ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

III. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

В. Левич

В предыдущих работах [1, 2], именуемых в дальнейшем I и II, А. Н. Фрумкиным и автором было рассмотрено движение металлических частиц в растворах электролитов.

В этих статьях основные соотношения были даны частью без вывода, частью были приведены полуколичественные, недостаточно строгие доказательства.

В настоящей статье, являющейся продолжением двух указанных, мы излагаем полную теорию движения металлических частиц в растворах электролитов.

В следующей, четвертой части работы А. Фрумкиным и автором на основе развитых соображений будет предложена теория полярографических максимумов.

§ 1. Движение жидких металлических капель в электрическом поле

Рассмотрим прежде всего движение металлической частицы в растворе под действием приложенного электрического поля. По сравнению с электропроводностью раствора электропроводность металлической частицы можно считать бесконечно большой.

Будем предполагать, что радиус частицы велик по сравнению с эффективной толщиной двойного слоя. Кроме того, мы будем сперва считать частицу идеально поляризуемой. Последнее означает, что в данном растворе на поверхности частицы не может происходить разряд или образование ионов, так что ток через нее проходить не может.

Потенциал электрического поля φ в растворе описывается уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{k},$$

где ρ — объемная плотность заряда; k — диэлектрическая постоянная среды.

Вдали от частицы потенциал φ совпадает с потенциалом приложенного внешнего поля $\vec{E}$; на самой поверхности металлической частицы он имеет постоянное значение, которое мы в дальнейшем выберем за нуль потенциала.

Если направление внешнего поля считать положительным направлением оси x, то на бесконечности потенциал

$$\varphi \to Er\cos\theta; \qquad (1)$$

на поверхности частицы, при $r=a$,

$$\varphi = 0.$$

Введем сферические координаты с началом в центре частицы.

Весь раствор, окружающий частицу, можно разбить на две области: область двойного слоя, в которой плотность заряда отлична от нуля, и область электронейтрального раствора.

Если d — эффективная толщина двойного слоя, то в первой области $r<a+d$, во второй $r>a+d$. При этом мы ограничимся случаем $a\gg d$.

Распределение поля во внутренней области, как это видно из простых соображений, связанных с уравнением непрерывности для тока (см., например, I), не нарушается током и остается равновесным (если только $a\gg d$).

Для нахождения распределения потенциала в растворе вблизи частицы (во внешней области) необходимо принять определенную модель двойного слоя. В работе I было найдено распределение поля в двух случаях — диффузного и Гельмгольца двойного слоя. Там же было показано, что результат одинаков для обеих моделей.

Оказывается, что полная сила, действующая на единицу площади двойного слоя со стороны внешнего поля, равна

$$\vec{F}=\varepsilon\,(\mathrm{grad}\,\varphi)_{a+d},$$

где ε — заряд единицы поверхности подвижной части двойного слоя; значение градиента берется на внешней (обращенной к раствору) границе двойного слоя.

В наиболее интересном случае жидких металлических частиц (ртутных капель) выражение для пондеромоторной силы может быть получено в общем виде, без рассмотрения конкретной модели двойного слоя.

В этом случае пондеромоторные силы могут быть выражены через пограничное натяжение σ на границе ртуть | раствор.

Как известно, в этом случае пограничное натяжение связано со скачком потенциала на границе ртуть | раствор ($\Delta\varphi$) и поверхностным зарядом ε соотношением Липмана — Гельмгольца

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\varphi}=-\varepsilon.$$

Если скачок потенциала $\Delta\varphi$ является переменным от точки к точке на поверхности частицы, то поверхностное натяжение в любой точке на ее поверхности, характеризуемой углом θ, может быть представлено в виде

$$\sigma(\theta)=\sigma_{\frac{\pi}{2}}+\int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta}\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\varphi}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta=\sigma_{\frac{\pi}{2}}-\int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta}\varepsilon\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta,$$

где $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ — пограничное натяжение на экваторе капли.

