В. Г. ЛЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1959

АННОТАЦИЯ

Физико-химическая гидродинамика является новым направлением исследований, которое возникло на стыке физики и химии. Она изучает круг вопросов, связанных как с влиянием движения жидкостей на химические или физико-химические превращения, так и с влиянием физико-химических факторов на движение жидкостей. Во второе издание книги (первое издание вышло в 1952 г.) включено рассмотрение ряда новых вопросов теории теплопередачи, теории движения и теории дробления капель, пузырьков и струй; дальнейшее развитие получила теория вращающегося дискового электрода, который в последнее время приобрел большое значение для точных физико-химических исследований.

Книга предназначена для научных работников и аспирантов физиков, физико-химиков и химиков, а также студентов старших курсов, специализирующихся в области теоретической физики и физической химии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию 9
Из предисловия к первому изданию 10

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Уравнения гидродинамики 11
§ 2. Подобие гидродинамических явлений 16
§ 3. Движение жидкости при больших числах Рейнольдса. Пограничный слой 19
§ 4. Турбулентное движение жидкости 29
§ 5. Обтекание тела, имеющего значительную кривизну 43
Литература 45

ГЛАВА II

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ

§ 6. Диффузионная кинетика 47
§ 7. Общие данные о диффузионной кинетике в жидкостях 49
§ 8. Конвективная диффузия в жидкостях 54
§ 9. Граничные условия для уравнения конвективной диффузии . . . 62
§ 10. Общая теория конвективной диффузии в жидкостях 66
§ 11. Решение уравнения конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска. 70
§ 12. Смешанная кинетика на поверхности вращающегося диска. Метод равнодоступной поверхности 80
§ 13. Сведение уравнения конвективной диффузии к уравнению типа уравнения теплопроводности 86
§ 14. Диффузия к падающей твердой частице 88
§ 15. Диффузионный поток на поверхность обтекаемой пластинки . . . 94
§ 16. Аналогия между конвективной диффузией и поверхностным трением 98
§ 17. Решение уравнения конвективной диффузии для пластинки при смешанной кинетике 100
§ 18. Релаксация диффузионного процесса 108
§ 19. Моделирование гетерогенных химических реакций 115
§ 20. Внутренняя задача — диффузия в ламинарном потоке, текущем в трубе 118

§ 21. Распределение вещества, введенного в текущий поток жидкости . 123
§ 22. Конвективная диффузия в двойной жидкой системе в критической области 127
§ 23. Диффузионный поток при естественной конвекции. Случай вертикальной пластинки 133
Литература 142

ГЛАВА III

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ

§ 24. Общие закономерности переноса субстанции в турбулентном потоке 143
§ 25. Диффузионный поток 148
§ 26. Диффузионный поток на внутренность трубы и на поверхность пластинки 158
§ 27. Диффузионный поток на вращающийся диск 162
§ 28. Диффузионный поток к поверхности тела необтекаемой формы . 164
§ 29. Диффузионный поток на шероховатую поверхность при ламинарном течении. Растворение тела вблизи угла 166
§ 30. Диффузионный поток на шероховатую поверхность при турбулентном течении вблизи поверхности 170
§ 31. Об аналогии между конвективной диффузией и поверхностным трением при турбулентном режиме течения жидкости 175
§ 32. Движение частиц, взвешенных в турбулентном потоке 178
§ 33. Диффузия к частицам, взвешенным в турбулентном потоке. Элементарный акт процесса экстрагирования 180
Литература 187

ГЛАВА IV

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ЖИДКОСТЯХ

§ 34. Теплопередача в жидкостях 189
§ 35. Простейшие задачи конвективной теплопередачи 193
§ 36. Теплопередача в турбулентном потоке 199
§ 37. Теория конвективной теплопередачи в жидких металлах 202
§ 38. Общая интерполяционная формула для потока тепла в жидкости при любых значениях числа Прандтля 209
Литература 211

ГЛАВА V

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ДВИЖУЩИХСЯ ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

§ 39. Теория Смолуховского 212
§ 40. Градиентная коагуляция 216
§ 41. Теория коагуляции коллоидов в турбулентном потоке жидкости . 219

§ 42. Второй механизм коагуляции частиц аэрозоля в турбулентном потоке 224
§ 43. Осаждение аэрозолей и коллоидов 227
Литература 235

ГЛАВА VI

ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКОВ ЧЕРЕЗ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 44. Квазиравновесное состояние электролитической ячейки 236
§ 45. Ток в электролитической ячейке 242
§ 46. Концентрационное перенапряжение 247
§ 47. Химическое перенапряжение. Перенапряжение водорода 255
§ 48. Сравнение различных факторов, определяющих величину тока в ячейке 262
§ 49. Распределение тока в электролитической ячейке в отсутствие концентрационного перенапряжения 265
§ 50. Прохождение тока через размешиваемый электролит 282
§ 51. Ток в бинарном электролите 284
§ 52. Теория дискового электрода в бинарном электролите 290
§ 53. Ток в присутствии постороннего электролита 296
§ 54. Диффузионный ток на поверхность дискового электрода и пластинки при наличии постороннего электролита 299
§ 55. Сравнение теории с опытом 303
§ 56. Количественная проверка теории. Ламинарный режим движения жидкости 310
§ 57. Количественная проверка теории. Турбулентный режим движения жидкости 319
§ 58. Приложения теории конвективной диффузии к решению электрохимических задач 325
§ 59. Растворение однородных металлов в кислотах. Растворение включений 338
§ 60. Применение вращающегося дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии . . . 347
§ 61. Нестационарная конвективная диффузия. Время установления стационарного режима 358
§ 62. Случай заданной концентрации у поверхности 359
§ 63. Установление режима при заданной плотности тока 364
Литература 368

ГЛАВА VII

КАПИЛЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 64. Поверхностный слой 371
§ 65. Условие равновесия между двумя неподвижными жидкими фазами 372
§ 66. Капиллярное движение 378
§ 67. Скорость капиллярного поднятия 381

§ 68. Термокапиллярное движение 382
§ 69. Влияние поверхностноактивных веществ на движение жидкости . 388
Литература 392

ГЛАВА VIII

ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ И ПУЗЫРЬКОВ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

§ 70. Движение капель жидкости в жидких средах 393
§ 71. Сравнение формулы Рыбчинского — Адамара с опытными данными 400
§ 72. Диффузионный поток на движущуюся каплю 402
§ 73. Падение капель в жидких средах в присутствии поверхностноактивных веществ 407
§ 74. Падение капли в присутствии поверхностноактивного вещества, скорость подачи которого определяется адсорбцией 411
§ 75. Падение капли в присутствии поверхностноактивных веществ, скорость подачи которых определяется процессами объемной и поверхностной диффузии 414
§ 76. Сопоставление различных теорий 418
§ 77. Сравнение различных механизмов торможения 421
§ 78. Границы применимости теории 424
§ 79. Движение капель больших размеров 427
§ 80. Движение и растворение газовых пузырьков в жидкости 430
§ 81. Движение весьма малых пузырьков 432
§ 82. Движение пузырьков умеренных размеров 434
§ 83. Экспериментальная проверка теоретической формулы для скорости движения пузырька в жидкой среде 446
§ 84. Движение пузырьков больших размеров 449
§ 85. Дробление пузырьков 450
§ 86. Дробление капель 452
§ 87. Дробление капель в турбулентном потоке жидкости 455
§ 88. Дробление капель в турбулентном потоке жидкости у стенок . . 458
§ 89. Дробление капель в турбулентном потоке газа и дробление пузырьков 462
§ 90. Растворение пузырьков газа. Теория элементарного акта процесса барботажа 464
§ 91. Вычисление скорости растворения газа из пузырьков 465
§ 92. Растворение газового пузырька, взвешенного в турбулентном потоке жидкости 468
Литература 469

ГЛАВА IX

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 93. Электрокинетические явления 471
§ 94. Электрофоретическое движение у плоской поверхности (электроосмос) 472

§ 95. Электрофорез твердых диэлектрических частиц 474
§ 96. Электрофорез идеально поляризующихся металлических частиц. Расчет сил для случая диффузного двойного слоя 481
§ 97. Электрофорез идеально поляризующихся металлических частиц. Расчет сил для случая гельмгольцевского двойного слоя 484
§ 98. Электрокапиллярные движения ртутных капель в электрическом поле 489
§ 99. Движение жидких металлических капель в электрическом поле 492
§ 100. Движение неидеально поляризующихся капель в электрическом поле 505
§ 101. Сравнение теории с опытом 509
§ 102. Падение ртутных капель и капель эмульсий в поле тяжести . . 511
§ 103. Потенциалы падающих капель 518
§ 104. Влияние магнитного поля на падение ртутных капель 524
Литература 529

ГЛАВА X

ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

§ 105. Полярографический метод 531
§ 106. Режим движения жидкости в висящей ртутной капле 533
§ 107. Диффузионный ток на капельный ртутный электрод при наличии добавки постороннего электролита. Случай обратимых реакций 537
§ 108. Поправки к формуле для диффузионного тока на капельный электрод — учет кривизны поверхности и неравномерности вытекания жидкости 544
§ 109. Диффузионный ток на капельный ртутный электрод при наличии добавки постороннего электролита. Случай необратимых процессов 548
§ 110. Ток на капельный ртутный электрод в бинарном растворе электролита 555
§ 111. Полярографические максимумы 560
§ 112. Полярографические максимумы 2-го рода 562
§ 113. Полярографические максимумы 1-го рода 566
§ 114. Максимумы на положительной и отрицательной ветвях электрокапиллярной кривой 576
§ 115. Подавление полярографических максимумов и некоторые практические приложения 581
Литература 588

ГЛАВА XI

ВОЛНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

§ 116. Волны на поверхности идеальной жидкости 590
§ 117. Волны на поверхности вязкой жидкости 598
§ 118. Волновое движение на поверхности маловязкой жидкости . . . 602
§ 119. Волновое движение на поверхности весьма вязкой жидкости . . 606

§ 120. Влияние поверхностноактивных веществ на волновое движение жидкости 607
§ 121. Гашение капиллярных волн поверхностноактивными веществами 609
§ 122. Гашение волн растворимыми поверхностноактивными веществами 619
§ 123. Распад жидкой струи при малых скоростях движения. Случай симметричных деформаций 626
§ 124. Распад жидкой струи при малых скоростях движения. Случай произвольных деформаций 634
§ 125. Распад струи при больших скоростях. Распыл 638
§ 126. Распад струи при больших скоростях. Случай длинных волн . . 646
§ 127. Распад массы жидкости произвольной формы. Заключительные замечания 649
§ 128. Капиллярные волны на поверхности капли 652
§ 129. Возбуждение волн на плоской поверхности жидкости 654
§ 130. Возбуждение ветровых волн большой амплитуды на поверхности глубокой жидкости и затухание их из-за турбулентного трения 658
Литература 666

ГЛАВА XII

ДВИЖЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЖИДКОСТИ

§ 131. Течение тонких пленок жидкости 668
§ 132. Метод «сдувания» тонких пленок жидкости 671
§ 133. Толщина пленки, остающейся на поверхности тела, извлекаемого из неподвижной жидкости 674
§ 134. Волновое течение тонких слоев жидкости 683
§ 135. Турбулентное движение в пленке 689
§ 136. Растворение газа на границе раздела жидкость — газ в условиях пленочного течения. Элементарный акт скрубберного процесса 692
Литература 699

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во втором издании (первое издание вышло в 1952 г.) в книгу включены новые разделы — теория теплопередачи в жидкостях, теория движения и дробления капель, струй и пузырьков и др. В книге рассматривается ряд новых случаев конвективной диффузии и другие вопросы, разработанные на основе трудов автора и его сотрудников и частично публикуемые здесь впервые. Кроме того, в книге дан краткий обзор многочисленных экспериментальных работ, отечественных и зарубежных, в которых теория конвективного переноса вещества в жидкостях, развитая автором, подверглась опытной проверке.

Новые оригинальные работы, освещенные в книге, проводились в Институте электрохимии АН СССР и на кафедре теоретической физики Московского инженерно-физического института. Экспериментальные работы проводились на кафедре электрохимии Московского государственного университета и в Институте Электрохимии АН СССР.

Я хотел бы вновь выразить глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину как за многочисленные и весьма ценные для меня обсуждения и советы, так и за постановку экспериментальных исследований в указанных организациях.

Я выражаю глубокую благодарность академику Л. Д. Ландау за весьма ценные советы.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить д-ра З. Грабовского (Варшава), д-ра Я. Коутецкого (Прага), д-ра Дж. Эйгара (Кембридж), канд. хим. наук И. А. Багоцкую, проф. Б. Н. Кабанова, проф. С. С. Кутателадзе, канд. физ.-матем. наук А. М. Розена, д-ра хим. наук И. Л. Розенфельда, д-ра хим. наук Г. Л. Натансона, проф. Н. А. Фукса за дискуссию и существенные замечания, учтенные мной во втором издании книги.

Мне хочется поблагодарить канд. хим. наук Э. А. Айказяна, Г. Л. Видович, Ю. Б. Плескова, В. Д. Юхтанову, канд. хим. наук А. И. Федорову, доц. В. П. Галушко (Днепропетровский университет), проф. Я. В. Дурдина и канд. хим. наук З. У. Духнякову (Ленинградский университет), проф. И. Р. Кричевского и канд. хим. наук Ю. В. Цеханскую, экспериментальные исследования которых способствовали проверке и развитию наших теоретических работ.

Подробное обсуждение работ по теории полярографических максимумов на семинаре Института Физической Химии Чехословацкой Академии Наук (Прага) было весьма ценным для меня.

Хотел бы выразить благодарность руководителю этого семинара акад. Р. Брдичка и всем его участникам и в особенности д-ру Я. Коутецкому и д-ру Г. Корыта.

В подготовке книги ко второму изданию чрезвычайно большую помощь мне оказали научные сотрудники Р. Р. Догонадзе и Ю. А. Чизмаджев. В этой работе приняли также участие канд. физ.-матем. наук Ю. Б. Иванов и В. А. Кирьянов, Б. С. Графов, Ю. И. Яламов, Е. Б. Брешенкова и В. Ю. Филиновский. Я с удовлетворением приношу всем им свою искреннюю благодарность.

В. Левич

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Для развития физической химии в последние десятилетия характерно широкое проникновение в нее физических методов исследования. К последним относятся, в частности, методы теоретической физики, которые находят все более широкое применение в разрешении разнообразных вопросов, находящихся на грани между физикой и химией.

В настоящей монографии, посвященной вопросам физико-химической гидродинамики, расчетные методы теоретической физики использовались при рассмотрении некоторых физико-химических проблем, связанных с движением жидкой фазы.

Под физико-химической гидродинамикой мы понимаем совокупность вопросов, связанных как с влиянием движения жидкостей на химические или физико-химические превращения, так и с влиянием физико-химических факторов на движение жидкостей.

Главная цель книги — приведение в стройную систему положений физико-химической гидродинамики на основе наших работ, проводившихся в течение последних десяти лет в отделе электрохимии Института физической химии Академии наук СССР в тесном контакте с коллективом отдела.

Выражаю глубокую благодарность руководителю этого отдела академику А. Н. Фрумкину, а также моему учителю, академику Л. Д. Ландау, за многочисленные и исключительно ценные советы и указания в процессе ведения этих исследований и при создании настоящего труда. Считаю своим приятным долгом поблагодарить проф. Б. Н. Кабанова, проф. И. Н. Кузьминых и ст. научн. сотрудников Т. А. Крюкову, И. А. Багоцкую, А. В. Городецкую, Е. И. Попову, экспериментальные исследования которых способствовали развитию теории излагаемых ниже вопросов.

В. Левич

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Уравнения гидродинамики

Данная книга имеет своей целью рассмотрение разнообразных задач физико-химической гидродинамики. Нам придется в дальнейшем широко пользоваться представлениями современной гидродинамики. В частности, мы должны будем использовать теорию вязких течений жидкости, теорию пограничного слоя, теорию турбулентности и т. п.

В рамках данной книги мы не имеем возможности достаточно подробно и систематически осветить все эти вопросы и будем предполагать, что читатель знаком с основами гидродинамики [1]. Более специальные вопросы гидродинамики будут излагаться в соответствующих разделах книги. Кроме того, для удобства ссылок и справочных целей мы приведем в этой главе краткий обзор основных положений современной гидродинамики.

В дальнейшем мы будем иметь дело только с движением несжимаемых капельных жидкостей, а поэтому всегда считать плотность жидкости постоянной во времени и в пространстве.

Состояние движущейся несжимаемой жидкости полностью характеризуется заданием в каждой точке пространства в каждый момент времени значения четырех величин — трех компонент скорости жидкости $\mathbf{v}$ и давления p. В несжимаемой жидкости скорость движения $\mathbf{v}$ удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \tag{1,1}$$

выражающему закон сохранения вещества.

Три других уравнения, необходимых для определения искомых функций, представляют уравнения движения элемента жидкости. Если относить уравнение движения к единице объема жидкости, то в векторном виде оно запишется:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \mu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{f}. \tag{1,2}$$

Уравнение (1,2), именуемое уравнением Навье — Стокса, в левой части содержит, очевидно, произведение массы единицы объема жидкости на его ускорение. В правой части уравнения (1,2) стоят силы, действующие на этот элемент жидкости. Вектор $\mathbf{f}$ представляет объемную силу, действующую на элемент жидкости. Примером объемной силы может служить сила тяжести. Градиент давления представляет объемную силу (взятую с обратным знаком), действующую на элемент жидкости, если само давление изменяется от точки к точке. Действительно, если выделить в жидкости некоторый объем, то сила, действующая на этот объем, равна интегралу

$$-\oint p\, d\mathbf{S},$$

где $d\mathbf{S}$ — элемент поверхности, и интеграл берется по поверхности, окружающей этот объем. Преобразуя поверхностный интеграл в объемный, находим:

$$-\oint p\, d\mathbf{S} = -\int \operatorname{grad} p\, dv.$$

Последний интеграл представляет объемную силу, действующую на весь объем. Отсюда следует, что на единицу объема действует сила $(-\operatorname{grad} p)$. То обстоятельство, что в уравнения движения входит не само давление, а лишь его градиент, показывает, что значение давления в жидкости определено лишь с точностью до произвольной постоянной.

