

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

II. ТОКИ ПАДАЮЩИХ КАПЕЛЬ

А. Фрумкин и В. Левич

1. Падающие капли

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

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

Скорость падения капли выражается формулой

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$U = \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{\mu} \frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\chi}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}}. \quad (3)$$

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

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

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

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho - \rho') g a}{3\chi \left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}\right)} \frac{a^3 \cos \theta}{r^2}, \quad (4)$$

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

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

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

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

Уравнение (5) без числовых коэффициентов может быть получено из размерностных соображений. Обозначим скорость движения жидкости на поверхности капли по отношению к осям координат, связанным с центром капли, через V , считая V положительным, если движение направлено вверх. Тогда сила, действующая на 1 см^2 поверхности капли со стороны внешней среды, по порядку величины равна $\frac{(U - V)\mu}{a}$.

Сила эта уравновешивается вязким напряжением внутри капли $\frac{V'\mu'}{a}$.

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

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

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

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

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

откуда

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_u &= \frac{1}{S} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{2\pi r^2 \sin \theta}{\cos \theta} \varphi d\theta = \\ &= \frac{2\pi}{S} \frac{\varepsilon (\rho - \rho') g a^4}{3\kappa \left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \right)} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\pi} \sin \theta d\theta = - \frac{2\pi}{S} \frac{\varepsilon (\rho - \rho') g a^4}{3\kappa \left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \right)}. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

$$E = nS(\overline{\varphi_d} - \overline{\varphi_u}) = \frac{4\pi n\varepsilon(\rho - \rho')ga^4}{3\kappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}\right)} = \frac{2\pi a^2\mu U\varepsilon n}{\kappa\left(\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\kappa}\right)} = \frac{a\varepsilon nP}{(2\mu + 3\mu')\kappa + \varepsilon^2}, \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

В этом случае, согласно уравнению (9) ч. I, потенциал в столбе жидкости вблизи капли, возникающий вследствие протекания тока I_0 , равен

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

так что вместо (4) мы получаем

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

У поверхности капли, т. е. при $r=a$, отношение второго члена в уравнении (9) к первому равно $6\pi na^3$, т. е. при наших предположениях

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

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

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

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

$$I'' = \int_0^\pi I' n S a \sin \theta d\theta = \frac{8}{9} \frac{\pi \varepsilon (\rho - \rho') g a^4 n S}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} = \frac{2}{3} I_0.$$

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

Из уравнения (7) для первого предельного случая движений следует

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

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

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

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

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

$$\frac{\varepsilon(\rho - \rho')ga^2}{3\kappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}\right)} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon U \mu}{2\kappa\left(\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\kappa}\right)} < \frac{\varepsilon}{C}$$

или

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

где C — емкость двойного слоя.

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

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

$$E = \frac{4\pi}{3} \frac{n\varepsilon(\rho - \rho')ga^4k^{-1}}{\kappa(2\mu + 3\mu') + \varepsilon^2k^{-1}} = \frac{4}{3} \frac{\pi n\varepsilon(\rho - \rho')ga^4}{\kappa(2\mu + 3\mu') + \varepsilon^2}, \quad (11)$$

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

$$U = \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{\mu} \frac{k(\mu + \mu') + \frac{\varepsilon^2}{3\alpha}}{k(2\mu + 3\mu') + \frac{\varepsilon^2}{\alpha}}$$

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

Выведенные в этой работе соотношения могут быть сопоставлены с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах [7]. В опытах Бах дождь капель получался продавливанием ртути через стеклянную диафрагму со скоростью 3,1 см³ ртути в секунду. Капли падали через столб освобожденного от кислорода раствора состава $x \text{ KNO}_3 + 10^{-6} \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \cdot 10^{-7} \text{ N HNO}_3$, высотой в 90 см и диаметром 3 см, и сливались в нижней части столба в сплошную массу ртути. Для измерения тока I к столбу жидкости с помощью двух каломельных электродов присоединялась боковая цепь с сопротивлением W .