В дальнейшем мы будем считать, что приложенное поле достаточно слабо, так что всеми квадратными величинами можно пренебречь. Очевидно, что под ε нужно будет понимать плотность поверхностного заряда капли в отсутствии поля, которая не зависит от угла θ и может быть вынесена на знак интеграла. Таким образом

$$\sigma=\sigma_{\frac{\pi}{2}}-\varepsilon\int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta=\sigma_{\frac{\pi}{2}}-\varepsilon\,\Delta\varphi. \qquad (2)$$

Наличие переменного пограничного натяжения приведет к появлению нормального p^{σ}_{rr} и касательного $p^{\sigma}_{r\theta}$ напряжений, действующих на границу раздела металл | раствор:

$$p^{\sigma}_{rr}=\frac{2\sigma}{a}=\frac{2\sigma_{\frac{\pi}{2}}}{2}-\frac{2\varepsilon\Delta\varphi}{a}, \qquad (3)$$

$$p^{\sigma}_{r\theta}=-\mathrm{grad}\,\sigma=\varepsilon\,\mathrm{grad}_{\theta}\,\Delta\varphi=\frac{\varepsilon}{a}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}. \qquad (4)$$

Поскольку к жидкой границе приложены отличные от нуля напряжения, жидкость не может оставаться в покое и придет в движение так, чтобы вязкие напряжения смогли бы компенсировать напряжения, действующие на границу раздела.

Для определения этого движения, как видно из (3) и (4), необходимо найти зависимость падения потенциала $\Delta\varphi$ в двойном слое, окружающем частицу, от полярного угла θ. Поскольку значение потенциала в металле принято нами за нуль потенциала, для этого нужно знать распределение потенциала на внешней, обращенной к раствору границе двойного слоя.

Последнее может быть найдено из решения уравнения для потенциала вне двойного слоя, в нейтральном растворе:

$$\Delta\varphi = 0, \tag{5}$$

с соответствующими граничными условиями.

Это обстоятельство и позволяет нам обойтись без рассмотрения конкретных моделей двойного слоя.

Граничным условием на бесконечности служит требование, чтобы потенциал совпадал с потенциалом приложенного внешнего поля, т. е. условие (1). Чтобы формулировать граничное условие на границе электронейтральный раствор | двойной слой, необходимо учесть движение раствора и связанный с ним перенос ионов конвекцией.

Если под действием приложенного поля жидкость вокруг частицы приходит в движение со скоростью $\vec{V}$, то движение жидкости, касательное к поверхности частицы, приведет к появлению конвективного тока ионов.

Пусть ε — заряд единицы поверхности подвижной части двойного слоя. Мы будем предполагать, что в случае жидких металлических частиц весь двойной слой обладает подвижностью, так что ε представляет полный заряд единицы поверхности $\left(\varepsilon = \int_0^\infty \rho\,(r)\,dr\right)$. Пусть, далее, V_θ — тангенциальная слагающая скорости жидкости в подвижной части двойного слоя (точнее, на границе раздела обеих жидкостей). Тогда вдоль поверхности частицы будет протекать поверхностный конвективный ток, плотность которого равна $j_S = \varepsilon V_\theta$.

Тангенциальная скорость изменяется, вообще говоря, от точки к точке вдоль поверхности частицы. Поэтому поверхностная дивергенция конвективного тока будет отлична от нуля; $\mathrm{div}_S \varepsilon\vec{V} \neq 0$.

Иными словами, конвективный перенос ионов текущей жидкости приводит к тому, что в одних местах поверхности они должны покидать двойной слой и переходить в область электронейтрального раствора, в других местах — входить в двойной слой извне (в силу предположения об идеальной поляризуемости частицы разряжаться на частице они не могут).

Закон сохранения заряда требует, чтобы на границе двойного слоя и электронейтрального раствора было выполнено условие

$$-\varkappa \frac{\partial\varphi}{\partial r} = -\mathrm{div}_S\, \varepsilon\vec{V}\,, \tag{6}$$

которое и является нужным граничным условием.

Из граничного условия (6) видно, что для решения электрической задачи нужно знать решение гидродинамической задачи, так что гидродинамическая и электрическая задачи оказываются неразделимыми.

Несмотря на то, что задачи такого типа обычно не допускают точных решений, в данном случае высокая геометрическая симметрия (сферическая капля и однородное внешнее поле) позволяет, при известных допущениях, дать точное решение.

При формулировке гидродинамических уравнений мы будем предполагать, что движение частицы происходит при малых значениях числа

Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$, где U—скорость и ν—кинематическая вязкость раствора.

Тогда движение раствора и капли будет описываться уравнениями вязкого течения несжимаемой жидкости — уравнениями Навье — Стокса для внешней (раствора) и внутренней (ртути) жидкости [3]:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{grad} p = \mu \Delta \vec{V}, \\ &\operatorname{div} \vec{V} = 0; \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{grad} p' = \mu' \Delta \vec{V}', \\ &\operatorname{div} \vec{V}' = 0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

где $\vec{V}$—скорость, p—давление и μ—вязкость жидкости; штрихованные величины относятся к внутренней жидкости.