Член $\mu\Delta\mathbf{v}$, где μ — вязкость жидкости, учитывает действие вязких сил. Наличие у жидкости вязкости или внутреннего трения проявляется в переносе количества движения от тех мест, где жидкость движется с большей скоростью, к местам с меньшей скоростью. Иными словами, происходит увлечение слоев, движущихся с меньшей скоростью, слоями, движущимися с большей скоростью. Объемная сила $\mu\Delta\mathbf{v}$ возникает в жидкости, у которой этот перенос происходит по закону трения Ньютона и вязкие свойства которой характеризуются значением одной постоянной вязкости μ. Такие жидкости именуются нормальными, или ньютоновскими [1]).

Нормальными жидкостями являются вода и водные растворы неорганических и многих органических веществ, ряд органических жидкостей — спирты, углеводороды, жидкие металлы, глицерин, некоторые смолы и стекла и ряд других, а также все газы.

---

[1]) Следует подчеркнуть, что вязкие свойства ньютоновской сжимаемой жидкости характеризуются двумя постоянными — вязкостью μ и второй вязкостью ζ, входящей в уравнение движения как коэффициент при члене, содержащем дивергенцию скорости. В несжимаемой жидкости $\operatorname{div}\mathbf{v} = 0$ и этот член не входит в уравнения движения, а вторая вязкость не проявляется.

Вязкость μ у различных жидкостей имеет значения, различающиеся в необычайно широких пределах. Некоторые значения μ приведены в табл. 1.

Несмотря на столь различные значения μ, в указанных жидкостях строго соблюдается закон трения Ньютона. Существует, однако, широкий класс жидкостей, для которых закон трения Ньютона неприменим. Такие жидкости именуют обычно неньютоновскими, или аномальными.

Таблица 1

Вещество	Вязкость μ при 20° С	Кинетическая вязкость $\nu = \frac{\mu}{\rho}$
Вода . . .	0,010	0,010
Воздух . .	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,150
Ртуть . .	0,0156	0,0012
Глицерин	8,5	6,8

В рамках этой книги мы не будем рассматривать свойств неньютоновских жидкостей, хотя их изучение несомненно составляет одну из задач физико-химической гидродинамики. К сожалению, до настоящего времени не существует сколько-нибудь обоснованных теоретических представлений в области течения неньютоновских жидкостей. Весьма значительное число теоретических исследований в этой области не привело пока к созданию последовательной количественной гидродинамики неньютоновских жидкостей.

Записав подробнее ускорение $\frac{dv}{dt}$ и учитывая, что плотность жидкости постоянна, мы можем представить выражение (1,2) как

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,\mathbf{v} = -\mathrm{grad}\,\frac{p}{\rho} + \nu \Delta \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}}{\rho} \qquad (1,3)$$

или в координатном виде

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k^2} + \frac{f_i}{\rho}. \qquad (1,3')$$

В уравнении (1,3′), как и всюду в дальнейшем, предполагается, что по индексам, встречающимся дважды, производится суммирование (в данном случае суммирование ведется по индексу k, пробегающему значения 1, 2, 3).

Величина ν, равная

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}\ [см^2/сек],$$

носит название кинематической вязкости жидкости.

Если отвлечься от f_i, то уравнения Навье — Стокса можно выразить в другом, более наглядном виде. Для этого заметим, что,

учитывая (1,1), можно (1,3′) переписать в виде

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_k}\left[-p\delta_{ik} + \rho v_i v_k + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)\right], \tag{1,4}$$

где $\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = k, \\ 0 & \text{при } i \neq k. \end{cases}$

Чтобы убедиться в тождественности выражений (1,4) и (1,3′), заметим, что

$$\frac{\partial}{\partial x_k}(v_i v_k) = v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + v_i \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k}$$

и

$$\frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0,$$

поскольку уравнение (1,1), написанное в компонентах, имеет вид

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0.$$

Если обозначить выражение, стоящее в квадратных скобках в уравнении (1,4), через p_{ik}

$$p_{ik} = -p\delta_{ik} + \rho v_i v_k + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right), \tag{1,5}$$

то получим:

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} = \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k}. \tag{1,6}$$

Величина p_{ik} носит название тензора напряжений. Очевидно, что $p_{ik} = -p\delta_{ik} + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) + \rho v_i v_k$ представляет совокупность девяти величин: p_{xx}, p_{yy}, p_{xy}, p_{xz} и т. д.

По самому определению тензора напряжений в изотропной среде ясно, что он является симметричным тензором, т. е.

$$p_{ik} = p_{ki}.$$

Действительно, например,

$$p_{xy} = \mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) + \rho v_x v_y = \mu\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y}\right) + \rho v_y v_x = p_{yx}. \tag{1,7}$$

В силу этого из девяти величин p_{ik} лишь шесть имеют независимые значения.

Чтобы выяснить смысл тензора p_{ik}, проинтегрируем (1,6) по некоторому произвольному объему и применим теорему Гаусса—Остроградского к правой части уравнения. Заметим, что, поскольку по индексу k производится суммирование, в правой части выражения (1,6) стоит дивергенция

$$\frac{\partial}{\partial t}\int (\rho v_i)\, dv = \int \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k}\, dv = \oint p_{ik}\, ds_k. \tag{1,8}$$

Уравнение (1,8), следовательно, характеризует изменение импульса, которым обладает жидкость в некотором объеме. Изменение импульса в объеме равно потоку импульса, который вытекает через поверхность, ограничивающую этот объем. Таким образом, p_{ik} представляет поток импульса. Например, компонент p_{xy} есть не что иное, как x-й компонент потока импульса, вытекающего через грань поверхности, перпендикулярную к оси y

$$p_{xy} = (\rho v_x) v_y + \mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right).$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения представляет компонент потока импульса, связанного с механическим перемещением элемента объема жидкости через площадку, перпендикулярную к оси y. Второе слагаемое выражает поток импульса, возникающий вследствие наличия у жидкости вязкости. Вязкие свойства жидкости обеспечивают перенос количества движения от мест с большей скоростью к местам с меньшей скоростью.

Система уравнений движения (1,1) и (1,2) должна быть дополнена системой граничных условий.

Многочисленные экспериментальные исследования позволили установить, что при течении капельных ньютоновских жидкостей вдоль смачиваемой ими поверхности твердого тела имеет место неподвижность слоя жидкости, непосредственно прилегающего к поверхности, или, как часто говорят, слип жидкости с твердой поверхностью. Измерения скоростей показали, что толщина неподвижного слоя жидкости весьма мала: она составляет несколько молекулярных слоев (см. § 132). Тем не менее, отсутствие скольжения вдоль поверхности весьма существенно для течения жидкости в целом. Аналогичное явление имеет место и в газах, если плотность их достаточно велика.

Таким образом, можно считать, что на всех твердых поверхностях, с которыми граничит движущаяся жидкость, выполнено граничное условие

$$\mathbf{v} = 0. \tag{1,9}$$

При этом на единицу поверхности твердого тела со стороны жидкости действует сила, равная потоку импульса, проходящему через эту поверхность.

На границе раздела подвижных фаз — двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа — скорость не должна обращаться в нуль, но выполняются следующие условия:

1) тангенциальная слагающая скорости v_t непрерывна

$$v_t^{(1)} = v_t^{(2)}; \tag{1,10}$$

2) нормальная слагающая скорости обращается в нуль

$$v_n^{(1)} = v_n^{(2)} = 0; \tag{1,11}$$

3) равны друг другу и противоположны по направлению силы, с которыми жидкости действуют друг на друга, т. е.

$$F_n^{(1)} = F_n^{(2)}, \tag{1,12}$$

$$F_t^{(1)} = F_t^{(2)}, \tag{1,13}$$

где индексы 1 и 2 относятся к разным жидкостям. В частности, на свободной поверхности жидкости касательный компонент силы обращается в нуль

$$F_t = 0. \tag{1,14}$$

При движении вязкой жидкости в ней происходит диссипация энергии. Вычисление [2] показывает, что энергия, диссипируемая в единице объема, выражается формулой

$$-\frac{dE}{dt} = \int \frac{\mu}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)^2 dV =$$

$$= \mu\left[-\int (\operatorname{rot} \mathbf{v})^2 dV + \int \frac{\partial \mathbf{v}^2}{\partial n} ds - 2\int [\mathbf{v} \operatorname{rot} \mathbf{v}]\, \mathbf{n}\, ds\right]. \tag{1,15}$$

С математической точки зрения решение системы уравнений гидромеханики, являющихся нелинейными дифференциальными уравнениями с частными производными, представляет значительные трудности. Поэтому общее решение их удается получить только в исключительных случаях. Такие уравнения, как правило, стремятся упростить, после чего отыскивают приближенные решения упрощенной системы.

§ 2. Подобие гидродинамических явлений

В гидродинамике и смежных с ней дисциплинах, особенно в теории теплопередачи, широкое распространение получили также методы теории размерностей и теории подобия.

Здесь мы ограничимся лишь изложением наиболее простых положений гидродинамической теории подобия.

Заметим лишь, что методы теории подобия и теории размерностей, представляющие научную основу моделирования физических явлений, используются не только в теоретических исследованиях, но и в технике. Особенно широкое развитие они получили в СССР.

Отсылая читателя к ряду оригинальных работ и монографий, посвященных теории подобия [3], мы ограничимся лишь нахождением условий подобия гидродинамических течений, поскольку они будут широко использоваться нами в дальнейшем.

Некоторые, более специальные, вопросы теории подобия гетерогенных химических реакций будут разобраны в § 19.

Рассмотрим течение вязкой жидкости и установим необходимые и достаточные условия подобия двух течений. Для установления условий подобия двух процессов необходимо привести уравнения

течения к безразмерному виду. Для этого все размерные переменные величины, входящие в уравнения гидродинамики, следует определять в частях некоторого, характерного для них масштаба. Пусть, например, поток жидкости обтекает тело, которое можно охарактеризовать размером l, или этот поток течет внутри трубы, радиус которой равен l. Тогда размер обтекаемого тела или радиус трубы будет характеризовать масштаб области, в которой происходит движение жидкости. Все линейные размеры будем измерять в безразмерных величинах $X_i = \frac{x_i}{l}$. Пусть, аналогично, U_0 представляет скорость потока, набегающего на тело или втекающего в трубу. Скорость U_0 представляет некоторую характерную скорость движения и должна быть выбрана за масштаб скорости. Будем выражать скорости в безразмерных величинах $V_i = \frac{v_i}{U_0}$. Тогда уравнения Навье — Стокса для стационарного течения несжимаемой жидкости можно записать в виде

$$\frac{U_0^2}{l} V_k \frac{\partial V_i}{\partial X_k} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial X_i}\frac{1}{l} + \nu \frac{U_0}{l^2}\frac{\partial^2 V_i}{\partial X_k^2}, \tag{2,1}$$

или

$$V_k \frac{\partial V_i}{\partial X_k} = -\frac{\partial P}{\partial X_i} + \frac{\nu}{U_0 l}\frac{\partial^2 V_i}{\partial X_k^2}, \tag{2,2}$$

где $P = \frac{p}{\rho U_0^2}$ — безразмерное давление.

В преобразованное к безразмерному виду уравнение (1,2) входит один безразмерный параметр, именуемый числом Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{U_0 l}{\nu}.$$

Вводя это обозначение, можно переписать уравнение (2,2) в виде

$$V_k \frac{\partial V_i}{\partial X_k} = -\frac{\partial P}{\partial X_i} + \frac{1}{\mathrm{Re}}\frac{\partial^2 V_i}{\partial X_k^2}. \tag{2,3}$$

Для полноты к (2,3) должно быть придано уравнение непрерывности

$$\frac{\partial V_k}{\partial X_k} = 0. \tag{2,4}$$

Однозначное решение любой гидродинамической задачи требует, помимо уравнений (2,3) и (2,4), задания системы граничных условий на поверхностях, ограничивающих объем, в котором происходит движение жидкости.

Рассмотрим два потока жидкости, движущихся в геометрически подобных областях (т. е. таких областях, которые могут быть

преобразованы друг в друга одним лишь изменением линейного масштаба).

Пусть задана тождественная для обоих потоков система граничных условий и пусть оба потока характеризуются одинаковым значением числа Рейнольдса. Тогда безразмерные уравнения движения обоих потоков будут совершенно тождественны, а потоки полностью подобны друг другу в геометрическом и динамическом отношении. Таким образом, условие геометрического подобия, тождественности граничных условий и равенства чисел Рейнольдса является необходимым и достаточным условием подобия двух течений. В виде примера можно указать на обтекание шаров радиусов R_1 и R_2 двумя потоками одной и той же жидкости с различными скоростями U_1 и U_2 такими, что $\frac{U_1}{U_2} = \frac{R_2}{R_1}$, или обтекание одинаковых шаров различными жидкостями с разными скоростями, так что выполнено равенство $\frac{U_1}{\nu_1} = \frac{U_2}{\nu_2}$. Критерий (число) Рейнольдса составлен из величин U_0, l и ν, задаваемых по произволу; вязкость представляет константу жидкости, характерные скорость и размер могут иметь любые, не связанные между собой значения, определяемые граничными условиями. Безразмерные критерии, подобные числу Рейнольдса, составленные из произвольно задаваемых величин, носят название определяющих критериев. Любые другие безразмерные величины, характеризующие текущую жидкость, являются функциями определяющих критериев. Поэтому всякая гидродинамическая величина может быть представлена как функция определяющих критериев и безразмерных величин. Например, скорость жидкости можно выразить следующим образом:

$$V_i = \frac{v_i}{U_0} = f\left(\mathrm{Re}, \frac{x_i}{l}\right).$$

При стационарном течении несжимаемой жидкости имеется только один определяющий критерий — число Рейнольдса. Все другие величины являются функциями числа Рейнольдса. Так, например, безразмерная сила трения, действующая на 1 $см^2$ обтекаемой поверхности, равна

$$\tau = f(\mathrm{Re}).$$

В более сложных случаях при нестационарном течении или течении при наличии внешнего поля объемных сил и т. п. наряду с числом Рейнольдса появляются другие определяющие критерии. В этом случае течения подобны, если подобны геометрические условия, тождественны начальные и граничные условия, а все определяющие критерии имеют одинаковое числовое значение.

Мы не будем рассматривать этих более сложных случаев и ограничимся стационарным потоком несжимаемой жидкости. В этом случае режим течения определяется значением критерия Рейнольдса.

§ 3. Движение жидкости при больших числах Рейнольдса. Пограничный слой

Наиболее распространенным на практике случаем движения жидкости является движение ее при больших числах Рейнольдса.

При $\mathrm{Re} \gg 1$ последним членом в уравнении (2,3) можно пренебречь, если только по каким-либо причинам производная $\frac{\partial^2 V_i}{\partial X_k^2}$ не имеет особенно больших значений.

Опуская, как малый, последний член в (2,3), мы можем написать:

$$V_k \frac{\partial V_i}{\partial X_k} = -\frac{\partial P}{\partial X_i},$$

или, в размерных величинах,

$$v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = -\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{p}{\rho}\right).$$

В общем случае нестационарного движения и при наличии внешних объемных сил имеем:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v} = -\operatorname{grad}\frac{p}{\rho} + \mathbf{f}\cdot\frac{1}{\rho}. \tag{3,1}$$

В уравнении (3,1) мы пренебрегаем вязкостью. Это означает, что при больших числах Рейнольдса вязкие силы малы и играют второстепенную роль.

Жидкость, не имеющую вязкости, именуют обычно идеальной. Уравнение (3,1), выражающее закон движения идеальной жидкости, называется уравнением Эйлера.

Пренебрежение членом, содержащим вязкость, и переход от уравнения Навье — Стокса к уравнению Эйлера представляет весьма существенное упрощение. Уравнение Эйлера — первого порядка, а не второго, как уравнение Навье — Стокса. Его интегрирование в ряде случаев может быть проведено в самом общем виде.

В случае стационарного движения под действием внешних сил $\mathbf{f}$, имеющих потенциальный характер, так что $\mathbf{f} = -\operatorname{grad} U$, уравнение Эйлера можно переписать в виде

$$(\mathbf{v}\operatorname{grad})\,\mathbf{v} = -\operatorname{grad}\left(\frac{p}{\rho} + \frac{U}{\rho}\right). \tag{3,2}$$

Для интегрирования уравнения (3,2) введем понятие линий тока. Под линией тока понимают кривую, касательная к которой в каждой точке совпадает по направлению с вектором скорости жидкости. При стационарном течении линии тока представляют траектории жидких частиц. Воспользовавшись тождеством

$$\operatorname{grad}\frac{v^2}{2} = (\mathbf{v}\operatorname{grad})\,\mathbf{v} + [\mathbf{v}\operatorname{rot}\mathbf{v}]$$

и заметив, что вектор $[\mathbf{v}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{v}]$ перпендикулярен к вектору скорости $\mathbf{v}$, мы можем выразить проекцию уравнения (3,2) на произвольную линию тока l

$$\left(\mathrm{grad}\,\frac{v^2}{2}\right)_l = -\left[\mathrm{grad}\left(\frac{p}{\rho}+\frac{U}{\rho}\right)\right]_l,$$

или

$$\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{v^2}{2}+\frac{p}{\rho}+\frac{U}{\rho}\right)=0,$$

откуда (на данной линии тока)

$$\frac{v^2}{2}+\frac{p}{\rho}+\frac{U}{\rho}=\mathrm{const}. \tag{3,3}$$

Равенство (3,3) носит название интеграла Бернулли. Он представляет общий интеграл уравнений движения идеальной несжимаемой жидкости. Этот интеграл до известной степени аналогичен интегралу энергии обычной механики. Интеграл Бернулли показывает, что при переходе от мест с большей скоростью течения к местам с меньшей скоростью давление в жидкости изменяется в противоположном направлении.