В работе приведены значения тока падающих капель I_0 , вычисленные из I и W по уравнению (7) для величин x , изменявшихся в пределах 1 N до 10^{-5} N . В одном опыте из величины тока капельного электрода, возникавшего при коротком замыкании ртути под стеклянной диафрагмой с нижней поверхностью ртути, и заряда вытекавшей ртути, найденного из электрокапиллярной кривой по величине ее потенциала, измеренного при тех же условиях, была вычислена поверхность капель, образующихся в единицу времени, и из поверхности и объема вытекавшей в секунду ртути—среднее значение радиуса капель $a = 1,4 \cdot 10^{-2}$ см. Применение к этим опытам уравнения (7) встречает ряд трудностей:

1. В условиях опыта величины $U \sim 30$ см/сек и, следовательно, число Рейнольдса $\text{Re} \sim \frac{30 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} \sim 30$, т. е. значительно превосходит единицу. Непосредственное наблюдение показало, что движение жидкости носило турбулентный характер и траектория капель отклонялась от вертикальной.

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

3. Выведенные соотношения относятся к дождю капель одинаковых размеров. В условиях опыта Н. Бах это условие также не было выполнено и величина $a = 1,4 \cdot 10^{-2}$ см выражает только некоторое среднее значение a (по способу вычисления $\frac{\sum a^3}{\sum a^2}$). Кроме того, величина a не определялась для каждого раствора в отдельности; между тем след-

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

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

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

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

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{3\gamma\mu}{2a} \cdot \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\varepsilon dl}{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\alpha}} = \frac{3\gamma\mu}{2a} \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\varepsilon_L \frac{l}{L} dl}{\mu + \mu' + \frac{l^2}{L^2} \cdot \frac{\varepsilon_L^2}{3\alpha}} = \\ &= \frac{9}{4} \frac{\gamma\mu}{a} \frac{\alpha}{\varepsilon_L} \ln \left(\frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon_L^2}{3\alpha}}{\mu + \mu'} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Так как в опытах Н. Бах $\gamma = 3,1 \text{ см}^3/\text{сек}$, $\mu = 0,0105$, $\mu' = 0,0157$, $a = 1,4 \cdot 10^{-2}$, то вместо уравнения (13) можно написать, переходя, кроме того, к практическим единицам,

$$I = 15,3 \cdot 10^{-7} \frac{\alpha}{\varepsilon_L} \lg(1 + 1,27 \cdot 10^8 \varepsilon_L^2 \alpha^{-1}). \quad (13a)$$

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

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{9\gamma\mu}{4a} \frac{\alpha}{\varepsilon_L - \varepsilon_{L_1}} \ln \frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon_L^2}{3\alpha}}{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon_{L_1}^2}{3\alpha}} = \\ &= 15,3 \cdot 10^{-7} \frac{\alpha}{\varepsilon_L - \varepsilon_{L_1}} \lg \frac{1 + 1,27 \cdot 10^8 \varepsilon_L^2 \alpha^{-1}}{1 + 1,27 \cdot 10^8 \varepsilon_{L_1}^2 \alpha^{-1}}. \end{aligned} \quad (14)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для наиболее разбавленного из исследованных растворов ($\kappa = 2,5 \cdot 10^{-6}$) необходимо внести поправку на неполную поляризуемость, так как величина $k = 1 + \frac{a}{2\kappa W}$ в этом случае была отлична от единицы. Действительно, согласно уравнению $W = \frac{RT}{2Fj_d}$ для $j_d = 2,7 \cdot 10^{-6}$, $W = 4,7 \cdot 10^{-3}$ и $k = 1,5$. В этом случае на основании уравнения (11) величину $(\mu + \mu')$ в уравнении (13) нужно заменить на $(\mu + \mu')k$, что, впрочем, мало сказывается на результате, который в основном определяется коэффициентом перед логарифмом. Для раствора $10^{-4} N \text{ KNO}_3$ ($\kappa = 1,4 \cdot 10^{-5}$) величина $k = 1,08$ и поправка на неполную поляризуемость уже не имеет практического значения.