В дальнейшем удобно пользоваться системой координат, связанной с каплей. В этой системе капля покоится, а жидкость движется по отношению к капле со скоростью, равной по величине, но обратной по направлению по отношению к движению самой капли.

Учитывая симметрию нашей задачи, удобно пользоваться сферическими координатами.

В этих координатах уравнения Навье — Стокса запишутся в виде

$$\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = \mu\left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial V_r}{\partial \theta} - \right.$$
$$\left. - \frac{2}{r^2}\frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} - \frac{2V_r}{r} - \frac{2\operatorname{ctg}\theta}{r^2}V_\theta\right),$$
$$\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + \frac{2V_r}{r} + \operatorname{ctg}\theta\frac{V_\theta}{r} = 0,$$

где V_r и V_θ—радиальная и тангенциальная компоненты скорости.

Аналогичные уравнения могут быть написаны и для внутренней жидкости.

В силу сферической симметрии задачи компонента скорости V_φ, очевидно, равна нулю.

Для решения уравнений движения необходимо еще задать систему граничных условий.

Граничное условие на бесконечности, очевидно, таково:

$$\text{при } r \to \infty \quad \begin{cases} V_r = -U\cos\theta, \\ V_\theta = U\sin\theta, \end{cases} \tag{9}$$

где U — скорость движения жидкости на бесконечности ($-U$ представляет скорость движения капли по отношению к раствору).

В центре капли (начало координат) скорость внутренней жидкости должна оставаться конечной.

Далее, на поверхности капли должны обращаться в нуль нормальные компоненты скоростей внешней и внутренней жидкости, т. е.

$$\text{при } r = a \quad \begin{cases} V_r = 0, \\ V'_r = 0, \end{cases} \tag{10}$$

а касательная слагающая скорости обеих жидкостей должна оставаться непрерывной:

$$V_\theta = V'_\theta \text{ при } r = a, \tag{11}$$

так как в вязких жидкостях существует полное взаимное увеличение соприкасающихся жидкостей.

Наконец, на поверхности раздела обеих жидкостей должно быть выполнено условие непрерывности нормальных и тангенциальных слагающих тензора напряжений [4]. Если p^0_{rr} и $p^0_{r\theta}$ — нормальная и тангенциальная слагающие тензора вязких напряжений, то на границе раздела должно выполняться условие:

$$\text{при } r=a \begin{cases} p^0_{rr} + p^{\sigma}_{rr} = p^{0'}_{rr}, & (12) \\ p^0_{r\theta} + p^{\sigma}_{r\theta} = p'_{r\theta}. & (13) \end{cases}$$

Для решения совокупности гидродинамики и электростатики, с указанными граничными условиями, заметим, что вдали от частицы электрическое поле и скорость течения жидкости должны быть параллельно оси x, т. е. должны быть выполнены условия (1) и (9).

Предположим, что и вблизи капли потенциал поля будет зависеть от внешнего поля и угла аналогичным образом, т. е. положим при $r \sim a$

$$\varphi = \alpha E r \cos\theta, \qquad (14)$$

где α — неизвестная пока постоянная, значение которой будет найдено из дальнейшего решения.

Предположим также, что капля при движении не теряет своей сферической симметрии, так что выражения для радиальной и тангенциальной компонент скорости и давления, удовлетворяющие уравнению (7) и условию на бесконечности (9), могут быть написаны в виде первых гармоник в разложении по шаровым функциям [3]:

$$V_r = \left(\frac{b_1}{\mu r} + \frac{b_2}{r^3} + b_3\right)\cos\theta, \qquad (15_1)$$

$$V_\theta = \left(-\frac{b_1}{2\mu r} - b_3 + \frac{b_2}{2r^3}\right)\sin\theta, \qquad (15_2)$$

$$p = b_0 + \frac{b_1}{r^2}\cos\theta, \qquad (15_3)$$

где b_0, b_1, b_2 и b_3 — неизвестные постоянные.