Поскольку в отличие от уравнений Навье — Стокса уравнения Эйлера представляют дифференциальные уравнения первого порядка, в идеальной жидкости должны быть изменены граничные условия; например, обращение в нуль всех компонентов скорости жидкости на твердой поверхности является требованием, несовместимым с уравнениями Эйлера. В идеальной жидкости, не взаимодействующей с твердым телом из-за отсутствия вязкости, тангенциальная слагающая скорости не может быть подвергнута каким-либо ограничениям, и на поверхности твердого тела должна обращаться в нуль только нормальная слагающая скорости:

$$v_n = 0 \qquad \text{(на поверхности твердого тела)}.$$

Из уравнений Эйлера может быть сделан еще и другой важный вывод: в идеальной жидкости имеет место закон сохранения циркуляции скорости вдоль некоторого замкнутого контура, движущегося вместе с жидкостью,

$$\oint \mathbf{v}\,d\mathbf{l} = \int \mathrm{rot}\,\mathbf{v}\,d\mathbf{s} = \mathrm{const}.$$

Из этого следует, что если на данной линии тока в начальный момент времени $\mathrm{rot}\,\mathbf{v}=0$, то движение на этой линии тока будет оставаться безвихревым и в дальнейшем. В частности, безвихревым является любое движение идеальной жидкости, начавшееся из состояния покоя. (Это справедливо для баротропных жидкостей, для которых $\rho = \Phi(p)$.)

Движение жидкости, в каждой точке которой ротор скорости равен нулю, называется потенциальным.

При потенциальном движении скорость жидкости всегда может быть представлена в виде

$$\mathbf{v} = \operatorname{grad} \varphi, \tag{3,4}$$

где φ — некоторая функция координат и времени, именуемая потенциалом скоростей. При таком представлении скорости условие $\operatorname{rot} \mathbf{v} = 0$ выполняется автоматически.

Подставляя (3,4) в уравнение непрерывности (1,1), находим, что потенциал скорости должен удовлетворять уравнению Лапласа

$$\Delta \varphi = 0. \tag{3,5}$$

Граничным условием, которому должен удовлетворять потенциал на поверхности твердых тел, ограничивающих область движения жидкости, служит условие

$$v_n = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$$

(на поверхности твердого тела); здесь n — нормаль к поверхности.

Потенциал скоростей, а следовательно и распределение скоростей, в идеальной жидкости можно найти из решения хорошо изученной в математической физике краевой задачи.

Распределение давления можно найти из уравнения Эйлера. Поскольку при потенциальном течении всюду в жидкости $\operatorname{rot} \mathbf{v} = 0$, можно написать:

$$(\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v} = \operatorname{grad} \frac{v^2}{2}.$$

Тогда уравнение Эйлера приобретает вид

$$\operatorname{grad}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + \frac{U}{\rho}\right) = 0,$$

откуда следует, что

$$\frac{U}{\rho} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \text{const}. \tag{3,6}$$

Дальнейшее существенное упрощение возникает при стационарном режиме движения, когда $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ и

$$\frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + \frac{U}{\rho} = \text{const}. \tag{3,7}$$

В отличие от (3,3), в (3,7) постоянная имеет одно и то же значение на всех линиях тока в жидкости.

Из уравнения Бернулли (3,3) следует, что если идеальная жидкость обтекает твердое тело, то наибольшее давление будет достигаться в той точке, в которой скорость жидкости обращается в нуль (от действия поля тяжести мы отвлекаемся). Такая точка называется точкой набегания потока или критической точкой.

В случае потенциального стационарного течения несжимаемой жидкости особенно просто выяснить условия, при которых можно считать жидкость несжимаемой. Именно, изменение плотности идеальной жидкости, поскольку в ней нет диссипации энергии, связанной с необратимыми процессами, всегда имеет адиабатический характер, т. е.

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S \delta p,$$

где S — энтропия.

Из уравнения Бернулли (3,3) получаем, что изменение давления в жидкости связано с кинетической энергией жидкости соотношением

$$\delta p \sim \frac{\rho v^2}{2},$$

поскольку при стационарном движении $\frac{\partial\varphi}{\partial t} = 0$.

Известно, далее, что скорость звука в жидкости равна

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_S}.$$

Поэтому

$$\delta\rho \sim \frac{\rho v^2}{c^2},$$

или

$$\frac{\delta\rho}{\rho} \sim \frac{v^2}{c^2}.$$

Жидкость можно считать несжимаемой, если $\frac{\delta\rho}{\rho} \ll 1$. Это неравенство выполнено, если скорость жидкости v мала по сравнению со скоростью звука c в этой жидкости.

Таким образом, стационарное движение идеальной жидкости может быть охарактеризовано уравнениями движения, решение и исследование которых является сравнительно простым.

Однако приближение идеальной жидкости оказывается недостаточным для фактического изучения движения реальных жидкостей даже при очень больших числах Рейнольдса. Особенно наглядно это проявляется в существовании так называемого парадокса Даламбера. Парадокс Даламбера заключается в том, что сила сопротивления, испытываемая при стационарном движении твердого тела в идеальной жидкости, оказывается равной нулю.

Яснее всего это видно на примере сферы, равномерно движущейся в идеальной жидкости. Рассуждения, основанные на использовании уравнения Бернулли, показывают, что сила, действующая на переднюю полусферу, в точности компенсируется силой, действующей на заднюю полусферу.

Абсурдность этого результата показывает, что законы движения идеальной жидкости, в частности уравнение Бернулли, имеют огра-

ниченную применимость. Оказывается, что влияние вязкости имеет весьма существенное значение в области, непосредственно прилегающей к поверхности твердого тела. Можно показать, что в этой области доказательство закона сохранения циркуляции теряет силу. Оказывается при этом, что уравнения движения идеальной жидкости допускают разрывные решения. Более того, эти решения становятся неоднозначными.

Приближение идеальной жидкости является неудовлетворительным при рассмотрении движения жидкости вблизи границы раздела фаз. В классической гидродинамике рассматривают обычно свойства течения вблизи твердой поверхности. В § 80 мы остановимся также и на свойствах течения вблизи границы раздела жидкость — газ.

В реальной жидкости на поверхности твердого тела скорость течения должна обратиться в нуль. Между тем из законов движения идеальной жидкости, не накладывающих какого-либо ограничения на касательную слагающую скорости жидкости вблизи твердой поверхности, следует, что жидкость движется здесь со скоростью, сравнимой со скоростью течения вдали от твердой поверхности.

Таким образом, вблизи поверхности твердого тела должна существовать узкая область, в которой касательная слагающая скорости претерпевает весьма резкое изменение, от больших значений на внешней ее границе до нуля на поверхности твердого тела.

Этот тонкий слой жидкости получил название пограничного слоя. Все рассуждения предыдущего параграфа о малой величине вязких сил при течении жидкости с большими числами Рейнольдса неприменимы к пограничному слою.

Торможение жидкости в пограничном слое происходит исключительно благодаря вязким силам, играющим здесь основную роль. Математически это выражается в том, что в пограничном слое весьма велик градиент скорости в нормальном к стенке направлении, и вязкие члены в уравнениях Навье — Стокса, содержащие производные, в этом направлении велики, несмотря на малую вязкость жидкости.

Хотя пограничный слой занимает ничтожный объем, он играет весьма существенную роль в движении жидкости.

Явления, происходящие в пограничном слое, служат источником гидродинамического сопротивления при движении тел в жидкостях. Пограничный слой имеет очень большое значение и для ряда вопросов физико-химической гидродинамики.

Уравнения движения жидкости в пограничном слое допускают существенное упрощение. Именно, в тонком пограничном слое быстрота изменения всех величин в направлении, перпендикулярном к стенке, велика по сравнению с быстротой их изменения в тангенциальном направлении.

Кроме того, на достаточно малом участке тела течение в пограничном слое можно считать плоским (разумеется, если размеры тела велики по сравнению с толщиной пограничного слоя).

Рассмотрим плоское стационарное течение жидкости, направив ось y перпендикулярно к поверхности тела и ось x вдоль поверхности в направлении течения.

Уравнения движения (1,1) и (1,2) в компонентах для стационарного движения приобретают вид

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right), \tag{3,8}$$

$$v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}\right), \tag{3,9}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \tag{3,10}$$

Если обозначить через δ_0 толщину пограничного слоя и через l размеры тела, то можно считать, что изменение скорости по оси y происходит на расстояниях порядка δ_0, а вдоль оси x — на расстояниях порядка l.

Всю область движения можно приближенно разбить на две: область невязкого движения и область пограничного слоя, в которой вязкость играет существенную роль.

В первой области в уравнениях Навье — Стокса можно отбросить члены с вязкостью, заменив их уравнениями Эйлера.

Внутри пограничного слоя для упрощения уравнений Навье — Стокса можно воспользоваться тем, что пограничный слой имеет толщину, весьма малую по сравнению с его протяженностью вдоль тела. Введем в уравнениях (3,8) — (3,10) безразмерные координаты, написав:

$$x = lX, \qquad y = \delta_0 Y. \tag{3,11}$$

Определенные таким образом безразмерные координаты изменяются в пределах

$$0 \leqslant X \leqslant 1, \qquad 0 \leqslant Y \leqslant 1. \tag{3,12}$$

В новых переменных уравнения (3,8) — (3,10) примут вид

$$\frac{v_x}{l}\frac{\partial v_x}{\partial X} + \frac{v_y}{\delta_0}\frac{\partial v_x}{\partial Y} = -\frac{1}{\rho l}\frac{\partial p}{\partial X} + \frac{\nu}{l^2}\frac{\partial^2 v_x}{\partial X^2} + \frac{\nu}{\delta_0^2}\frac{\partial^2 v_x}{\partial Y^2}, \tag{3,8'}$$

$$\frac{v_x}{l}\frac{\partial v_y}{\partial X} + \frac{v_y}{\delta_0}\frac{\partial v_y}{\partial Y} = -\frac{1}{\rho\delta_0}\frac{\partial p}{\partial Y} + \frac{\nu}{l^2}\frac{\partial^2 v_y}{\partial X^2} + \frac{\nu}{\delta_0^2}\frac{\partial^2 v_y}{\partial Y^2}, \tag{3,9'}$$

$$\frac{1}{l}\frac{\partial v_x}{\partial X} + \frac{1}{\delta_0}\frac{\partial v_y}{\partial Y} = 0. \tag{3,10'}$$

Сравним, прежде всего, порядки величин компонентов скоростей v_x и v_y.

Из (3,10') имеем:

$$v_y = -\frac{\delta_0}{l}\int_0^Y \frac{\partial v_x}{\partial X}\,dY. \tag{3,13}$$

Производная $\frac{\partial v_x}{\partial X}$ не имеет каких-либо особенностей, а ее интеграл в пределах от 0 до 1 имеет порядок самого v_x. Поэтому в пограничном слое

$$v_y \sim \frac{\delta_0}{l} v_x \ll v_x. \tag{3,14}$$

С помощью (3,14) можно оценить различные члены в уравнении (3,8). Заметим, что, поскольку изменение Y происходит в пределах (3,12), производные

$$\frac{\partial v_x}{\partial Y} \sim \frac{\partial^2 v_x}{\partial Y^2} \sim v_x.$$

Точно так же

$$\frac{\partial v_x}{\partial X} \sim \frac{\partial^2 v_x}{\partial X^2} \sim v_x.$$

Поэтому в правой части (3,8′) можно пренебречь членом

$$\frac{\nu}{l^2} \frac{\partial^2 v_x}{\partial X^2} \sim \frac{v_x}{l^2} \nu$$

по сравнению с членом

$$\frac{\nu}{\delta_0^2} \frac{\partial^2 v_x}{\partial Y^2} \sim \frac{v_x}{\delta_0^2} \nu.$$

В левой части (3,8′), однако, оба члена имеют тот же порядок величины:

$$\frac{v_x}{l} \frac{\partial v_x}{\partial X} \sim \frac{v_x^2}{l},$$

в силу (3,14)

$$\frac{v_y}{\delta_0} \frac{\partial v_x}{\partial Y} \sim \frac{v_x v_y}{\delta_0} \sim \frac{v_x^2}{l}.$$

Поэтому уравнение (3,8) можно написать окончательно в виде

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \tag{3,15}$$

Толщину пограничного слоя δ_0 можно оценить из условия, чтобы все члены, оставленные в уравнении (3,15), были одного и того же порядка малости. Это дает:

$$\frac{v_x}{l} \frac{\partial v_x}{\partial X} \sim \frac{\nu}{\delta_0^2} \frac{\partial^2 v_x}{\partial Y^2}. \tag{3,16}$$

Если скорость v_x на внешней границе пограничного слоя достигает значения U_0, то из (3,16) следует:

$$\frac{U_0}{l} \sim \frac{\nu}{\delta_0^2},$$

или

$$\delta_0 \sim \sqrt{\frac{\nu l}{U_0}} \sim \sqrt{\frac{l^2}{\mathrm{Re}}} \sim \frac{l}{\sqrt{\mathrm{Re}}}. \tag{3,17}$$

Таким образом, δ_0 меньше размеров тела в отношении корня из числа Рейнольдса. При этом, разумеется, необходимо, чтобы выполнялось неравенство $\sqrt{\mathrm{Re}} \gg 1$. Эта оценка подтверждается точным расчетом (см. ниже).

Нужно, однако, подчеркнуть, что понятие толщины пограничного слоя является условным. Переход от вязкого течения в пограничном слое к невязкому течению в основном потоке происходит плавно и постепенно. Толщина δ_0 представляет толщину той области, в которой происходит основное изменение скорости от нуля до U_0.

Из (3,15) следует также, что производная

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} \sim \frac{U_0^2}{l}. \tag{3,18}$$

Переходя к оценке членов, входящих в уравнение (3,9), находим, что они имеют порядок величины $\frac{U_0^2 \delta_0}{l^2}$, т. е. меньше членов уравнения (3,8) в отношении $\frac{\delta_0}{l}$.

Отсюда следует, что градиент давления по нормали к поверхности, входящий в (3,9), равен

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} \sim \frac{\delta_0 U_0^2}{l^2}.$$

Сравнивая это с (3,18), мы видим, что

$$\frac{\partial p}{\partial y} \sim \frac{\delta_0}{l}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Это означает, что градиент давления в направлении по нормали мал по сравнению с изменением давления вдоль поверхности. Поэтому с точностью до членов второго порядка малости вместо (3,9) можно написать:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0. \tag{3,19}$$

Уравнение (3,19) показывает, что в весьма тонком пограничном слое давление не успевает измениться в нормальном направлении и остается равным давлению вне пограничного слоя. Поэтому изменение давления p с координатой x в пограничном слое определяется характером изменения его вне пограничного слоя. Последний определяется интегралом Бернулли.

Уравнения пограничного слоя допускают точное решение для случая обтекания полубесконечной пластинки, на передний край которой набегает поток жидкости, движущийся со скоростью U_0 (рис. 1).

Для нахождения решения уравнений (3,15) и (3,19) при граничных условиях

$$v_x = v_y = 0 \quad \text{при} \quad y = 0, \tag{3,20}$$

$$v_x \to U_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty \text{ (вне пограничного слоя)} \tag{3,21}$$

заметим, прежде всего, что скорость во внешнем потоке имеет постоянное значение. Из интеграла Бернулли следует, что и давление во внешнем потоке имеет постоянное значение. Благодаря этому

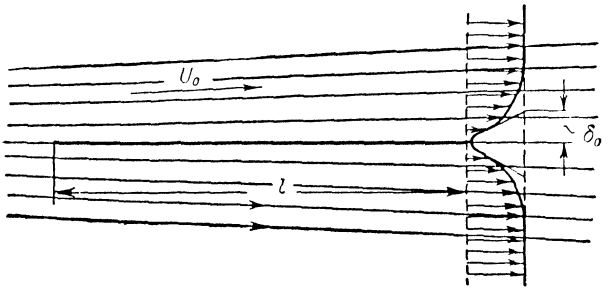


Рис. 1. Обтекание пластинки.

в выражении (3,15) можно опустить член с градиентом давления, переписав уравнение в виде

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \tag{3,22}$$

Для нахождения распределения скоростей v_x и v_y в пограничном слое, удовлетворяющих уравнению непрерывности (3,10), удобно ввести функцию тока ψ, определяемую соотношением

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \tag{3,23}$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{3,24}$$

При этом уравнение (3,10) обращается в тождество.

Уравнения (3,10) и (3,22) и граничные условия не содержат никакого характерного параметра, имеющего размерность длины. Отсюда следует, что в уравнении (3,22) целесообразно перейти к новой безразмерной переменной

$$\eta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} \cdot y. \tag{3,25}$$

Будем искать функцию тока ψ в виде

$$\psi = \sqrt{\nu U_0 x} \cdot f(\eta), \tag{3,26}$$

При этом оказывается, что $f(\eta)$ удовлетворяет уравнению в полных производных. Имеем, очевидно,

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{1}{2} U_0 f'(\eta), \tag{3,27}$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\nu U_0}{x}}(\eta f' - f), \tag{3,28}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = -\frac{1}{4}\frac{U_0}{x}\eta f'', \tag{3,29}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{U_0}{4}\sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} f'', \tag{3,30}$$

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{1}{8} U_0 \frac{U_0}{\nu x} f'''. \tag{3,31}$$

Подставляя соответствующие величины в выражение (3,22), находим:

$$f''' + f'' f = 0. \tag{3,32}$$

Подстановка v_x и v_y в граничные условия (3,20) и (3,21) дает:

$$f = f' = 0 \qquad \text{при } \eta = 0, \tag{3,33}$$

$$f' = 2 \qquad \text{при } \eta \to \infty. \tag{3,34}$$

Обозначая $f''(0) = \alpha$, можно получить решение уравнения (3,32) в виде [4]

$$f = \frac{\alpha\eta^2}{2!} - \frac{\alpha^2\eta^5}{5!} + \frac{11\alpha^3\eta^8}{8!} + \ldots \tag{3,35}$$

При больших значениях η ряд неудобен для пользования. В таких случаях предельное значение f, удовлетворяющее условию (3,34), получается численным интегрированием.