В $1N$ растворе на всем пути $\varepsilon < \varepsilon_{\max}$; величина ε_L вычислялась по соотношению $\varepsilon_L = \frac{L}{U_1} (j_d)_l = 14,6 \cdot 10^{-6}$ кулонов/см².

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

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

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

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

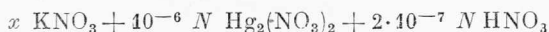
Подставляя найденные значения ϵ_{L_1} и ϵ_L в уравнения (13) и (14), легко найти значения I_1 и I_2 , соответствующие первому и второму отрезку пути, и отсюда I_0 по уравнению

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

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

Таблица 1

Токи падающих капель в растворах



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

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

2. Вытекание ртути из капилляра

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

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

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

Движения, возникающие в капле в связи с процессом вытекания, должны сносить заряды двойного слоя к верхней части капли; появляющееся при этом электрическое поле тормозит движение — в особенности при больших зарядах и малой электропроводности раствора. Так как с качественной стороны картина явления совершенно аналогична разобранной нами для случая падающих капель, то нет необходимости на ней подробно останавливаться. Из-за сложности динамических условий в случае вытекания построение строгой количественной теории представляется затруднительным.

Из теории токов падающих капель можно, однако, заимствовать соотношение, которое с пользой применимо и к данному случаю. Скорость V в точке поверхности капли, для которой $\theta = \frac{\pi}{2}$, отнесенная к системе координат, неразрывно с ней связанной, как показано в ч. III, в случае идеально поляризуемой капли, равна

$$V = \frac{1}{3} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}. \quad (17)$$

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

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

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

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

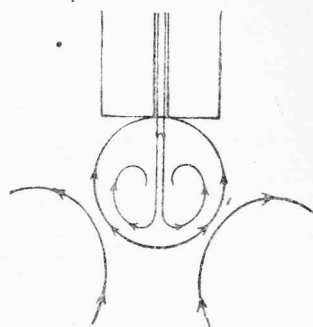


Рис. 1. Движение жидкости при вытекании ртути из капилляра

стрелками. После проведения этих измерений были вычислены значения функции $f = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}}$. Вводя численные значения μ и μ' и

выражая ε и χ в практических единицах, получаем

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

Значения ε были вычислены из непосредственных измерений емкости поверхности ртути в растворах KCl, для 1N, 0,1N и 0,01N KCl по измерениям Борисовой [11], для 0,0001N KCl по данным Ворсиной [12], для 0,001N

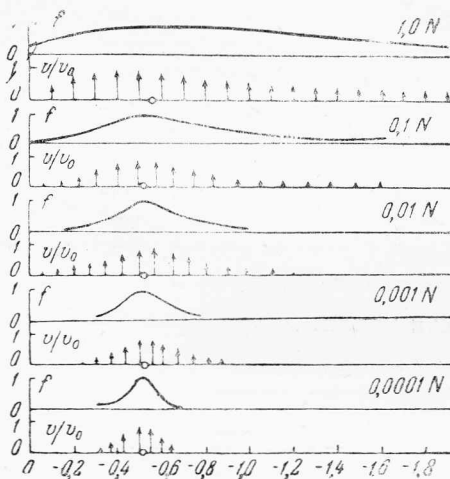


Рис. 2. Относительные значения скорости тангенциального движения жидкости вблизи растущей капли в растворах KCl при различных потенциалах капли: стрелки — приближенные опытные значения по Т. А. Крюковой; сплошные кривые вычислены по уравнению (18)

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

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

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

Представляет интерес случай вытекания ртути в раствор, содержащий ионы ртути, или аналогичный случай амальгамы в растворе, содержащем ионы соответствующего металла. В этих условиях в уравнении

(18) величина $\frac{\epsilon^2}{\kappa}$ должна быть разделена на некоторый «коэффициент деполаризации» $k = 1 + \frac{a}{2\kappa W}$, значение которого было разъяснено выше.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(2\mu + 3\mu')}{2\mu + 3\mu' + \frac{1}{k} \frac{\epsilon^3}{\kappa}} \quad (19)$$

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

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

Выводы

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

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

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

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