Аналогично, для внутренней жидкости решение уравнений гидродинамики, остающееся конечным в центре капли, будет иметь вид

$$V'_r = \left(\frac{a_1 r^2}{10\mu'} + a_2\right)\cos\theta, \qquad (16_1)$$

$$V'_\theta = \left(-\frac{a_1 r^2}{5\mu'} - a_2\right)\sin\theta, \qquad (16_2)$$

$$p' = a_0 + a_1 r\cos\theta, \qquad (16)$$

где a_0, a_1 и a_3 —неизвестные постоянные.

Покажем, что при соответствующем выборе постоянных будут удовлетворены все граничные условия электрической и гидродинамической задач и таким образом будет найдено полное решение; этим и будут оправданы сделанные предположения.

Для этого напишем прежде всего выражение для тангенциальной компоненты скорости на поверхности капли:

$$(V_\theta)_{r=a} = V_0 \sin\theta, \qquad (17)$$

где V_0 — новая неизвестная постоянная, подлежащая определению.

Тогда для поверхностной дивергенции скорости, входящей в граничное условие (6), имеем

$$\operatorname{div}_S \varepsilon\vec{V} = \frac{\varepsilon}{a\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\left(V_\theta \sin\theta\right)\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon V_0 \cos\theta}{a}.$$

Подставляя это значение $\operatorname{div}_s \varepsilon\vec{V}$ в (6), получаем

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon V_0 \cos\theta}{a}. \tag{18}$$

При этом мы считаем ε постоянным вдоль поверхности и значение $\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ берется при $r=a$, а не при $r=a+\alpha$. Первое следует из предположения о малости всех возмущений, второе — из неравенства.

Решением уравнения (5) для потенциала, удовлетворяющим граничному условию (18), служит:

$$\varphi = \left[r + \left(\frac{1}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right)\frac{a^3}{r^2}\right] E\cos\theta. \tag{19}$$

Таким образом, значение постоянной α в (14) оказывается равным $\left(\frac{3}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\varkappa E a}\right)$.

Зная распределение потенциала, можно написать

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{металл}} - \varphi_{r=a} = -\varphi_{r=a} = -\left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) Er\cos\theta,$$

и, следовательно, в силу (3) и (4),

$$p^{\sigma}_{rr} = \frac{2\sigma_{\frac{\pi}{2}}}{a} - 2\varepsilon\left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) E\cos\theta,$$

$$p^{\sigma}_{r\theta} = \left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right)\varepsilon E\sin\theta.$$

Зная распределение напряжений на поверхности капли, можно перейти к определению постоянных с помощью граничных условий гидродинамической задачи.

Для этой цели выпишем прежде всего выражения для радиальной p^0_{rr} и тангенциальной $p^0_{r\theta}$ компонент тензора вязких напряжений. Как известно,

$$p^0_{rr} = -p + 2\mu\left(\frac{\partial V_r}{\partial r}\right) = -b_0 - \left(\frac{3b_1}{r^2} + \frac{6\mu b_2}{r^4}\right)\cos\theta,$$

$$p^0_{r\theta} = \mu\left(\frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{1}{2}\frac{\partial V_r}{\partial\theta} - \frac{V_\theta}{r}\right) = -\frac{3\mu b_2}{r^4}\sin\theta,$$

и, аналогично, для внутренней жидкости:

$$p^{0'}_{rr} = -a_0 - \frac{3}{5}a_1 r\cos\theta,$$

$$p^{0'}_{r\theta} = -\frac{3a_1 r}{10}\sin\theta.$$

Эти выражения следует подставить в граничные условия (12) и (13), которые приобретут вид:

$$-\left(\frac{3b'_1}{a^2} + \frac{6\mu b_2}{a^4}\right) + 2\varepsilon E\left(\frac{3}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) = -\frac{3}{5}a_1 a - a_0 + b_0 - \frac{2\sigma_{\frac{\pi}{2}}}{a},$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4} + \varepsilon E\left(\frac{3}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) = -\frac{3a_1 a}{10}.$$

Далее, граничные условия (10) и (11), после подстановки в них значений скоростей из (15_1)—(15_3) и (16_1)—(16_3), приводят нас к уравнениям

$$\left(\frac{b_1}{\mu a}+\frac{b_2}{a^2}-U\right)=0\,,\quad \left(\frac{a_1a^2}{10\mu'}+a_2\right)=0,$$

$$\left(\frac{b_2}{2a^3}+U-\frac{b_2}{2\mu a}\right)=V_0,\quad \left(-\frac{a_1a^2}{5\mu'}-a_2\right)=V_0.$$

Наконец, из условия (9) находим, что

$$b_3=-U.$$

Из этой системы уравнений могут быть найдены неизвестные величины: b_1, b_2, a_1, a_2, V_0, U. Постоянные a_0, b_0 не могут быть определены в отдельности, но они не имеют никакого значения, поскольку все давления определены лишь с точностью до аддитивной постоянной.