Путем численного интегрирования было найдено [4] значение

$$\alpha = 1{,}33.$$

Сила трения F_x, действующая на одну сторону пластинки, характеризуется выражением

$$F_x = \int_0^b \int_0^l \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=0} dx\, dz = \frac{\alpha \rho U_0^2}{2} bl \sqrt{\frac{\nu}{U_0 l}}, \tag{3,36}$$

где b — ширина пластинки.

Вместо силы сопротивления часто вводят так называемый коэффициент сопротивления, определяемый как

$$K_f = \frac{F_x}{\frac{U_0^2}{2} \cdot bl} = \frac{\alpha}{\sqrt{\mathrm{Re}}}. \tag{3,37}$$

Если определить толщину пограничного слоя δ_0, как то расстояние от поверхности пластинки, на котором v_x достигает значения, равного 99% скорости основного потока U_0, то для δ_0 в результате численного расчета получается величина (рис. 2)

$$\delta_0 = 5{,}2\sqrt{\frac{\nu x}{U_0}}. \qquad (3{,}38)$$

Качественно формулы, полученные для пластинки, применимы к произвольному телу, имеющему малую кривизну.

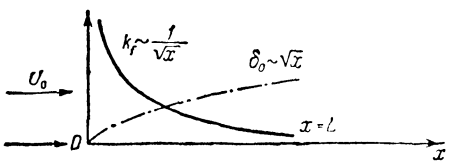


Рис. 2. Зависимость толщины пограничного слоя и напряжения трения от координаты x на пластинке.

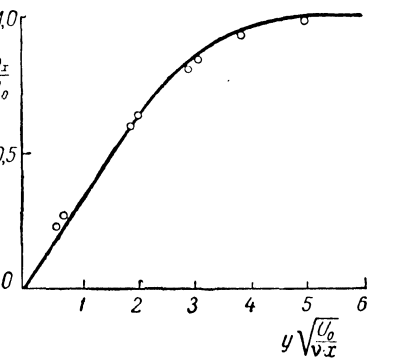


Рис. 3. Распределение касательной слагающей скорости в пограничном слое на пластинке.

Кружками обозначены экспериментальные точки.

Выпишем еще в явном виде [1]) распределение скоростей при $\eta \ll 1$ (рис. 3)

$$v_x = \frac{U_0}{2}\left(\alpha\eta - \frac{\alpha^2\eta^4}{4!} + \ldots\right) \approx \frac{1{,}33U_0}{4}\sqrt{\frac{U_0 y^2}{\nu x}} \approx \frac{U_0 y}{\delta_0}, \qquad (3{,}39)$$

$$v_y \approx \frac{\alpha}{4}\sqrt{\frac{U_0\nu}{x}}\,\eta^2 \approx \frac{\alpha}{16}\frac{U_0^{3/2} y^2}{\nu^{1/2} x^{1/2}} \approx \frac{\nu y^2}{\delta_0^3}. \qquad (3{,}40)$$

§ 4. Турбулентное движение жидкости

При больших числах Рейнольдса характер течения жидкости обычно отличается от рассмотренного в предыдущих параграфах.

При некотором значении числа Рейнольдса стационарное, послойное течение жидкости заменяется резко нестационарным, хаотическим движением, в котором течение в определенном направлении реализуется лишь в среднем.

---

[1]) Было бы неправильно проверять выполнение неравенства $\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}$, подставляя в него разложение (3.39). Вблизи точки $y = 0$ поведение непрерывной функции v_x определяется граничным условием (3.20).

Стационарное, послойное движение жидкости называется ламинарным режимом течения. Нестационарное, хаотическое движение, при котором скорость течения беспорядочно пульсирует около некоторого среднего значения, называется турбулентным режимом течения [1]).

Исследования возникновения турбулентного режима показали, что он связан с неустойчивым характером ламинарного движения, возникающим при Re, превышающем некоторое критическое значение $\mathrm{Re}_{кр}$.

На основное систематическое движение жидкости всегда могут налагаться бесконечно малые возмущения. При $\mathrm{Re} < \mathrm{Re}_{кр}$ возмущения, возникшие в жидкости, быстро затухают; при $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$ они не затухают, а накладываются друг на друга. Если каждое из возмущений имеет периодический характер, то наложение множества периодических движений с несоизмеримыми частотами приводит к установлению хаотического режима движения. На основное движение накладываются беспорядочные пульсации, причем в области $\mathrm{Re} \gg \mathrm{Re}_{кр}$ амплитуды пульсационных скоростей сравнимы с величиной средней скорости.

Если проследить за траекторией движения некоторой отдельной массы жидкости, то окажется, что при турбулентном течении она имеет весьма сложный и запутанный характер, лишь в среднем отражающий тенденцию к систематическому движению потока. Траектория в данном случае будет в известной степени сходна с траекторией движения газовой молекулы в газовом потоке. Это показывает, что теория турбулентного движения должна иметь статистический характер. В настоящее время количественная теория турбулентности еще не разработана. Благодаря работам советских ученых А. А. Фридмана, Л. В. Келлера, А. Н. Колмогорова, Л. Д. Ландау, А. М. Обухова, Л. Г. Лойцянского, М. Д. Миллионщикова, а также Кармана, Прандтля, Гайзенберга, Лина, Тейлора и других она все же получила весьма существенное развитие, позволяющее говорить о создании качественной и даже полуколичественной теории турбулентного движения [5].

Рассмотрим [2]), прежде всего, общие качественные характеристики турбулентного движения при $\mathrm{Re} \gg \mathrm{Re}_{кр}$. Такое движение носит название развитой турбулентности.

На среднее движение жидкости, происходящее со скоростью U, накладываются пульсационные скорости, имеющие самые разнообразные амплитуды. Турбулентные пульсации следует характеризовать

---

[1]) Очень часто в неспециальной литературе, в частности физико-химической, при характеристике турбулентного движения подчеркивают его вихревой характер. Турбулентное движение обычно действительно вихревое, но может быть и потенциальным (хотя при этом оно имеет заметное затухание). Ламинарное течение вязкой жидкости также имеет вихревой характер. Отличительная особенность турбулентного режима состоит в хаотическом резко нестационарном характере движения жидких частиц, а не в том, что турбулентное движение является вихревым.

[2]) Мы следуем дальше изложению в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [5].

не только величиной скорости, но также и теми расстояниями, на протяжении которых скорость пульсации претерпевает заметное изменение. Эти расстояния носят название масштаба движения. Самые быстрые пульсационные движения имеют и самый большой масштаб движения. Скорости самых быстрых пульсаций v' имеют порядок

$$v' \approx \Delta U, \tag{4,1}$$

где ΔU — изменение средней скорости на протяжении масштаба пульсации l. Так, например, при турбулентном движении в трубе наибольший масштаб турбулентных пульсаций l будет совпадать с диаметром трубы, а скорости — с изменением средней скорости на этом протяжении, т. е. с максимальным значением скорости в центре трубы.

В таких крупномасштабных пульсациях заключена основная часть кинетической энергии турбулентного движения.

Числа Рейнольдса этих движений, определяемые как $\frac{\Delta U \cdot l}{\nu}$, имеют порядок величины числа Рейнольдса всего потока в целом. Наряду с этими крупномасштабными пульсациями в турбулентном потоке представлены пульсации меньшего масштаба λ, имеющие меньшие скорости v_λ. Хотя число таких мелких пульсаций весьма велико, они содержат лишь малую часть кинетической энергии текущего потока. Тем не менее, мелкие пульсации играют очень важную роль в турбулентном потоке.

Чтобы уяснить их роль, рассмотрим число Рейнольдса, отвечающее некоторой пульсации масштаба λ, $\mathrm{Re}_\lambda = \frac{v_\lambda \lambda}{\nu}$. Число Re_λ тем меньше, чем меньше λ и соответствующая скорость v_λ. У крупномасштабных пульсаций число Рейнольдса весьма велико. Поэтому в движениях жидкости масштаба $\lambda \approx l$ вязкие силы фактически не играют никакой роли. Такие движения происходят без какой-либо диссипации. Наложение друг на друга крупномасштабных пульсаций порождает мелкомасштабное пульсационное движение, для которого число Рейнольдса быстро снижается с уменьшением λ.

При некотором значении $\lambda = \lambda_0$ число Рейнольдса соответствующего движения $\mathrm{Re}_{\lambda_0} = \frac{v_{\lambda_0} \lambda_0}{\nu}$ оказывается имеющим порядок единицы. Это означает, что в области порядка λ_0 вязкие силы начинают существенно влиять на движение жидкости. Пульсационное движение масштаба λ_0 сопровождается диссипацией энергии.

Интенсивному характеру мелкомасштабных движений отвечает относительно очень значительная диссипация энергии и превращение ее в тепло. Эта энергия непрерывно черпается мелкомасштабными движениями от крупномасштабных, так что можно говорить о существовании непрерывного перехода энергии от крупномасштабных движений ко все более и более мелким пульсациям до тех пор, пока

в пульсациях с масштабом порядка λ_0 не произойдет ее превращение в тепло. Мелкомасштабные движения служат тем «мостиком», при помощи которого кинетическая энергия крупномасштабных движений может переходить в тепловую энергию. При течении жидкости в неизменных условиях процесс перехода энергии будет иметь стационарный характер: пульсации данного масштаба будут получать от более крупных столько же энергии, сколько и отдавать более мелким. Таким образом, хотя турбулентное движение возникает только при сравнительно больших числах Рейнольдса, оно сопровождается большой диссипацией энергии. С этой точки зрения турбулентному потоку можно приписать некоторую эффективную «турбулентную вязкость» $\mu_{\text{турб}}$, выразив потери энергии за 1 *сек* в единице объема уравнением, аналогичным (1,15),

$$\varepsilon = -\frac{dE}{dt} = \mu_{\text{турб}} \left(\frac{\Delta U}{l}\right)^2. \tag{4,2}$$

Порядок величины турбулентной вязкости может быть определен из соображений подобия.

Величина $\varepsilon = -\frac{dE}{dt}$, как ясно из предыдущего, не зависит от масштаба движения и является константой, характерной для данного потока. В частности, она равна потере энергии у самых крупномасштабных движений на создание движений меньшего масштаба. Последний процесс происходит при больших Re и не может зависеть от молекулярной вязкости жидкости μ. Поэтому ε должно определяться величинами, характеризующими крупномасштабное турбулентное движение. Такими величинами являются только скорости ΔU, масштаб движения l и плотность жидкости ρ (кроме перечисленных величин и μ, никакие другие величины в уравнения гидродинамики не входят). Из ΔU, l и ρ можно составить всего одну величину, обладающую размерностью $[\varepsilon] = \frac{эрг}{см^3\, сек}$, а именно

$$\varepsilon \approx \rho \frac{(\Delta U)^3}{l}. \tag{4,3}$$

Сравнивая (4,2) и (4,3), получаем:

$$\mu_{\text{турб}} = \rho\, \Delta U l. \tag{4,4}$$

Соответствующая кинематическая вязкость выразится

$$\nu_{\text{турб}} = \frac{\mu_{\text{турб}}}{\rho} = \Delta U l. \tag{4,5}$$

Последние формулы могут быть выведены и из других соображений, основанных на указанной выше аналогии между турбулентным течением и хаотическим движением газовых молекул. Если проводить аналогию между этими видами движения, то масштаб движения l следует считать аналогом длины свободного пробега, а скорости пульсаций — аналогом средней скорости газовых молекул.

Тогда формулы (4,4) и (4,5) получаются непосредственно из известных формул кинетической теории газов. Развивая эту аналогию, можно написать, как это делается обычно в кинетической теории газов, что пульсационная скорость ΔU по порядку величины равна

$$\Delta U \approx l \frac{\partial U}{\partial l}. \tag{4,6}$$

Эффективная турбулентная вязкость весьма велика по сравнению с обычной вязкостью. Действительно, составив отношение $\frac{\nu}{\nu_{\text{турб}}}$, находим:

$$\frac{\nu}{\nu_{\text{турб}}} = \frac{\nu}{\Delta U l} \approx \frac{1}{\mathrm{Re}} \ll 1. \tag{4,7}$$

Силу трения, действующую на 1 $см^2$ твердой поверхности (напряжение трения), можно написать при помощи $\mu_{\text{турб}}$ в виде

$$\tau = \frac{F}{S} \approx \mu_{\text{турб}} \left(\frac{\Delta U}{l}\right) \approx \mu_{\text{турб}} \frac{\partial U}{\partial l} \approx \rho l^2 \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)^2 = \alpha \rho l^2 \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)^2, \tag{4,8}$$

где α — некоторый неизвестный множитель пропорциональности.

В дальнейшем нам придется иметь дело с двумя специальными случаями турбулентного движения — с движением масштаба $\lambda \ll l$, т. е. с мелкомасштабной турбулентностью вдали от твердых стенок, и с турбулентным движением вблизи твердых поверхностей. В этих случаях оказывается возможным найти характеристики турбулентного движения из соображений подобия.

Рассмотрим, прежде всего, мелкомасштабное ($\lambda \ll l$) движение в объеме жидкости. Будем считать, однако, что $\lambda \gg \lambda_0$, так что движение имеет невязкий характер. Найдем скорость v_λ турбулентных пульсаций масштаба λ (или, что то же самое, величину изменения скорости движения на протяжении расстояния порядка λ).

Величина v_λ может зависеть только от ρ, λ и константы ε, характеризующих движение при *любом* масштабе. От вязкости жидкости ν движение (при $\lambda \gg \lambda_0$) зависеть не может. Не может оно также зависеть непосредственно и от масштаба l и скорости потока U (поскольку $\lambda \ll l$).

Единственной комбинацией из величин ρ, λ и ε, имеющей размерность скорости, является $\left(\frac{\varepsilon\lambda}{\rho}\right)^{1/3}$. Поэтому

$$v_\lambda \approx \left(\frac{\varepsilon\lambda}{\rho}\right)^{1/3}. \tag{4,9}$$

Выражая ε через ΔU при помощи (4,3), находим:

$$v_\lambda \approx \Delta U \left(\frac{\lambda}{l}\right)^{1/3}. \tag{4,9'}$$

Таким образом, пульсационные скорости движения масштаба λ меньше, чем скорость основного потока в отношении $\left(\frac{\lambda}{l}\right)^{1/3}$.

Уменьшению скорости и масштаба соответствует уменьшение числа Рейнольдса для движения масштаба по закону

$$\mathrm{Re}_\lambda = \frac{v_\lambda \lambda}{\nu} = \frac{\Delta U \lambda^{4/3}}{\nu l^{1/3}} = \mathrm{Re}\left(\frac{\lambda}{l}\right)^{4/3}.$$

При некотором масштабе λ_0, именуемом внутренним масштабом турбулентности, число Рейнольдса Re_λ окажется порядка единицы. Очевидно,

$$\lambda_0 \approx \frac{l}{\mathrm{Re}^{3/4}} \approx \left(\frac{\nu^3 \rho}{\varepsilon}\right)^{1/4}. \qquad (4,10)$$

Начиная с этого значения масштаба, движение жидкости имеет вязкий характер. Турбулентные пульсации, имеющие масштаб $\lambda \leqslant \lambda_0$, не исчезают внезапно, а затухают постепенно из-за вязкости.

Перейдем теперь к рассмотрению турбулентного движения вблизи твердой поверхности. Рассмотрим, прежде всего, поток жидкости, текущий вдоль бесконечной плоской поверхности (плоскости $y = 0$). Пусть в среднем поток движется вдоль оси x со средней скоростью $\bar{v}_x = U$. Величина средней скорости зависит, вообще говоря, от расстояния слоя жидкости до поверхности твердого тела, так что $U = U(y)$. На среднее движение жидкости, происходящее вдоль оси x, накладывается пульсационное движение во всех направлениях.

Найдем зависимость $U(y)$. Для этого можно воспользоваться формулой (4,8), переписав ее в виде

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \sqrt{\frac{\tau}{\rho a}} \cdot \frac{1}{l}. \qquad (4,11)$$

Поскольку все точки бесконечной плоскости $y = 0$, вдоль которой происходит течение, совершенно эквивалентны, величина напряжения трения τ постоянна на всей плоскости. Это можно наглядно интерпретировать следующим образом. Величина τ представляет импульс, передаваемый стенке со стороны потока жидкости. В жидкости, текущей вдоль стенки, происходит непрерывная передача импульса (постоянный поток импульса, равный τ) от более удаленных, быстро движущихся слоев к слоям жидкости, прилегающим к стенке.

Поскольку поток импульса удовлетворяет закону сохранения и по предположению, одинаков вдоль всей поверхности (т. е. не зависит от координаты x), он должен быть постоянен и в направлении, перпендикулярном к стенке (т. е. не зависит от координаты y). При этом мы не учитываем изменения потока импульса, связанного с диссипацией из-за молекулярной вязкости.

