-6}$. В этих условиях отрицательный заряд, равный $2 \cdot 10^{-6}$, существовавший к моменту начала падения, обратится в нуль в середине рассматриваемого участка, что и будет соответствовать максимуму $\alpha_{\text{набл}}$. Предполагая в первом грубом приближении, что величина заряда линейно изменяется с пройденным путем, нетрудно получить из уравнения (5а) следующее выражение для средней скорости падения на некотором участке u :

$$\frac{\bar{u}}{u_s} = \left[1 - \frac{1}{3 \left(\frac{\varepsilon_l}{\sqrt{3 \mu \kappa}} - \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{3 \mu \kappa}} \right)} \left(\arctg \frac{\varepsilon_l}{\sqrt{3 \mu \kappa}} - \arctg \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{3 \mu \kappa}} \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где ε_0 и ε_l — значения заряда, соответственно, в начале и конце данного участка. С помощью этого уравнения, полагая, соответственно, $\varepsilon_l - \varepsilon_0$ равным $8 \cdot 10^{-6}$ и $3,4 \cdot 10^{-6}$, были высчитаны кривые, обозначенные пунктиром на рис. 2а и 2б. Как видно, при этом получается достаточно хорошее согласие теории с опытом.

На первый взгляд остается неясной роль радиуса капли в опытах более ранних исследователей, так как величина последнего не входит в уравнения (5) и (5а). В действительности, однако, дело обстоит несколько иначе, и можно показать, что при достаточно большом радиусе тормозящее действие даже большого заряда должно исчезнуть. В работе Фрумкина и Левича (8) было указано, что теория, которая приводит к уравнению (5), строго применима только до тех пор, пока изменение заряда, вызванное тангенциальным движением, мало по сравнению с его исходным значением. Как показано в цитированной работе, в этих условиях разность потенциалов между передним и задним концами капли $\Delta \Phi$ равна

$$\Delta\Phi = \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} \sim \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{\epsilon}, \quad (8)$$

где приближенное значение соответствует интересующему нас случаю большого заряда. При возрастании a величина $\Delta\Phi$ растет; очевидно, однако, что этот рост не может быть беспредельным. В некотором интервале значений a уравнение (8) уже не будет давать точного значения $\Delta\Phi$, но все же будет правильным по порядку величины.

Величине $\Delta\Phi$ соответствует некоторое значение $\Delta\sigma$ разности пограничных натяжений между передним и задним концами капли, причем приближенно:

$$\Delta\sigma \sim \epsilon \Delta\Phi \sim \frac{2}{3} (\rho - \rho') g a^2. \quad (9)$$

Но величина $\Delta\sigma$ также не может превысить некоторого предела, так как на переднем конце капли, вследствие уменьшения плотности заряда при возрастании скорости падения, пограничное натяжение достигнет своего максимального значения, а на заднем конце капли накопление зарядов в конце концов должно привести к началу некоторого процесса электролиза, например, в случае положительной капли, к переходу ионов ртути в раствор, который кладет предел росту $\Delta\Phi$ и $\Delta\sigma$. При достижении такого предельного значения $\Delta\sigma_{\max}$ дальнейший рост тормозящего действия поверхностных сил делается невозможным, и капля должна перейти к „жидкому“ режиму падения. Критическое значение a , соответствующее этому переходу, равно, согласно уравнению (9),

$$a \sim \frac{(\frac{3}{2} \Delta\sigma_{\max})^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \quad (10)$$

Если принять во внимание, что $\Delta\sigma_{\max}$ — максимально возможное понижение пограничного натяжения ртуть/раствор положительными зарядами, составляющее около $\frac{1}{3} - \frac{1}{5}$ от величины всего пограничного натяжения σ , то критерий (10) практически совпадает с критерием Бонда и Ньютон, хотя он выведен из совершенно других соображений. Более подробный разбор уравнения (8) приводит к выводу, что строгая применимость теории связана с выполнением условия

$$\kappa > \frac{1}{2} \mu_s C,$$

где C — емкость двойного слоя, что ограничивает возможность проверки теории при $\mu_s \sim 1$ растворами, для которых $\kappa > 10^{-5}$.

За ценные советы по настоящей работе приносим благодарность доктору химических наук В. Г. Левичу.

Поступило
25 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Hadamard, C. R., 152, 1735 (1911); 154, 109 (1912). ² Rybczinski, Bull. Acad. Sci. Cracovie, 1, 40 (1911). ³ Nordlund, Ark. for Mat. Astron. och Fysik Stockholm, 9, 1 (1913); J. Roux, Ann. de Chim. et de Phys., 29, 94 (1913); O. W. Silvey, Phys. Rev., 7, 106 (1916). ⁴ А. О. Лебедев, ЖРФХО, физич. отд., 48, 725 (1916). ⁵ M. P. Wolarowitsch and A. A. Leontiewa, Acta Physicochim. URSS, 11, 251 (1939). ⁶ W. N. Bond and D. A. Newton, Phil. Mag. (7), 5, 794 (1928). ⁷ M. J. Boussinesq, C. R., 156, 983, 1035, 1124 (1923); Ann. de Chim. et de Phys., 29, 349, 357, 364 (1913). ⁸ A. Frumkin and B. Levich, Acta Physicochim. URSS, 20, 769 (1945). ⁹ W. N. Bond, Phil. Mag. (7), 4, 889 (1927). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919, стр. 43.