Элементарные преобразования приводят к следующим значениям этих постоянных:

$$b_1=0,\quad \frac{b_2}{a^2}=U\,,$$

$$\frac{a_1a^2}{10\mu'}=-\frac{3}{2}U,\quad a_2=\frac{3U}{2}\,,$$

$$V_0=\frac{3}{2}U\,; \tag{20}$$

наконец,

$$U=\frac{\varepsilon Ea}{2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}}\,. \tag{21}$$

Таким образом, распределение скоростей текущей жидкости имеет вид (в системе координат, связанной с каплей)

$$V_r=U\left(\frac{a^3}{r^3}-1\right)\cos\theta,$$

$$V_\theta=U\left(\frac{a^3}{2r^3}+1\right)\sin\theta,$$

$$V'_r=\frac{3}{2}U\left(1-\frac{r^2}{a^2}\right)\cos\theta,$$

$$V'_\theta=\frac{3}{2}U\left(\frac{2r^2}{a^2}-1\right)\sin\theta.$$

Распределение потенциала дается соотношением

$$\varphi=E\left[r+\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\frac{\varepsilon U}{\varkappa E}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]\cos\theta.$$

Скорость движения частицы в электрическом поле определяется, очевидно, формулой (21).

В работе I мы подробно обсудили как самую формулу (21), так и все основные следствия из нее.

§ 2. Неидеально-поляризуемая частица

В предыдущем параграфе мы предполагали частицу идеально поляризуемой. В ряде случаев, однако, необходимо учитывать влияние тока, могущего проходить через каплю, на ее движение. В случае такой неидеаль-

но поляризуемой капли баланс количества электричества на границе двойной слой | электронейтральный раствор должен быть записан в виде

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = 2\varepsilon V_0 \cos\theta + i, \tag{22}$$

где i — плотность тока, текущего через поверхность капли.

Мы будем считать, однако, последний ток достаточно слабым для того, чтобы можно было пренебречь нарушением равновесия в двойном слое.

Связь между i и скачком потенциала между металлом и раствором φ зависит от природы поляризации частицы.

В простейшем случае химической поляризации (затрудненного разряда ионов или какого-либо другого этапа электрохимической реакции на поверхности частицы) при слабых токах эта связь всегда может быть представлена линейным законом

$$i = k\varphi,$$

где k можно назвать проводимостью границы металл | раствор, а $w = \frac{1'}{k}$ — ее сопротивлением.

В этом случае условие (22) перепишется в виде

$$\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial r} = 2\varepsilon V_0 \cos\theta + \frac{\varphi}{w}.$$

Решение уравнения (5) для потенциала, удовлетворяющее граничным условиям (1) и (22), может быть написано в виде

$$\varphi = E\left(r + \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\varkappa E a} - \frac{a}{2w\varkappa}\right)}{1 + \frac{a}{2w\varkappa}}\frac{a^3}{r^2}\right)\cos\theta.$$

Таким образом, в случае неидеально поляризуемой частицы величина α в соотношении (14) равна

$$\alpha = \frac{3}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a} - \frac{a}{2w\varkappa}.$$

Повторяя вычисления, аналогичные предыдущим, находим для скорости капли следующее выражение:

$$U = \frac{\varepsilon E a}{(2\mu + 3\mu')\left(1 + \frac{a}{2a\varkappa}\right) + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{23}$$

Как и следовало ожидать, конечная проводимость границы металл | раствор приводит к уменьшению скорости движения частицы (по сравнению с идеально поляризуемой).

Если связь между i и φ определяется законами концентрационной поляризации (как это имеет место при движении капли в растворе, содержащем ртутные соли), нахождение скорости становится весьма затруднительным, так как при этом i оказывается сложной функцией угла θ.

При этом нельзя искать решение в виде первой гармоники шаровых функций и нельзя более утверждать, что форма капли остается сферической.

Качественно, однако, можно и в этом случае пользоваться формулой (22), подставляя вместо i величину предельного тока, текущего на поверхности капли

$$i_{\text{прел.}} = \frac{Dc}{\delta},$$

где c — концентрация раствора, δ — толщина эффективного диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии.