Учитывая, что $\tau = \text{const}$, можно написать (4,11) в виде

$$U = \sqrt{\frac{\tau}{\rho\alpha}} \int \frac{dy}{l} + \text{const} = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \int \frac{dy}{l(y)} + C_1, \tag{4,12}$$

где C_1 — постоянная интегрирования и через v_0 обозначена величина

$$v_0 = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}. \tag{4,13}$$

Для интегрирования выражения (4,12) необходимо знать зависимость масштаба движения от расстояния слоя жидкости до твердой стенки $l(y)$. Особенностью рассматриваемого нами течения жидкости является то, что в условия, определяющие режим этого течения, не входят размеры тела или какие-либо другие величины размерности длины, которые могли бы определить характерный масштаб крупномасштабных турбулентных пульсаций l. Поэтому естественно предположить, что

$$l(y) \approx y. \tag{4,14}$$

Условие (4,14) показывает, что масштаб пульсаций растет с увеличением расстояния до твердой стенки — единственной величины размерности длины, могущей определять свойства движения. Подобное предположение кажется вполне естественным: твердая стенка тормозит текущий около нее поток, так что движение должно затухать по мере приближения к стенке.

При помощи выражения (4,14) можно из формулы (4,12) получить:

$$U = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \ln y + C_1. \tag{4,15}$$

Чтобы уяснить физический смысл величины v_0, заметим, что величина пульсационной скорости v' согласно выражению (4,1) равна

$$v' \approx \Delta U \approx U(y+l) - U(y) \approx v_0.$$

Таким образом, v_0 представляет характерную для потока скорость турбулентных пульсаций. Для определения постоянной C_1 заметим, что уменьшению масштаба турбулентных пульсаций по мере приближения к стенке соответствует уменьшение числа Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{v_0 l(y)}{\nu}.$$

При некотором $l = \delta_0$ оно становится порядка единицы.

В области $y < \delta_0$, носящей название вязкого подслоя, течение имеет вязкий характер. Толщину вязкого подслоя мы определим условием

$$\frac{v_0 \delta_0}{\nu} \approx 1,$$

или

$$\delta_0 = a \frac{\nu}{v_0}, \tag{4,16}$$

где a — некоторый множитель пропорциональности, и выберем постоянную в (4,15) так, чтобы при $y \sim \delta_0$ средняя скорость потока делалась малой величиной, сравнимой с характерной скоростью турбулентных пульсаций v_0.

Тогда для средней скорости получается следующий так называемый логарифмический профиль (рис. 4):

$$U = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \ln \frac{v_0 y}{a\nu}. \tag{4,17}$$

Выражая v_0 через τ по формуле (4,13), находим окончательно:

$$U = \sqrt{\frac{\tau}{\rho\alpha}} \ln \frac{y}{a\nu} \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}. \tag{4,18}$$

Турбулентная вязкость может быть написана в виде

$$\nu_{\text{турб.}} \sim v_0 l \sim v_0 y \sim \nu \frac{y}{\delta_0}. \tag{4,19}$$

Логарифмический профиль скоростей (4,18) содержит две неизвестные постоянные: α и a. Их значения должны быть определены из опытных данных — распределения скоростей вблизи твердой поверхности. Удобнее всего это сделать, введя безразмерную координату

$$y_* = \frac{v_0 y}{\nu} \sim \frac{y}{\delta_0}.$$

Безразмерное отношение $\frac{U}{v_0}$, как функция $\lg y_*$, полученное из многочисленных измерений распределения скоростей вблизи твердой стенки, представлено на рис. 4.

Мы видим, что распределение скоростей выражается простой логарифмической формулой лишь при $y_* \gtrsim 30$. В этой области $\alpha \approx 0{,}17$. Определение a непосредственно из кривой в области $y_* \gtrsim 30$ не имеет, однако, смысла, поскольку a, по определению, относится к области, в которой $\mathrm{Re} = y_* \sim 1$, т. е. к области вязкого подслоя.

В вопросе о распределении скоростей в вязком подслое до настоящего времени в гидродинамике нет единой точки зрения. По этому вопросу были высказаны две гипотезы:

1) Получившая широкое распространение гипотеза Прандтля [4], заключающаяся в том, что в области $y < \delta_0$ движение жидкости строго ламинарно. Самая область $y < \delta_0$ была названа Прандтлем ламинарным подслоем. Основанием для гипотезы Прандтля послужил тот факт, что при $y < \delta_0$ число Рейнольдса оказывается меньшим единицы.

В ламинарном подслое напряжение трения τ_0 выражается, очевидно, формулой

$$\tau_0 = \rho\nu \cdot \frac{dU}{dy}. \tag{4,20}$$

Поэтому здесь распределение скоростей должно выражаться линейным законом

$$U = \frac{\tau_0}{\rho\nu} y + C.$$

Постоянная интегрирования должна быть равной нулю, поскольку на твердой поверхности скорость жидкости обращается в нуль. Следовательно, при $y < \delta_0$

$$U = \frac{\tau_0}{\rho\nu} y. \qquad (4,21)$$

Непосредственное смыкание линейного и логарифмического профиля скоростей не приводит к удовлетворительному согласию с опытным законом распределения, представленным на рис. 4.

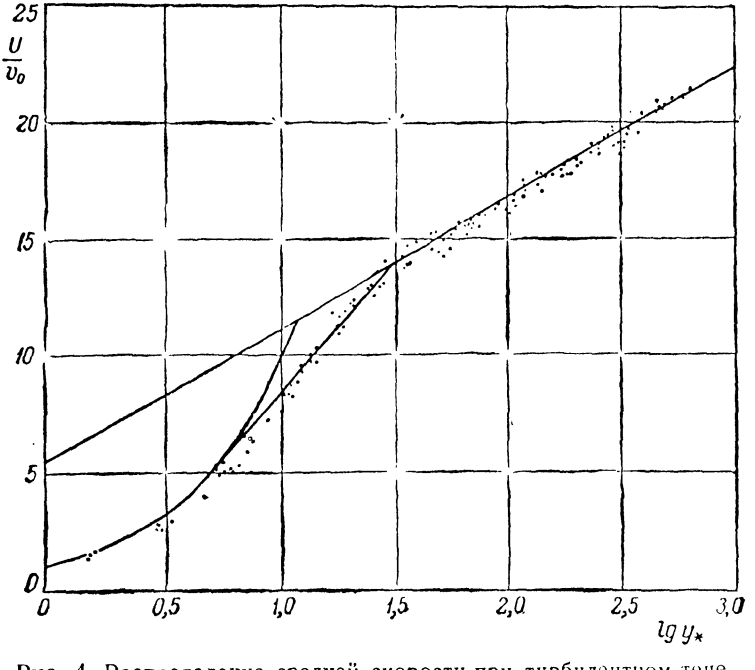


Рис. 4. Распределение средней скорости при турбулентном течении вдоль пластинки.

Поэтому Карманом была предложена схема, согласно которой турбулентный поток у твердой стенки может быть разбит на три области: 1) область турбулентного потока, 2) область «буферного» слоя и 3) область ламинарного погранслоя.

Согласно Карману [4], в буферном слое турбулентный поток затухает по мере приближения к твердой стенке по тому же закону (4,14), что и в области турбулентного потока. Однако в буферном слое

проявляется влияние вязкости, в результате чего постоянные в логарифмическом законе распределения средней скорости α и a имеют здесь значения, отличные от тех, которые они имеют в основном турбулентном потоке.

2) Другая гипотеза, высказанная совместно с Л. Д. Ландау автором настоящей книги [1, 6], заключается в том, что в вязком подслое турбулентное движение не исчезает внезапно, но постепенно затухает по мере приближения к стенке. Закон затухания турбулентных пульсаций, т. е. зависимость l от y, в вязком подслое уже не может быть найден из соображений размерности, как это делается для области развитой турбулентности. В вязком подслое все величины могут зависеть от вязкости ν и расстояние до стенки не является уже единственной величиной размерности длины. Закон затухания турбулентного движения в вязком подслое может быть найден из следующих соображений. В вязком подслое распределение средней скорости имеет тот же вид, что и при ламинарном течении, т. е.

$$v_x \sim y.$$

Хотя в вязком подслое не возникает турбулентных пульсаций, турбулентные пульсации входят в него сверху, со стороны $y > \delta_0$. Скорости турбулентных пульсаций в вязком подслое того же порядка, что и средние скорости. Поэтому можно написать:

$$v'_x \sim y.$$

В силу уравнения непрерывности

$$\frac{\partial v'_x}{\partial x} + \frac{\partial v'_y}{\partial y} = 0$$

нормальная слагающая пульсационной скорости

$$v'_y = -\int \frac{\partial v'_x}{\partial x} dy \sim y^2.$$

Коэффициент пропорциональности в выражении для v'_y можно написать, исходя из условия, что при $y \approx \delta_0$ на границе вязкого слоя пульсационная скорость v'_y имеет тот же порядок величины, что и характерная скорость турбулентного потока v_0. Поэтому

$$v'_y = v_0 \frac{y^2}{\delta_0^2}. \qquad (4{,}22)$$

Таким образом, зависимость распределения касательной и нормальной слагающих средней и пульсационной скоростей в вязком подслое от расстояния подчиняется тому же закону, что и распределение скоростей в ламинарном пограничном слое. Этим, в сущности, и ограничивается сходство между вязким подслоем и ламинарным пограничным слоем.

Для нахождения интересующего нас коэффициента турбулентной вязкости в вязком подслое необходимо определить масштаб турбулентного движения. Для этого можно воспользоваться следующими соображениями. В вязком подслое число Рейнольдса меньше единицы, а квадратичные члены в уравнениях Навье—Стокса малы по сравнению с линейными. Поэтому распределение скоростей в вязком подслое определяется линейными уравнениями. Если в вязкий подслой проникает некоторый спектр турбулентных пульсаций, взаимодействие между отдельными пульсациями прекращается. Движение приобретает характер не зависящих друг от друга периодических движений, периоды которых T остаются постоянными по всему вязкому подслою.

Таким образом, можно считать, что периоды турбулентных пульсаций внутри вязкого подслоя не зависят от расстояния до стенки y. Масштаб пульсационного движения в направлении оси y равен

$$l \approx v'_y \cdot T, \tag{4,23}$$

или, поскольку T не зависит от y,

$$l \sim y^2.$$

При $y \approx \delta_0$ масштаб движения должен совпадать с таковым в турбулентном пограничном слое, т. е. $l \approx \delta_0$. Поэтому постоянная нормировки равна $\frac{1}{\delta_0}$ и

$$l = \frac{y^2}{\delta_0}. \tag{4,24}$$

Масштаб турбулентных движений в вязком подслое падает с расстоянием до стенки y быстрее, чем в турбулентном пограничном слое.

По определению, поток импульса, переносимый турбулентными пульсациями по направлению к стенке, выражается формулой

$$\tau_{\text{турб}} = \rho \cdot \nu_{\text{турб}} \frac{dU}{dy} = \rho \cdot v'_y l \frac{dU}{dy} \sim \frac{\rho v_0 y^4}{\delta_0^3} \frac{dU}{dy}. \tag{4,25}$$

Поэтому коэффициент турбулентной вязкости

$$\nu_{\text{турб}} \sim \frac{v_0 y^4}{\delta_0^3} \sim \nu \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^4. \tag{4,26}$$

При $y < \delta_0$ поток импульса, переносимый турбулентными пульсациями, меньше, чем поток импульса, переносимый молекулярной вязкостью, а коэффициент турбулентной вязкости меньше, чем вязкость ν. В силу этого при $y < \delta_0$ можно приближенно считать, что напряжение трения τ совпадает с величиной τ_0, а профиль средней скорости выражается формулой (4,20). Тем не менее, турбулентные пульсации существуют вплоть до самой стенки. Мы увидим в дальнейшем, что существование в вязком подслое турбулентных пульсаций имеет

основное значение для проблемы переноса вещества и тепла к твердой поверхности. Кроме того, учет турбулентных пульсаций в вязком подслое позволяет теоретически обоснованно подойти к определению распределения скоростей в области сопряжения. Следует еще указать, что высказывалась также и другая точка зрения на характер затухания турбулентных пульсаций в вязком подслое [7]. Именно считается, что масштаб турбулентных пульсаций выражается не формулой (4,24), а тем же законом (4,14), что и в области $y > \delta_0$. Это приводит к турбулентной вязкости, выражаемой формулой

$$\nu_{\text{турб}} \sim \nu \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^3. \tag{4,27}$$

Выбор между двумя гипотезами, а также между двумя точками зрения на закон убывания пробега пульсаций в пределах второй гипотезы может быть сделан только на основании опытных данных. Обнаружение турбулентных пульсаций и изучение закона их спадания по мере приближения к стенке представляет весьма сложную задачу, и при современной технике измерений невозможно дать окончательный ответ в пользу той или иной гипотезы. Оказывается, что убедительные данные могут быть получены изучением диффузии растворенных веществ в турбулентном потоке. Как будет показано ниже (см. § 57), в настоящее время имеются данные, с несомненностью говорящие в пользу гипотезы постепенного угасания турбулентности в вязком подслое по закону (4,24). Поэтому мы примем в дальнейшем этот закон и будем пользоваться выражением (4,26) для $\nu_{\text{турб}}$ при нахождении профиля скоростей в зоне сопряжения. При выводе распределения скоростей в зоне сопряжения естественно предположить, что в этой области перенос импульса осуществляется турбулентными пульсациями, на которых, однако, сказывается уже влияние вязкости. Последнее означает, что закон спадания турбулентной вязкости (4,19) теряет силу в зоне сопряжения. Для коэффициента турбулентной вязкости в зоне сопряжения естественно написать интерполяционную формулу (сходная формула была дана Г. П. Питерских), промежуточную между (4,19) и (4,26):

$$\nu_{\text{турб}} = b\nu \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^2, \tag{4,28}$$

а для вязкого напряжения

$$\tau = \rho (\nu + \nu_{\text{турб}}) \frac{dU}{dy} = \rho \left[\nu + b\nu \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^2\right] \frac{dU}{dy}, \tag{4,29}$$

где b — некоторая постоянная.

Интегрируя (4,29), находим закон распределения средней скорости в зоне сопряжения

$$U = \frac{v_0}{\sqrt{b}} \operatorname{arctg} \sqrt{b}\, \frac{y}{\delta_0} + c. \tag{4,30}$$

Считая, что при $y_* \approx 5$ распределение скоростей переходит в (4,21), а при $y_* = 30$ — в (4,17), находим постоянные b и c.

Окончательно закон распределения для средней скорости выразится формулами

$$\frac{U}{v_0} = y_*, \qquad 0 \leqslant y_* \leqslant 5, \tag{4,31}$$

$$\frac{U}{v_0} = 10 \operatorname{arctg}(0{,}1 y_*) + 1{,}2, \qquad 5 \leqslant y_* \leqslant 30, \tag{4,32}$$

$$\frac{U}{v_0} = 5{,}5 + 2{,}5 \ln y_*, \qquad y_* > 30, \tag{4,33}$$

с большой точностью передающими измеренное распределение скоростей (см. рис. 4).

Следует заметить, что фактически строго реализовать условия, для которых был проделан приведенный вывод — течение вдоль бесконечной плоскости, нельзя. Однако все выводы могут быть непосредственно перенесены на случай течения в пограничном слое на пластинке или внутри трубы.

Рассмотрим, прежде всего, течение жидкости вдоль полубесконечной пластинки. Как мы видели в § 3, число Рейнольдса пограничного слоя растет с удалением от точки набегания. Если оно достигнет критического значения $\mathrm{Re}_x = \mathrm{Re}_{кр}$, течение в пограничном слое

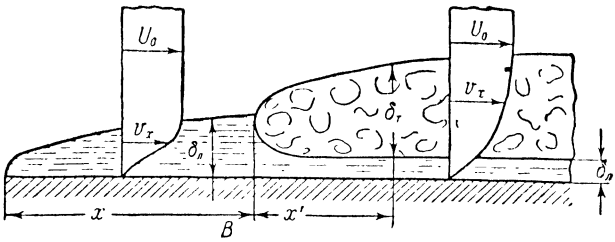


Рис. 5. Образование турбулентного пограничного слоя на пластинке.

До точки B течение в пограничном слое носит ламинарный характер, после нее — турбулентный.

становится турбулентным (рис. 5). Критическое значение $\mathrm{Re}_{кр}$ для гладкой пластинки составляет около 1500, но оно может быть существенно снижено всякого рода возмущениями течения в пограничном слое, например введением в него проволочек, выступов и т. п. Турбулентный пограничный слой, образующийся при обтекании гладкой пластинки, в отличие от рассмотренного выше течения вдоль бесконечной поверхности изменяется с координатой x, отсчитываемой от начала пластинки, и имеет конечную толщину d. Внутри пограничный слой имеет распределение средней скорости и логарифмический

профиль (4,17). На границе пограничного слоя, при $y=d$, скорость течения равна скорости основного потока U_0:

$$U_0=\frac{v_0}{\sqrt{a}}\ln\frac{v_0 d}{10\nu}. \tag{4,34}$$

Толщина пограничного слоя и характерная скорость v_0 изменяются с координатой y так, чтобы эта скорость на границе U_0 была постоянной величиной.

Второе уравнение, связывающее v_0 и d, может быть составлено на основании следующих соображений. Наклон кривой $d(x)$ равен отношению скоростей нормальных и тангенциальных к пластинке

$$\frac{\partial d(x)}{\partial x}\approx\frac{v_y}{v_x}.$$

Но на границе слоя $v_x\approx U_0$, а v_y имеет порядок пульсационной скорости v_0, так что

$$\frac{\partial d(x)}{\partial x}\approx\frac{v_0}{U_0}.$$

Поскольку v_0 представляет медленно изменяющуюся функцию x, толщину слоя d можно приближенно выразить:

$$d\approx\frac{v_0 x}{U_0}. \tag{4,35}$$

Толщина турбулентного пограничного слоя растет пропорционально расстоянию от начала пластинки. Поэтому

$$U_0=\frac{v_0}{\sqrt{a}}\ln\frac{v_0^2 x}{10U_0\nu}. \tag{4,36}$$

Сила трения, действующая на пластинку, равна

$$F=\int_0^b\int_0^l \tau\,dx\,dz=K_f\frac{\rho U_0^2}{2}bl,$$

где K_f — коэффициент сопротивления.