Как было показано нами в другой работе [5], толщина диффузионного слоя на поверхности капли по порядку величины равна $\delta \sim \left(\frac{Da}{U}\right)^{1/3}$.

В следующей, четвертой, части нашей работы мы подробно разберем случай неидеально поляризуемой капли и, в частности, остановимся на вопросе о влиянии зависимости δ от угла θ на движение капли в связи с проблемой так называемых полярографических максимумов на кривой ток — напряжение, наблюдающихся при работе полярографа.

§ 3. Катафорез с учетом конвективной электропроводности

В работе I нами было указано, что при рассмотрении вопроса о катафорезе изолирующих или металлических твердых частиц необходимо учитывать влияние конвективной электропроводности на скорость движения частицы, которое в случае плохо проводящей среды может оказаться основным механизмом переноса ионов. В этом параграфе мы выведем приведенную в I без доказательства общую формулу для катафоретической скорости частицы, причем будет учтена и конвективная электропроводность.

Мы будем, как это всегда делается в теории катафореза, считать, что часть двойного слоя подвижна и может перемещаться относительно неподвижной, связанной с поверхностью частицы частью двойного слоя, под действием тангенциального электрического поля.

Скорость движения подвижной части двойного слоя под действием тангенциального поля E_{tg} равна, как известно,

$$V_0 = \frac{k\zeta E_{tg}}{4\pi\mu},$$

где k — диэлектрическая постоянная; E_{tg} — тангенциальная слагающая электрического поля; ζ — электрокинетический (дзета-) потенциал, связанный с плотностью заряда подвижной части двойного слоя ε соотношением

$$\zeta = \frac{4\pi\varepsilon d}{k},$$

где d — средняя толщина двойного слоя, так что V_0 может быть представлена в виде

$$V_0 = \frac{\varepsilon E_{tg} d}{\mu}. \qquad (24)$$

Поскольку толщина двойного слоя весьма мала по сравнению с радиусом частицы, кривизной поверхности можно пренебречь.

Поэтому скорость катафоретического движения нужно отождествить со скоростью тангенциального движения жидкости у поверхности частицы, введенной нами в формуле (17).

Для нахождения скорости катафоретического движения частицы или, в выбранной нами системе отсчета, скорости движения жидкости на бесконечности по отношению к неподвижной частице мы должны решить гидродинамическую и электрическую задачи, весьма сходные с рассмотренными в § 1 этой работы. Именно, необходимо найти решение уравнений Навье — Стокса (7) для жидкости, окружающей частицы, при следующих граничных условиях:

$$V_\theta = V_0 \sin\theta = \frac{\varepsilon E_{tg} d \sin\theta}{\mu}, \qquad (25)$$

$$V_r = 0 \qquad (26)$$

на поверхности частицы.

На бесконечности (вдали от частицы) скорость удовлетворяет граничным условиям (9), где V означает теперь катафоретическую скорость частицы.

Наконец, полная сила, действующая на поверхность частицы, должна быть равна нулю [6], т. е.

$$\int p_{rx} dS = \int (p_{rr} \cos\theta - p_{r\theta} \sin\theta)\, dS = 0. \tag{27}$$

Потенциал электрического поля в растворе удовлетворяет уравнению Лапласа (5) при граничных условиях (1) и (6).

Выражения для радиальной и тангенциальной слагающих скорости и давления могут быть написаны попрежнему в виде (15_1)—(15_3).

Подставляя эти выражения в граничные условия (25), (26), (9) и (27), после простых преобразований находим

$$U = \frac{2}{3} V_0. \tag{28}$$

Подставляя выражение для V_0 в граничное условие (6), можем написать для потенциала выражение (19).

Поэтому тангенциальная слагающая поля

$$E_{tg} = \left(\frac{3}{2} - \frac{V_0 \varepsilon}{\varkappa E a}\right) E.$$

Подставляя это значение E_{tg} в формулу (24) для V_0, получаем

$$V_0 = \frac{\varepsilon d}{\mu} \left(\frac{3}{2} - \frac{V_0 \varepsilon}{\varkappa E a}\right) E,$$

откуда

$$V_0 = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon d E}{\mu} \frac{1}{\left(1 + \frac{\varepsilon^2 d}{\varkappa \mu a}\right)}.$$

Подставляя это выражение для V_0 в (28), находим окончательно общую формулу для скорости катафоретического движения

$$U = \frac{\varepsilon d E}{\mu + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \frac{d}{a}}. \tag{29}$$

В заключение этого параграфа остановимся вкратце на связи катафореза с электрокинетическим движением, рассмотренным в предыдущих параграфах.