Простое вычисление показывает, что K_f определяется из уравнения [8]

$$\frac{1}{\sqrt{K_f}}=4{,}13\lg(\mathrm{Re}\,K_f). \tag{4,37}$$

Для более грубого вычисления коэффициента сопротивления при турбулентном течении вдоль пластинки можно пользоваться эмпирической формулой [8]

$$K_f=\frac{0{,}074}{\mathrm{Re}^{\frac{1}{5}}}. \tag{4,37'}$$

Все остальные соотношения, полученные выше для течения вдоль

бесконечной плоскости, могут быть непосредственно перенесены на случай пластинки.

Кривая распределения скоростей, приведенная на рис. 4, относится именно к случаю обтекания пластинки. Логарифмический профиль распределения средней скорости можно применить к турбулентному течению жидкости по трубе. Ввиду медленного изменения логарифма в распределении, представленном выражением (4,17), можно применить эту формулу к средней скорости течения жидкости по трубе, написав ее в виде

$$U_R = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \ln \frac{Rv_0}{a\nu},$$

где U_R — скорость течения в центре трубы и R — радиус трубы.

На рис. 6 представлены профили скоростей при ламинарном и турбулентном режиме течения в трубе.

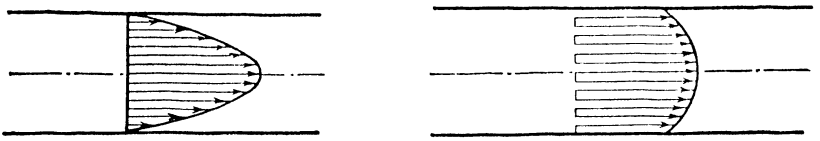


Рис. 6. Распределение скоростей при ламинарном (слева) и турбулентном (справа) течении в трубе.

Часто бывает важно связать пульсационную скорость v_0 со скоростью U_0. Согласно определению

$$v_0 = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} = \sqrt{\frac{k_f}{2}}\, U_0 \approx \frac{\sqrt{k_f}}{1{,}41} U_0. \qquad (4{,}38)$$

Приближенно, для не слишком больших чисел Рейнольдса ($\lesssim 10^5$) для пластинки [8]

$$v_0 \approx \frac{0{,}27}{0{,}58} \frac{U_0}{\mathrm{Re}^{0{,}0}} = 0{,}47 \frac{U_0}{\mathrm{Re}^{0{,}0}}. \qquad (4{,}39)$$

Аналогично для трубы можно написать [8]:

$$v_0 \approx \frac{0{,}16 U_R}{\mathrm{Re}^{\frac{1}{8}}} = \frac{0{,}2 \overline{U}}{\mathrm{Re}^{\frac{1}{8}}}. \qquad (4{,}40)$$

§ 5. Обтекание тела, имеющего значительную кривизну

Выше мы рассмотрели течение жидкости вдоль поверхности твердой пластинки. На практике часто приходится изучать движение жидкости, обтекающей тело, имеющее значительную кривизну, например сферу, цилиндр и т. п. Такие тела называются обычно телами, имеющими необтекаемую форму.

Картина обтекания поверхности необтекаемой формы сложнее, чем пластинки. Соответственно усложняется и картина переноса вещества к такой поверхности.

Рассмотрим здесь в качестве характерного примера поток, обтекающий поверхность цилиндра, ось которого перпендикулярна к направлению течения жидкости.

Непосредственные гидродинамические измерения показали, что передняя часть цилиндра плавно обтекается потоком жидкости и на ней образуется пограничный слой, в принципе не отличающийся от пограничного слоя на пластинке (рис. 7).

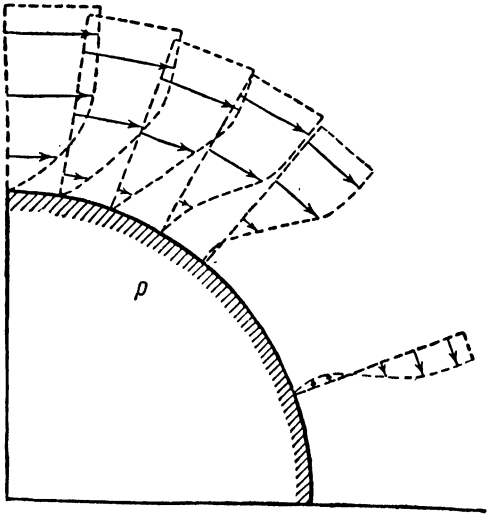


Рис. 7. Возникновение отрыва при обтекании цилиндра.

Существенным отличием пограничного слоя на поверхности цилиндра от пограничного слоя на пластинке является то, что скорость жидкости и давление в потоке жидкости, движущейся вокруг цилиндра, вне пограничного слоя, являются переменными от точки к точке. Вне пограничного слоя давление и скорость течения связаны уравнением Бернулли (3,3). Поэтому, как мы указывали уже в § 3, скорость жидкости имеет наименьшее значение в передней точке (точке набегания) цилиндра и плавно нарастает до экваториальной плоскости, после которой она вновь начинает уменьшаться. Напротив, давление имеет наибольшее значение в точке набегания, уменьшается до экваториальной плоскости и вновь возрастает в кормовой части цилиндра.

В передней части цилиндра жидкость в пограничном слое движется в направлении градиента давления, в задней части — против градиента давления. Ясно, что градиент давления будет тормозить в первую очередь медленно движущиеся слои жидкости, прилегающие к поверхности тела. Профиль скоростей будет деформироваться, как показано на рис. 7. В некоторой точке P противодавление полностью затормозит жидкость вблизи поверхности. Ниже этой точки вблизи стенки должно возникнуть возвратное движение жидкости. Здесь слои жидкости из пограничного слоя оттесняются в объем жидкости, так что пограничный слой как бы отрывается от поверхности твердого тела. Оторвавшийся пограничный слой образует струю, текущую в потоке жидкости. На рис. 7 поверхность тела обозна-

чена сплошной кривой, пунктиром показаны линии тока, пунктирными кривыми — профиль скоростей.

Опытом (в согласии с теоретическими представлениями) установлено, что в точке отрыва P происходит отрыв вихрей, уносящихся текущим потоком. Отрыв вихрей начинается при числах Рейнольдса порядка 20.

При больших числах Рейнольдса (100—300) движение струи оказывается неустойчивым, и движение жидкости позади точки отрыва

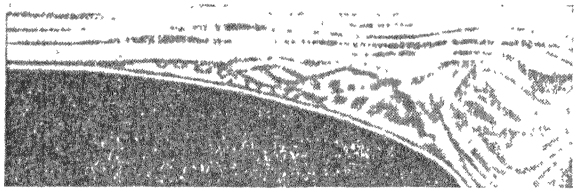


Рис. 8. Возникновение турбулентности в кормовой области после точки отрыва.

турбулизуется (рис. 8). Последнее обстоятельство приводит к значительному увеличению сопротивления, испытываемого телом необтекаемой формы, при движении в жидкости по сравнению с движением пластинки. Это сопротивление, называемое сопротивлением формы и связанное с диссипацией энергии в зоне турбулентности, получившей название зоны турбулентного следа, существенно превышает обычное вязкое сопротивление. С этим связана та роль, которую играет пограничный слой на поверхности тела, имеющего значительную кривизну, в режиме его обтекания. Оказывается, что сила сопротивления F, испытываемая телом, может быть выражена формулой

$$F = K_f \frac{\rho U_0^2}{2} S, \tag{5,1}$$

где K_f — постоянный (для тела данной формы) коэффициент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944; Л. Г. Лойцянский, Механика жидкостей и газов, Гостехиздат, 1950; Н. Е. Кочин, И. А. Кибель и Н. В. Розе, Теоретическая гидродинамика, т. I и II, Гостехиздат, 1948; Л. Прандтль, Гидроаэродинамика, ИЛ, 1951.

2. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944, стр. 53; Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, 1947, стр. 726.

3. Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, Гостехиздат, 1951; М. В. Кирпичев и Н. К. Конаков, Математические основы теории подобия. Изд. АН СССР, 1949; Сб. Теория подобия и моделирование, Изд. АН СССР, 1951; А. А. Гухман, Физические основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1934.

4. Сб. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости. Под ред. С. Гольдштейна, т. 1, ИЛ, 1948, стр. 149.

5. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, гл. III. «Микроструктура турбулентного потока»; А. М. Обухов и А. М. Яглом, Прикл. матем. и механ., 15, 4 (1951); А. Н. Колмогоров, Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса, ДАН СССР 30, № 4 (1941); А. Н. Колмогоров, Рассеяние энергии при локально изотропной турбулентности, ДАН СССР 32, № 1 (1941); А. М. Обухов, О распределении энергии в спектре турбулентного потока, Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., № 4—5 (1941); Л. Г. Лойцянский, Некоторые закономерности изотропного турбулентного потока, Тр. ЦАГИ, № 440 (1939); М. Д. Миллионщиков, К теории изотропной турбулентности, Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., № 4—5 (1941); A. Townsend, Proc. Camb. Phil. Soc. 44, № 4 (1948); Th. Karman, Proc. Nat. Acad. Soc. 34, № 11 (1948); L. Richardson, Proc. Roy. Soc. A. 110, № 756 (1926); А. М. Обухов, ДАН СССР 67, № 4 (1949); H. Stommel, Journ. Marin. Res. 8, № 3 (1949); Л. Прандтль, Гидроаэродинамика, ИЛ, 1951; Дж. Бэтчелор, Теория однородной изотропной турбулентности, ИЛ, 1955.

6. В. Г. Левич, Acta physicochimica URSS 19, 117 (1943); его же, докторская диссертация, Казань, 1943 г.

7. Vielstich, Z. f. Elektrochem. 57, № 8 (1953); C. Lin, R. Moulton a. G. Putnam, Ind. a. Eng. Chem. 45, 636 (1953).

8. Сб. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости, Под ред. С. Гольдштейна, ИЛ, 1948, т. II, §§ 153—155.

ГЛАВА II

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ

§ 6. Диффузионная кинетика

Как мы указывали во введении, характер протекания многих химических и физико-химических процессов в значительной степени определяется гидродинамическими факторами. К числу таких процессов относятся, прежде всего, гетерогенные превращения в жидкостях и газах. Под гетерогенными превращениями или реакциями мы будем подразумевать химические или физико-химические превращения, происходящие на некоторых поверхностях, например на границах раздела фаз или на поверхностях, обладающих каталитическими свойствами. При таком широком понимании термина гетерогенные превращения к ним нужно отнести все каталитические реакции, адсорбцию и десорбцию на твердых и жидких поверхностях; растворение и осаждение кристаллов из расплавов и растворов; электрохимические реакции, идущие на поверхности электрода, погруженного в раствор электролита: испарение, сублимацию и конденсацию; адсорбцию газов жидкими и твердыми поверхностями и т. д.

Всякая гетерогенная реакция включает в себя несколько стадий: первой из них является стадия переноса реагирующих частиц к поверхности, на которой происходит реакция (реакционной поверхности), на второй стадии процесса происходит собственно гетерогенная реакция (химическое превращение, адсорбция — десорбция, разряд и образование ионов и т. д.); третья стадия заключается в отводе прореагировавших частиц от места реакции.

Иногда течение гетерогенной реакции сопровождается побочными процессами — значительным тепловыделением, образованием пузырьков при выделении газообразных продуктов реакции и т. д., усложняющими течение процесса.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий реакции. Если, однако, скорость одного из этапов процесса меньше, чем скорость других, то, как всегда для реакций, идущих в несколько последовательных стадий, суммарная скорость процесса будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. В том случае, когда медленной стадией процесса является

подача или отвод реагентов от места реакции, говорят, что реакция идет в диффузионной области или по диффузионной кинетике. Если медленной стадией является стадия химического или физического превращения, то скорость реакции определяется кинетикой процесса. Если скорости переноса реагентов и химической реакции сравнимы между собой, соответствующие реакции называются гетерогенными реакциями смешанного типа.

С химической точки зрения наибольший интерес представляют реакции, скорость которых определяется химической кинетикой. Однако фактически большинство гетерогенных реакций идет по диффузионной кинетике. Это в особенности относится к гетерогенным реакциям, имеющим промышленное значение. Примерами подобных реакций могут служить процессы адсорбции хорошо растворимых газов жидкостями, большая часть случаев растворения твердых тел в жидкостях, большинство электрохимических и быстрых каталитических реакций и ряд других. Поэтому исследование кинетики диффузионных процессов представляет большой практический интерес. Кроме того, как будет показано ниже, исследование некоторых случаев диффузионной кинетики может представить интерес для гидродинамической теории турбулентности и теории теплопередачи.

В тех случаях, когда интерес представляет кинетика гетерогенного превращения, из суммарной скорости реакции, наблюдаемой на опыте, следует исключить факторы, относящиеся к диффузионной стадии. Если известно теоретическое выражение для скорости диффузионной стадии, подобное исключение может быть проведено точно и без труда.

Между диффузией вещества и переносом тепла в жидкой среде существует тесная связь, и может быть проведен целый ряд аналогий. На этих аналогиях мы подробнее остановимся в дальнейшем. Здесь мы можем лишь указать на то, что одним из наиболее интересных приложений теории диффузионной кинетики может служить ее приложение к исследованию сложных вопросов теплопередачи, в особенности в условиях больших теплонапряженностей.

В соответствии с целями данной книги мы в основном ограничимся в своем рассмотрении проблемами диффузионной кинетики в жидкостях.

Вопросы диффузионной кинетики в газах будут разобраны лишь постольку, поскольку это понадобится для выявления сходства и различия между процессами переноса вещества жидкой и газовой средами.

Диффузионная кинетика реакций в твердой фазе (так называемые топохимические реакции) в книге не рассматривается.

В последующих параграфах будет развита общая теория диффузионных процессов в жидкостях и даны приложения ее к гетерогенным реакциям, протекающим на границе раздела твердое

тело — жидкость, а также рассмотрены некоторые особенности реакций смешанного типа.

В главе VI будут рассмотрены некоторые особенности диффузионной кинетики электрохимических реакций, в главах VIII, X, XII рассматривается диффузионная кинетика на границах раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость.

§ 7. Общие данные о диффузионной кинетике в жидкостях

Изучение скоростей гетерогенных процессов в жидкостях началось с изучения простейшей диффузионной кинетики растворения твердых тел в жидкостях. Анализ значительного экспериментального материала привел А. Н. Щукарева [1] к установлению экспериментального закона растворения, записанного так:

$$Q = k\,(c_{\text{н}} - c_0)\,S, \tag{7,1}$$

где Q — количество вещества, растворяющегося в единицу времени, S — величина поверхности растворяющегося тела, $c_{\text{н}}$ — концентрация насыщенного раствора, c_0 — фактическая концентрация раствора в данный момент времени, k — коэффициент пропорциональности.

Дальнейшие исследования, в первую очередь Нернста [2, 3, 4], показали, что коэффициент k пропорционален коэффициенту диффузии вещества в жидкости D, так что выражение для Q может быть записано в виде

$$Q = D\,\frac{(c_{\text{н}} - c_0)}{\delta}\,S, \tag{7,2}$$

где δ — некоторая постоянная.

Формула (7,2) выражает основное содержание теории гетерогенных реакций Нернста. Согласно теории Нернста, в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности растворяющегося твердого тела, всегда возникает насыщенный раствор растворяющегося вещества. Скорость гетерогенных реакций, идущих по диффузионной кинетике [1]), определяется диффузией, возникающей вследствие наличия разности концентраций растворяющегося вещества между

[1]) В первоначальной формулировке теории Нернста считалось, что все гетерогенные процессы идут по диффузионной кинетике. Впоследствии был обнаружен ряд гетерогенных реакций, скорость которых определялась скоростью самого гетерогенного превращения, а не диффузионными процессами. Нужно, однако, иметь в виду, что главным моментом этой теории являлось предположение о механизме диффузионного, а не гетерогенного процесса. Дальнейшая критика теории Нернста будет производиться нами именно под этим углом зрения, так как ошибочность первоначальной трактовки в настоящее время не вызывает никаких сомнений. Известно очень большое число разнообразных гетерогенных процессов, идущих не по диффузионной кинетике. Примерами их могут служить процесс разряда ионов водорода и кислорода на поверхности металлических электродов, ряд случаев кристаллизации и т. п.

слоем жидкости, непосредственно прилегающим к поверхности, и толщей жидкости. Если δ означает размер области, проходимой диффундирующими частицами, то формула (7,2) выражает обычный закон стационарной диффузии в неподвижной среде между бесконечными плоскостями, на которых заданы различные концентрации $c_н$ и c_0, находящимися на расстоянии δ. В области пространства, заключенной между этими плоскостями, зависимость концентрации от координаты определяется линейным законом.

Как правило, однако, скорости реакций, идущих по диффузионной кинетике в неподвижной среде, чрезвычайно малы, поскольку коэффициент диффузии в жидкостях D весьма мал. С последним обстоятельством связано то, что в неподвижной среде приходится ограничиваться реакциями, идущими по диффузионной кинетике в нестационарном режиме. Так, например, скорость электрохимической реакции в неподвижной среде столь мала, что заметные токи между электродами идут только в течение времени, не превышающего период установления стационарного режима (см. подробнее в главе VI). На практике в подавляющем большинстве случаев стремятся повысить скорость реакций, прибегая к размешиванию среды при помощи мешалок, вращающихся электродов или используя естественную конвекцию. Более того, поскольку в маловязких жидкостях, к которым принадлежит, в частности, вода, появление небольших изменений плотности приводит к возникновению естественной конвекции, очень редко удается проводить реакцию в условиях полной неподвижности среды. Возникающие в ходе реакции разности концентраций, или тепловыделение, обусловливают изменение плотности жидкости, что в свою очередь ведет к естественной конвекции, благодаря которой происходит энергичное перемешивание жидкости. Только применением специальных конструкций прибора или желатинированием жидкости можно избежать естественной конвекции в реакторе.

Таким образом, необходимо рассмотреть вопрос о механизме переноса вещества в движущемся растворе. Экспериментальный закон (7,2) позволяет найти значение δ, исходя из известных значений Q, концентраций $c_н$ и c_0 и известного коэффициента диффузии D. Оказалось, что в обычных условиях размешивания величина δ имеет порядок 10^{-2}—10^{-1} *см*, т. е. весьма мала по сравнению с размерами обычных реакционных сосудов. Это обстоятельство побудило Нернста высказать предположение, что δ в формуле (7,2) представляет толщину слоя, в котором происходит диффузия в движущейся жидкости. Позднее прямые измерения А. Г. Самарцева [5] показали, что концентрация раствора действительно имеет постоянное значение вплоть до минимальных измеримых расстояний до поверхности реакции. Согласно теории Нернста, к поверхности твердого тела прилегает тонкий слой неподвижной жидкости, в котором происходит диффузия реагирующих молекул. За пределами этого слоя движение жидкости, увлекающей растворенное вещество, приводит к под-

держанию постоянства концентрации во всей остальной толще раствора.

Толщина δ получила название толщины диффузионного слоя Нернста. Поскольку в пределах толщины диффузионного слоя жидкость считается неподвижной, распределение концентраций в нем находится без труда из решения уравнения диффузии в неподвижной среде. Оно имеет линейный характер, как указано ниже, на рис. 12. Таким образом, согласно теории Нернста, в случае движущейся жидкости, как и в случае неподвижной, формула (7,2) должна интерпретироваться как выражение для потока вещества, диффундирующего под действием разности концентраций $(c_n - c_0)$.

Теория Нернста не позволяет вычислять значение толщины диффузионного слоя δ и ее зависимости от скорости движения жидкости. Экспериментальные определения (по измеренному значению потоков Q) показали, что она имеет вид степенной зависимости

$$\delta \approx \frac{1}{v^n},$$

где v — скорость движения жидкости.

Показатель степени n оказался зависящим от условий эксперимента (см. подробнее § 55). Различные авторы приводят разные значения n, лежащие в пределах от $n = \frac{1}{2}$ до $n = 1$.

Теория Нернста получила широкое распространение, особенно в электрохимии, и сыграла в свое время положительную роль в развитии теории гетерогенных реакций. Общая идея теории Нернста — представление о том, что вблизи электрода имеется тонкий слой жидкости, в котором происходит изменение концентрации, — была подтверждена прямыми измерениями А. Г. Самарцева. Однако в последние двадцать лет появилось значительное число работ, в которых эта теория подвергалась справедливой критике, и в настоящее время она должна быть признана неудовлетворительной. Достаточно, например, указать, что прямые экспериментальные измерения [6] (см. также § 9) показали, что на расстояниях порядка $\approx 10^{-5}$ *см* от твердой стенки наблюдается движение жидкости [1]). Таким образом, предположение Нернста о неподвижности жидкости в пределах слоя, превышающего указанный слой в 10—1000 раз, противоречит опыту и должно быть отвергнуто. Если, однако, считать, что жидкость в пределах диффузионного слоя не является неподвижной, линейный закон распределения концентрации теряет свое обоснование.

---

[1]) В опытах Фейджа и Тоунсенда изучалось движение жидкости вблизи твердой поверхности при турбулентном режиме. При помощи ультрамикроскопа наблюдалось движение коллоидных частиц, взвешенных в жидкости. На расстояниях порядка 10^{-5} *см* от стенки частицы сохраняли свою подвижность.

Формула (7,2), представляющая теоретически обоснованное выражение для диффузионного потока в неподвижной среде, в случае движущейся среды должна рассматриваться как чисто эмпирическая формула. Особенно ясно эмпирический характер этой формулы проявляется в том, что толщина диффузионного слоя оказывается зависящей от коэффициента диффузии частиц. Последнее означает, что при заданных условиях опыта каждому иону или атому, диффундирующему в растворе, отвечает своя толщина диффузионного слоя. Теория Нернста неудовлетворительна еще и в другом отношении: она не позволяет определить или хотя бы оценить значение потока Q теоретически, поскольку толщина δ в ней не вычисляется. Поэтому она является качественной теорией диффузионной кинетики гетерогенных превращений. Необходимо, однако, подчеркнуть, что из того факта, что жидкость сохраняет свою подвижность вплоть до весьма малых расстояний до твердой стенки, значительно меньших δ, отнюдь нельзя делать вывод об отсутствии диффузионной стадии процесса. Однако такой странный вывод был сделан некоторыми авторами [7, 8], пытавшимися разрешить противоречие построением теории, игнорирующей диффузионную стадию гетерогенного превращения [1]).

Теория Нернста нашла широкое распространение главным образом при рассмотрении проблемы растворения, в теории прохождения токов через растворы и в других случаях, когда изучались гетерогенные реакции на границах раздела жидкость — твердое тело.

Другая весьма близкая к ней по существу теория диффузионной кинетики гетерогенных реакций получила всеобщее распространение в химической технологии. Речь идет о так называемой пленочной (фильмовой) теории, предложенной Лангмюром [9]. Согласно этой теории, вблизи поверхности раздела движущихся фаз имеется тонкий слой вещества, отличный по своим свойствам от главной массы движущейся фазы. Этот слой получил название пленки или фильма. Пленка представляет собой зону, лежащую между неподвижной и движущейся средами. Так, например, согласно фильмовой (пленочной) теории, вблизи границы раздела твердое тело — жидкость имеется жидкостная пленка, в которой свойства жидкости, в частности в отношении переноса в ней вещества или энергии, отличны от свойств объемной жидкой фазы. На границе раздела движущихся фаз жидкость — газ образуются две пленки — жидкостная и газовая со стороны жидкости и газа. В них свойства жидкости и газа отличны от свойств в объеме. При столь общей формулировке трудно

[1]) Утверждение Мельвин-Хьюза о полном расхождении теории Нернста с опытом (по подсчетам Мельвин-Хьюза толщина диффузионного слоя должна составлять около 1 *см*), как указал Ю. Г. Сивер, основано на арифметической ошибке. При пересчете объема раствора, выраженного в кубических сантиметрах на литр, им был пропущен множитель 10^3, что и привело этого автора к завышению значений δ в 1000 раз.

сделать какие-либо возражения против пленочной теории. В дальнейшем будет показано, что вблизи границы раздела фаз действительно существуют области измененного режима течения (но, разумеется, неизменных физико-химических свойств фазы).

Однако в пленочной теории делаются и дальнейшие выводы о свойствах пленки. Именно, предполагается, что в пленке отсутствует относительное движение фаз. Это означает, что на поверхности раздела твердое тело — жидкость пленка является неподвижной, как это считается в теории Нернста [10]. В случае пленки на поверхности раздела жидкость — газ считается, что в жидкостной и газовой пленках отсутствует относительное движение пленок друг относительно друга [11]. Считается, что движение жидкости и газа в пленках имеет строго ламинарный характер, причем скорости движения имеют только компоненты, параллельные поверхности раздела. Тогда, по предположению пленочной теории, движение в пленке не играет роли в переносе вещества и последнее обусловлено молекулярной диффузией через пленку. Толщины пленок находятся на опыте при помощи соотношений типа (7,2) из измеренных значений потока, диффундирующего через пленку.

При обосновании пленочной теории ссылаются обычно на опыты Лангмюра [9], обнаружившего существование в газе вблизи поверхности твердого тела довольно широкого (порядка нескольких миллиметров) слоя, в котором происходит основное изменение температуры. По поводу пленочной теории вблизи границы раздела жидкость — твердое тело можно сделать те же замечания, что и о теории Нернста. Что же касается образования пленок на границе раздела жидкость — газ, то, как будет подробно показано в § 18, допущение Лангмюра об отсутствии влияния тангенциального движения на перенос вещества ошибочно. Подробный разбор явлений на этой границе раздела показывает, что тангенциальное движение обычно сопровождается нормальным (см. § 15). Далее будет показано, что предположение об отсутствии на границе раздела турбулентного движения и связанного с ним перемешивания жидкости также противоречит опытным фактам.

Пленочная теория подобно нернстовой характеризует процесс переноса вещества в движущейся жидкости лишь в качественном отношении. Она не позволяет предвычислять величины диффузионных потоков.

Мы остановились так подробно на этих двух теориях потому, что они очень широко использовались в различных областях химии и физической химии, а также при изучении различных технологических процессов.

Ниже мы выясним, в какой мере наглядные, хотя и неправильные по существу, воззрения теории Нернста и пленочной теории могут быть сохранены для качественного изучения процессов переноса вещества в жидкостях и газах.

Вместе с тем мы покажем, почему в движущейся жидкости может быть справедливо эмпирическое выражение для потока вещества типа (7,2).

Из других исследований в области теории диффузионных процессов следует прежде всего отметить работы Д. А. Франк-Каменецкого [12].

Д. А. Франк-Каменецкий впервые указал на необходимость в разборе явления переноса вещества использовать методы подобия, получившие широкое распространение в гидродинамике и теории теплопередачи (к вопросу о теории подобия мы вернемся в § 19). Однако при всей ценности метода подобия он не может пролить свет на механизм процессов диффузии в движущихся средах.

Неудовлетворительность теории Нернста побудила Е. Эйкена [13] отказаться от представлений о неподвижном слое и дать точное решение уравнений конвективной диффузии. Однако допущенная им ошибка в расчете (см. § 15) делает его выводы неприменимыми к практически встречающимся случаям размешивания.

Явления, весьма сходные с конвективной диффузией, подробно изучались в теории теплопередачи. В диффузионной кинетике изучается процесс переноса вещества в движущейся жидкости, в то время как в теории теплопередачи рассматривается процесс переноса энергии в тех же условиях. Вопросы теплопередачи развивались в последние десятилетия в работах гидродинамиков и теплотехников с теоретической и экспериментальной стороны [14].

Расплывчатым представлениям изложенных выше теорий (Нернста и пленочной) в области диффузионных явлений можно противопоставить количественную теорию теплопередачи в движущихся средах, разработанную для различных режимов течения и разных геометрических условий. Ниже будет показано, что общая схема теории теплопередачи может быть без труда перенесена на диффузионные явления в газах. В случае жидкостей, однако, необходимо учитывать некоторые их специфические особенности, которые, не изменяя принципиальной схемы теории, приводят к другим количественным результатам.

§ 8. Конвективная диффузия в жидкостях

В дальнейшем нас будет интересовать поведение жидкости (или газа), содержащей примесь некоторого вещества. Такую смесь мы будем называть раствором, хотя последний термин применяется обычно только к растворам веществ в капельных жидкостях (но не в газах; последние именуются газовыми смесями).

Обычно мы будем иметь дело с раствором одного вещества, хотя в отдельных случаях нам придется рассматривать растворы, содержащие несколько растворенных веществ. Состав раствора мы будем характеризовать концентрацией, которую определим как число

частиц растворенного вещества, содержащихся в единице объема жидкости. Концентрацию, определенную таким образом, мы будем обозначать через c. В тех случаях, когда удобнее пользоваться молярной концентрацией, т. е. характеризовать состав раствора числом грамм-молей, содержащихся в 1 $см^3$, мы будем обозначать концентрацию через C.

В состоянии равновесия в жидкости, содержащей растворенные вещества, выполняются условия термодинамического равновесия: отсутствие макроскопического движения, постоянство температур T, давления p и парциального (химического) потенциала $\mu(T, p, c)$.

В дальнейшем, пока не будет специально оговорено противоположное, мы будем считать, что нарушение равновесия в жидкости связано с наличием в ней макроскопического движения (течения) и с изменением концентрации растворенного вещества от точки к точке. Температуру жидкости мы будем считать постоянной. Что же касается давления в жидкости, то, хотя оно и не будет считаться постоянным, градиент давления будет предполагаться достаточно малым (см. ниже).

Движение жидкости будет определяться действующими на нее объемными и поверхностными силами. Оно будет описываться уравнениями движения и непрерывности, приведенными в § 1.

Перенос вещества в движущейся жидкости обусловлен двумя совершенно различными механизмами. Во-первых, при наличии разности концентраций в жидкости возникает молекулярная диффузия; во-вторых, частицы вещества, растворенного в жидкости, увлекаются последней в процессе ее движения и переносятся вместе с ней. Совокупность обоих процессов именуется конвективной диффузией вещества в жидкости.

Если в рассматриваемой жидкости или на ее границе происходит некоторое превращение, в котором участвуют растворенные частицы, их концентрация может изменяться от точки к точке и зависеть от времени.

Напишем дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция $c(x, y, z, t)$ в движущейся жидкости. Движение жидкости мы будем считать стационарным и ламинарным, а самое жидкость — несжимаемой. Турбулентный режим движения будет рассмотрен в следующей главе.

Наличие переменной от точки к точке концентрации обусловливает нарушение условия равновесия и появление в жидкости диффузионного потока вещества.

Если возникающие в жидкости градиенты концентрации малы, можно считать малыми и градиенты парциального потенциала. Тогда для диффузионного потока (числа частиц, проходящих за 1 *сек* через 1 $см^2$ воображаемой плоскости, проведенной в растворе) можно написать:

$$\mathbf{j}_D = -\alpha \operatorname{grad} \mu, \tag{8.1}$$

где α — некоторый коэффициент пропорциональности, который будет считаться существенно положительным, а смысл знака минус будет ясен из дальнейшего. Механизмом переноса частиц, обусловливающим появление диффузионного потока в жидкости, является молекулярная диффузия.

Выражая градиент μ через концентрацию, имеем:

$$\mathbf{j}_D = -\alpha\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,\,p} \operatorname{grad} c.$$

При этом мы считали, что градиент температуры отсутствует, а градиент давления настолько мал, что вызываемым им потоком частиц можно пренебречь по сравнению с потоком, обусловленным переменной концентрацией. Знак минус показывает, что диффузионный поток частиц направлен от мест с большей к местам с меньшей концентрацией. Введя коэффициент диффузии D, определяемый равенством

$$D = \alpha\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,\,p},$$

можно представить диффузионный поток в виде

$$\mathbf{j}_D = -D \operatorname{grad} c.$$

Коэффициент диффузии D зависит от концентрации раствора c, а также от температуры.

Если концентрация раствора мала, значение D можно считать постоянным, не зависящим от концентрации. Тогда диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации и направлен в сторону убыли концентрации раствора. Именно с этим случаем мы будем иметь дело в дальнейшем.

Если растворенное вещество находится в движущейся жидкости, то последняя увлекает в своем движении растворенное вещество. При этом наряду с диффузионным потоком $\mathbf{j}_D$ через 1 *см*^{2} воображаемой плоскости, проведенной в жидкости, за 1 *сек* переносится поток вещества

$$\mathbf{j}_{\text{конв}} = c\mathbf{v},$$

движущийся вместе с объемом жидкости $\mathbf{v}$, проходящим через эту площадку в 1 *сек*.

Полный поток вещества, слагающийся из конвективного и диффузионного потоков, выражается вектором

$$\mathbf{j} = c\mathbf{v} - D \operatorname{grad} c. \tag{8,2}$$

Если раствор находится в неизотермических условиях или на него действуют внешние силовые поля (например, гравитационное поле или электрическое поле в случае ионного раствора), то в полный поток будут входить дополнительные слагаемые. Движение заряженных частиц (ионов) в движущемся растворе при наличии электрического поля будет подробно рассмотрено в главе VI.

Написанное нами выражение для полного потока с постоянным значением коэффициента дуффузии D справедливо, как мы подчеркивали выше, лишь в растворах с достаточно малой концентрацией. Существенно также, что D определено не непосредственно, как коэффициент пропорциональности в потоке j, но через производную $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,\ p}$. Это обстоятельство играет важную роль при рассмотрении явлений, происходящих в критической точке (см. § 22).

Выделим (мысленно) в теле произвольный объем V и найдем баланс числа частиц, входящих и выходящих из него в единицу времени. Число частиц, проходящих через поверхность S в течение секунды, равно, очевидно

$$Q = -\oint \mathbf{j}\, d\mathbf{S},$$

где интеграл берется по поверхности S, окружающей объем V; за положительное направление вектора внешней нормали выбрано направление от поверхности наружу.

Если $\frac{\partial c}{\partial t}$ равно изменению числа частиц в единице объема за 1 *сек*, то изменение числа частиц в объеме V равно $\int \frac{\partial c}{\partial t}\, dV$. Приравнивая изменение числа частиц в объеме числу частиц, в него приходящих, имеем:

$$\int \frac{\partial c}{\partial t}\, dV = -\oint \mathbf{j}\, d\mathbf{S}.$$

Преобразуя интеграл правой части уравнения по формуле Гаусса—Остроградского, имеем:

$$\int \frac{\partial c}{\partial t}\, dV = -\int \operatorname{div} \mathbf{j}\, dV. \tag{8,3}$$

Ввиду произвольности объема из выражения (8,3) следует, что

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}, \tag{8,4}$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) - \operatorname{div} c\mathbf{v}. \tag{8,5}$$

Пренебрегая зависимостью коэффициента диффузии от концентрации и считая его постоянным, можно написать:

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = D\Delta c.$$

Далее,

$$\operatorname{div}(c\mathbf{v}) = (\mathbf{v} \operatorname{grad}) c + c \operatorname{div} \mathbf{v}.$$

В силу несжимаемости жидкости $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$. Поэтому окончательно уравнение (8,5) можно представить в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\mathbf{v} \operatorname{grad}) c = D \Delta c. \tag{8,6}$$

Уравнение (8,6) и является общим уравнением конвективной диффузии. В координатном представлении его можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \tag{8,7}$$

Скорость течения жидкости $\mathbf{v}$, входящая в уравнение конвективной диффузии, является, вообще говоря, функцией координат. Поэтому с математической точки зрения уравнение конвективной диффузии представляет собой уравнение с частными производными второго порядка и с переменными коэффициентами. Как известно из теории уравнений с частными производными, задания уравнения, которому должна удовлетворять искомая величина — в данном случае распределение концентрации $c(x, y, z, t)$, — недостаточно для полной формулировки задачи. В дополнение к уравнению должны быть указаны граничные и начальные условия, которым должна удовлетворять функция $c(x, y, z, t)$.