Поскольку скорость электрокинетического движения больше скорости катафореза в отношении a к d, мы систематически пренебрегали последней.

Если, однако, вязкость внутренней жидкости (ртути) неограниченно возрастает, то скорость электрокинетического движения стремится к нулю и это пренебрежение становится незаконным.

Для вывода общей формулы (с учетом катафореза) необходимо было бы учесть различную подвижность разных частей двойного слоя и ввести скольжение внешней части двойного слоя, связанного с раствором, относительно внутренней части, связанной с ртутью, заменив граничное условие (1) условием

$$V_\theta = V'_\theta + \frac{k\xi E_{tg}}{4\pi\mu}.$$

При этом, как ясно из предыдущего, для полной скорости движения мы нашли бы выражение, аддитивно складывающееся из скорости катафоретического и электрокинетического движений.

§ 4. Падение жидких металлических капель в поле тяжести

Рассмотрим теперь теорию падения жидких металлических капель в поле тяжести, обсуждавшуюся уже в работе II.

В этом случае в уравнениях гидродинамики (7) и (8), определяющих движение капли, в правой части нужно приписать вектор $\vec{g}$, равный по абсолютной величине ускорению силы тяжести и направленный вертикально вниз. Выберем в дальнейшем это направление за ось x.

Падение металлических жидких частиц в электролите должно существенно отличаться от падения обычных капель. Действительно, движение жидкости на поверхности раздела ртуть | раствор повлечет за собой увеличение ионов двойного слоя, в результате чего вокруг капли возникнет система конвективных токов. При этом, очевидно, потенциал электрического поля в пространстве, окружающем каплю, будет отличен от нуля даже и в отсутствие внешнего электрического поля.

Для электрического потенциала имеем, очевидно, уравнение

$$\Delta\varphi=0.$$

Граничным условием на поверхности капли попрежнему служит соотношение (6), а на бесконечности потенциал стремится к нулю, поскольку внешнее электрическое поле отсутствует:

$$\varphi\to 0 \text{ при } r\to\infty. \tag{30}$$

Как и в рассмотренной нами ранее задаче о движении ртутной капли в электрическом поле, непостоянство скачка потенциала на границе ртуть | раствор приводит к непостоянству пограничного натяжения, а это, в свою очередь, — к появлению дополнительных (по сравнению с обычной вязкой каплей) натяжений.

Для дальнейших вычислений удобно учесть влияние поля тяжести путем введения дополнительных членов в тензор напряжений так, чтобы полная сила, действующая на каплю, была равна силе тяжести.

Для этого достаточно прибавить к давлению, действующему на поверхности капли со стороны внешней жидкости, величину $(\rho-\rho')\,gR$ (ср. [6]). Тогда граничное условие (12) можно записать в виде

$$p^{\theta}_{rr}+(\rho-\rho')\,gR=p^{0'}_{rr}-\frac{2\varepsilon}{a}\int\limits_{\frac{\pi}{2}}^{0}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\,\partial\theta+\frac{2\sigma\frac{\pi}{2}}{a}. \tag{31}$$

При решении уравнений гидромеханики и потенциала с учетом граничных условий (9)—(11), (13) и (31) предположим, как и раньше, что капля при движении остается сферической, что выполнено при малых числах Рейнольдса.

Тогда общее решение уравнений гидромеханики можно снова написать в виде (15, 1)—(15, 3).

Положив $V\Theta=V_0\sin\theta$ и подставляя это выражение в (9), находим

$$-\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial r}=\frac{2V_0\varepsilon}{a}\cos\theta. \tag{18'}$$

Решение уравнения для потенциала φ, удовлетворяющее граничным условиям (18′) и (30), имеет вид

$$\varphi = \frac{\varepsilon V_0 a^2}{\varkappa r^2} \cos\theta. \tag{32}$$

Подставляя это выражение в указанные граничные условия, приходим к совокупности уравнений для определения неизвестных постоянных: b_1, b_2, a_1, a_2 α, U (несущественные постоянные a_0 и b_0 в них опущены):

$$\frac{b_1}{\mu a} + \frac{b_2}{a^3} - U = 0, \quad \frac{b_2}{2\mu a^3} + U - \frac{b_1}{2\mu a} = \alpha,$$

$$-\left(\frac{3b_1}{a^2} + \frac{6\mu b_2}{a^4}\right) - \frac{2\varepsilon^2\alpha}{\varkappa} = -\frac{3}{5} a_1 a - (\rho - \rho') g a,$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4} - \frac{\varepsilon^2\alpha}{\varkappa} = -\frac{3a_1 a}{10},$$

$$\frac{a_1 a^2}{10\mu'} + a_2 = 0, \quad -\frac{a_1 a^2}{5\mu'} - a_2 = \alpha.$$

После нескольких преобразований получаются следующие выражения для α и U:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{(\rho - \rho') g a^3}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}, \\ U &= \frac{2(\rho - \rho') g a^2}{3\mu} \cdot \frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Из (32) находим при этом для плотности электрического тока на поверхности капли

$$j = -\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a \varepsilon}{\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \cos\theta.$$

Выражение для остальных постоянных мы для краткости не приводим. В работе II дано подробное обсуждение полученного результата и границ его применимости, а также изображение линий тока и электрического поля в этом случае.

Здесь мы хотели бы только указать на любопытное сходство между выведенным нами выражением для скорости падения капли и соответствующим выражением, полученным Буссинеском [7].

Как известно, для объяснения аномалий в падении жидких частиц, в частности ртутных капель, Буссинеск предложил постулировать существование специфической поверхностной вязкости. Вопрос о существовании особой поверхностной вязкости жидкости неоднократно обсуждался после этого в литературе. Мы имели уже возможность высказать ту точку зрения, что существование значительной поверхностной вязкости у чистой жидкости мало правдоподобно и может быть принято лишь в крайнем случае.

В этом можно убедиться на примере этой формулы Буссинеска. В работе Буссинеска было найдено следующее выражение для скорости падения капли (в наших обозначениях):

$$U = \frac{2}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{\mu+\mu'+\dfrac{2e}{3a}}{2\mu+3\mu'+\dfrac{2e}{a}}, \qquad (34)$$

где e — специфическая поверхностная вязкость.

Величина поверхностной вязкости по Буссинеску имеет следующий смысл: она является коэффициентом в соотношении

$$\Delta\sigma = e\,\mathrm{div}_S\vec{V}, \qquad (35)$$

где $\mathrm{div}\,\vec{V}$ — скорость деформации поверхности; $\Delta\sigma$ — изменение поверхностного натяжения.

В работе Буссинеска имеется численная ошибка, в коэффициентах в формуле для U. В формуле (34) вместо x стоит величина $\frac{e}{2}$, что не согласуется с формулой, аналогичной нашей формуле (35), где стоит величина e.

Сопоставляя формулу (34) с полученным нами выражением для скорости падения (33), мы видим, что роль величины $\frac{e}{2a}$ играет у нас $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$.

С помощью формул (35), (18') и (32) находим

$$\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial\left(\mathrm{div}_S\vec{V}\right)} = \frac{\partial\Delta\sigma}{\partial\varphi}\,\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\,\mathrm{div}_S\vec{V}}{\partial\varphi}\right)} = -\varepsilon\,\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\,\mathrm{div}_S\vec{V}}{\partial\varphi}\right)_{r=a}} = \frac{\varepsilon^2 a}{2\varkappa}.$$

Таким образом, формально величина $\frac{\varepsilon^2 a}{2\varkappa}$, действительно, имеет смысл «поверхностной вязкости по Буссинеску».

Однако формальная трактовка Буссинеска дополнительных напряжений на поверхности капли, как поверхностной вязкости чистой жидкости, не отвечает физическому существу процесса.

В нашем случае эта величина оказывается не только зависящей от объемных свойств жидкости (проводимость $\varkappa$), но и от радиуса a, т. е. вообще не является физической константой.

В заключение я пользуюсь случаем выразить благодарность проф. Л. Ландау за неизменный интерес к моей работе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии

Поступила
27. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. **29**, 573, 1945; Acta Physicochimica URSS **20**, 769, 1945.
2. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. (печ.); Acta Physicochimica URSS **21**, 193, 1946.
3. Кибель, Кочин, Розе, Теоретическая гидромеханика, т. II, М. — Л., 1941; H. Lamb, Hydrodynamics, Cambridge, 1932.
4. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, М. — Л., 1944.
5. Левич, Журн. физ. хим. (печ.).
6. Henry, Proc. Roy. Soc.
7. Boussinesq, C. R. **156**, 983, 1055, 1124, 1913.