Задача об определении функции, удовлетворяющей уравнению и системе граничных и начальных условий, называется краевой задачей. Для некоторого класса граничных и начальных условий может быть доказана теорема единственности, согласно которой данная краевая задача имеет одно и только одно решение.

Характер граничных и начальных условий зависит от характера физико-химических процессов, в которых может принимать участие растворенное вещество. Различные примеры граничных условий будут рассмотрены в дальнейшем. Пока же мы будем предполагать, что совокупность должного числа граничных и начальных условий задана.

Уравнение конвективной диффузии существенно упрощается, если распределение концентрации c можно считать не изменяющимся во времени.

Законность такого допущения обычно становится ясной из анализа физических условий процесса. Если c не зависит от времени, так что $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, то вместо (8,6) получаем для распределения концентрации уравнение

$$(\mathbf{v} \operatorname{grad}) c = D \Delta c. \tag{8,8}$$

Другое существенное упрощение уравнения (8,5) имеет место в случае неподвижности жидкой среды. В этом случае $\mathbf{v} = 0$ и уравнение (8,5) превращается в обычное уравнение молекулярной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \tag{8,9}$$

В отличие от уравнения конвективной диффузии, в котором содержатся коэффициенты, зависящие от координат — компоненты скорости v_x, v_y и v_z, — уравнение молекулярной диффузии представляет уравнение с частными производными второго порядка с постоянными коэффициентами.

Решения последнего уравнения при разнообразных граничных и начальных условиях детально изучены в математической физике в связи с задачами теории теплопередачи. Как известно, распределение температур в неподвижной среде удовлетворяет такому же уравнению, что и распределение концентрации, в котором только вместо коэффициента диффузии фигурирует температуропроводность среды.

Несколько краевых задач в неподвижной среде будут рассмотрены ниже в связи с их физико-химическими приложениями, а также для сравнения решений диффузионной задачи в неподвижной и движущейся среде. В некоторых случаях приходится изучать распределение концентрации вещества, которое изменяется в результате химических или иных процессов, например в результате рекомбинации или ионизации, происходящих во всем объеме жидкости, или некоторой объемной химической реакции, в которой участвуют растворенные частицы. В этом случае уравнение конвективной диффузии должно быть дополнено членом, учитывающим появление или исчезновение частиц в объеме жидкости (источников или стоков). Пусть в некотором элементе dV, находящемся в объеме жидкости, возникает или исчезает вещество. Обозначим через $Q_0(\mathbf{r})\,dV$ число частиц, возникающих в 1 *сек* в объеме dV, находящемся вокруг точки $\mathbf{r}$. Величина Q_0 носит название мощности источника. Если частицы исчезают, а не возникают, то Q_0 отрицательно.

Вводя $Q_0\,dV$ в баланс частиц в объеме V, имеем вместо (8,3):

$$\int \frac{\partial c}{\partial t}\,dV = -\oint \mathbf{j}\,d\mathbf{S} + \int Q_0\,dV,$$

откуда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{j} + Q_0,$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\mathbf{v}\operatorname{grad})c = D\,\Delta c + Q_0. \tag{8,10}$$

Необходимо подчеркнуть, что Q_0 — величина, имеющая объемный характер. Частицы, исчезающие или возникающие на поверхности реакции, учитываются только граничными условиями. Наличие источников или стоков на граничной поверхности не может отражаться непосредственно на уравнении диффузии, так как оно отражает баланс числа частиц в объеме раствора. Уравнение конвективной диффузии по существу и по форме сходно с уравнением гидродинамики Навье - Стокса. Последнее выражает баланс количества движения, переносимого в жидкости, в то время как первое выражает баланс

вещества. Поэтому в рассматриваемом случае вполне допустимо использование тех же методов решения, какие применяются к уравнению Навье — Стокса.

Приведем уравнение конвективной диффузии к безразмерному виду, введя характерный размер L, на котором происходит основное изменение концентрации, и характерную скорость движения U_0. Рассматривая сперва случай стационарного процесса, мы можем написать:

$$\frac{v_x}{LU_0}\frac{\partial c}{\partial \frac{x}{L}}+\frac{v_y}{LU_0}\frac{\partial c}{\partial \frac{y}{L}}+\frac{v_z}{LU_0}\frac{\partial c}{\partial \frac{z}{L}}=\frac{D}{U_0L^2}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \frac{x^2}{L^2}}+\frac{\partial^2 c}{\partial \frac{y^2}{L^2}}+\frac{\partial^2 c}{\partial \frac{z^2}{L^2}}\right).$$

Вводя безразмерные компоненты скорости $V_x=\frac{v_x}{U_0}$, $V_y=\frac{v_y}{U_0}$ и $V_z=\frac{v_z}{U_0}$ и безразмерные координаты $X=\frac{x}{L}$, $Y=\frac{y}{L}$ и $Z=\frac{z}{L}$, а также безразмерную концентрацию $C=\frac{c}{c_0}$, где c_0 — постоянная концентрация в толще раствора, имеем:

$$V_x\frac{\partial C}{\partial X}+V_y\frac{\partial C}{\partial Y}+V_z\frac{\partial C}{\partial Z}=\frac{D}{U_0L}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right). \qquad (8,11)$$

Безразмерное отношение

$$\mathrm{Pe}=\frac{U_0L}{D} \qquad (8,12)$$

носит название числа Пекле.

Вводя в уравнение (8,11) число Пекле, можем написать его в виде

$$V_x\frac{\partial C}{\partial X}+V_y\frac{\partial C}{\partial Y}+V_z\frac{\partial C}{\partial Z}=\frac{1}{\mathrm{Pe}}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right). \qquad (8,13)$$

Левая часть уравнения конвективной диффузии характеризует конвективный перенос вещества вместе с жидкостью, правая часть — молекулярную диффузию. Очевидно, что все безразмерные члены, входящие в уравнение (8,13), имеют, вообще говоря, порядок единицы. Поэтому соотношение между конвективным и диффузионным переносом вещества характеризуется единственным числовым параметром — безразмерным числом Пекле. Оно играет для процесса конвективной диффузии ту же роль, что число Рейнольдса для течения жидкости.

Если число Pe мало, то выражение, входящее в левую часть уравнения (8,13), имеет старший порядок малости по сравнению с членами, стоящими в правой части. Поэтому члены, входящие в левую часть уравнения, как имеющие старший порядок малости, следует опустить и лишь после этого приравнять члены, стоящие в правой части, нулю. Это означает, что распределение концентрации определяется в основном процессом молекулярной диффузии. Перенос вещества конвекцией имеет при достаточно малом Pe пре-

небрежимо малое значение. Из определения (8,12) числа Пекле следует, что такая ситуация имеет место (при данном D) при достаточно малой скорости движения жидкости и в областях малого масштаба. Напротив, если число Re велико, то выражение в правой части уравнения (8,13) мало. В этом случае распределение концентрации определяется в основном конвективным переносом и молекулярной диффузией можно пренебречь.

Следует тут же подчеркнуть, что последнее рассуждение может оказаться несправедливым в той области жидкости, в которой имеет место резкое изменение концентрации и где производные от концентрации по одной из координат имеют особо большое значение. В этом случае члены, которые содержат указанные производные, будут иметь младший порядок малости, даже если они умножены на малый числовой множитель. С таким случаем мы уже сталкивались при рассмотрении теории пограничного слоя Прандтля.

Составим отношение числа Пекле к числу Рейнольдса. Это безразмерное отношение носит название числа Прандтля Pr:

$$\mathrm{Pr} = \mathrm{Pe} : \mathrm{Re} = \frac{U_0 L}{D} : \frac{U_0 L}{\nu} = \frac{\nu}{D}. \qquad (8,14)$$

Число Прандтля[1]) не зависит от скорости течения и характерных размеров и определяется исключительно материальными константами, характеризующими перенос импульса и вещества чисто молекулярным механизмом.

При значении числа Прандтля, равном единице (т. е. когда $\nu = D$), имеет место подобие между переносом импульса и вещества. В той области жидкости, где преобладает молекулярный механизм переноса импульса, будет доминировать также и молекулярный механизм переноса вещества.

Подстановка численных значений коэффициентов диффузии и вязкости в выражение (8,14) делает очевидным различие чисел Прандтля для газов и жидкостей.

У газов числовое значение коэффициента диффузии и вязкости одного порядка величины, так что $\mathrm{Pr} \approx 1$.

Иначе обстоит дело у жидкостей. Вязкость подвижных жидкостей типа воды составляет около $\nu \approx 10^{-2}$ *см*^{2}/*сек*. Коэффициенты диффузии молекул и ионов в водных растворах равны по порядку величины $D \approx 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек*; у макромолекул $D \approx 10^{-6}$ *см*^{2}/*сек*. Поэтому у воды и сходных с ней жидкостей $\mathrm{Pr} \approx 10^3$. При возрастании вязкости жидкости коэффициент диффузии уменьшается по закону[2])

$$D = \frac{\mathrm{const}}{\nu}. \qquad (8,15)$$

---

[1]) Иногда число Прандтля для диффузионных процессов именуют числом Шмидта Sc.

[2]) Закон (8,15) имеет *приближенный* характер. Более подробно вопрос о взаимоотношении коэффициентов диффузии и вязкости см. в § 11.

Поэтому число Прандтля растет с увеличением вязкости пропорционально квадрату последней. В вязких жидкостях число Прандтля достигает значения порядка 10^6 и более. Большое значение диффузионного числа Прандтля физически выражает тот факт, что уже при весьма малых скоростях перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его при помощи молекулярной диффузии: молекулярная диффузия вещества в жидкостях происходит столь медленно, что для увлечения вещества движущейся жидкостью достаточно самых медленных течений. Можно утверждать поэтому, что в движущейся жидкости процессы конвективного переноса растворенного вещества играют бо́льшую роль, чем в газах.

Важнейшим вопросом является вопрос о взаимоотношении между процессами переноса вещества и тепла в движущейся жидкости. Он будет рассмотрен в главе IV.

§ 9. Граничные условия для уравнения конвективной диффузии

Поскольку уравнение конвективной диффузии в жидкостях представляет уравнение в частных производных второго порядка с переменными коэффициентами, точные решения его могут быть получены лишь в простых геометрических условиях.

Для нахождения решений уравнений конвективной диффузии необходимо знать систему граничных условий. Последние задаются, как правило, на поверхности реакции и вдали от нее, в толще раствора.

Граничное условие в толще раствора представляет обычно задание концентрации. Поскольку, как будет показано ниже, изменение концентрации происходит в тонком слое жидкости вблизи поверхности реакции, условие вдали от поверхности реакции можно рассматривать как заданное на бесконечно большом от нее расстоянии, т. е.

$$c = c_0 \text{ при } y \to \infty, \tag{9,1}$$

где y — расстояние до поверхности реакции. Смысл перехода к пределу $y \to \infty$ будет уточнен в дальнейшем. В частности, c_0 может быть равно нулю. Такой случай имеет место в задачах о растворении.

Условия на поверхности реакции имеют более сложный характер. В стационарных условиях число частиц (молекул, атомов или ионов), реагирующих в единицу времени на поверхности, равно числу частиц, подходящих к поверхности. Число молекул, подходящих в единицу времени к единице поверхности (поток вещества), равно

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right)_{y=0}, \tag{9,2}$$

где $\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right)_{y=0}$ — производная по внешней нормали к поверхности, значение которой берется на поверхности реакции[1]). Что же касается скорости реакции на поверхности, то число частиц, реагирующих в единицу времени на 1 $см^2$ поверхности реакции, выражается обычно «законом реакции»

$$q = k(c_1)^m, \tag{9,3}$$

где c_1 — значение концентрации на поверхности реакции. Показатель степени m называется показателем порядка реакции. Он может быть как целым, так и дробным, поскольку закон (9,3) может выражать суммарный результат нескольких элементарных реакций, происходящих на поверхности реакции, или аппроксимировать в виде степенного закона более сложную функциональную зависимость $q = f(c_1)$. Величина k зависит только от температуры, но не от концентраций реагирующих веществ, и является константой реакции. Константа реакции k обычно зависит от температуры по закону

$$k = k_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{9,4}$$

где U — энергия активации и T — температура. При обычных гетерогенных реакциях энергия активации составляет 6—10 тысяч калорий на моль.

В стационарных условиях имеем:

$$j = q. \tag{9,5}$$

Подставляя в (9,5) выражения (9,2) и (9,3), находим в общем случае реакции произвольного порядка

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right) = kc_1^m \qquad \text{на поверхности реакции.} \tag{9,6}$$

В общем случае смешанной кинетики при $m \neq 1$ граничные условия (9,6) являются нелинейными, и решение задачи о конвективной диффузии существенно усложняется. Если, однако, фактическая скорость одного из процессов — процесса переноса вещества или реакции — велика по сравнению со скоростью другого, граничное условие (9,6) существенно упрощается.

Для анализа этого упрощения перепишем (9,6) в безразмерном виде, введя характерную координату $N = \frac{n}{L}$ и концентрацию $C_1 = \frac{c_1}{c_0}$.

Тогда имеем:

$$\frac{D}{kLc_0^{m-1}}\left(\frac{\partial C}{\partial N}\right)_{y=0} - C_1^m = 0. \tag{9,7}$$

---

[1]) В отличие от (8,1) в (9,2) нет знака минуса, так как направление внешней нормали обратно вектору (grad c).

Безразмерная величина $K = \frac{D}{kLc_0^{m-1}}$ характеризует взаимоотношение между скоростями процесса переноса частиц к поверхности реакции и реакционного процесса.

В предельном случае $K \ll 1$ первый член в (9,7) мал по сравнению со вторым и может быть опущен. Тогда граничное условие приобретает вид

$$C_1 \approx 0 \qquad \text{на поверхности реакции.} \tag{9,8}$$

Условие (9,8) имеет простой смысл. Как видно из определения K, малым значениям K отвечают относительно большие значения константы реакции k. Иными словами, неравенство $K \ll 1$ означает, что скорость реакции достаточно велика по сравнению со скоростью переноса вещества. Поэтому суммарная скорость гетерогенного превращения определяется именно скоростью последнего (более медленного процесса).

Граничное условие (9,8) показывает, что если скорость реакции достаточно велика, все частицы, подходящие к поверхности, мгновенно реагируют. Концентрация молекул в бесконечно тонком слое раствора, прилегающем к поверхности реакции, становится при этом как угодно малой. Этому случаю соответствует наибольшее возможное изменение концентрации между толщей раствора и поверхностью реакции $\Delta c = c_0 - c_1 \approx c_0$. Поскольку поток вещества на поверхность реакции при прочих равных условиях пропорционален перепаду концентрации, в рассматриваемом случае поток вещества будет иметь предельно большое значение. Наибольший возможный поток вещества, отвечающий предельно большому перепаду концентрации, мы в дальнейшем будем именовать предельным диффузионным потоком и обозначать соответствующую плотность потока через $j_{\text{пр}}$. Диффузионный режим, устанавливающийся при $c = 0$ на поверхности реакции, мы будем именовать режимом предельного потока. Режим предельного потока очень часто встречается на практике и будет рассматриваться в дальнейшем.

В обратном предельном случае $K \gg 1$, отвечающем малому значению константы реакции k и, следовательно, случаю малой скорости реакции по сравнению со скоростью переноса вещества, граничное условие (9,7) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right) \approx 0 \text{ на поверхности реакции.} \tag{9,9}$$

Условие (9,9) показывает, что концентрация во всем растворе постоянна. Суммарная скорость процесса определяется скоростью реакции и равна $q = kc_0^m$.

В частном случае реакций первого порядка $m = 1$ общее граничное условие (9,6) имеет вид

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right) = kc_1 \qquad \text{на поверхности реакции} \qquad (9,10)$$

и представляет линейное соотношение. В этом случае решение задачи о смешанной кинетике упрощается.

Когда отвод продуктов реакции от поверхности является наиболее медленной стадией, приведенные выше условия претерпевают некоторые изменения. Прежде всего, вдали от поверхности реакции концентрация продуктов реакции весьма мала по сравнению с концентрацией их вблизи поверхности, так что выражение (9,8) будет иметь вид

$$c \to 0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \qquad (9,11)$$

Очевидно, что условие (9,11) предполагает, что суммарное количество образовавшихся продуктов весьма мало. Далее, поскольку направление диффузионного потока изменяется на обратное, количество молекул, отводимых с поверхности реакции, будет определяться вместо уравнения (9,6) выражением

$$-D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right) = kc_1^m \qquad \text{на поверхности реакции.} \qquad (9,12)$$

Примером подобных реакций могут служить автокаталитические реакции, в которых продукты реакции являются катализаторами этой же реакции. В случае автокаталитических реакций быстрый отвод продуктов реакции может уменьшить ее скорость. Напротив, при медленном отводе продуктов система уравнений диффузии и граничных условий (9,11) и (9,12) может не иметь решений. Это означает, что вблизи поверхности реакции происходит непрерывное накопление продуктов последней, катализирующих и ускоряющих процесс, так что стационарное протекание реакции невозможно.

Другим важным примером может служить растворение тела в жидкости.

Часто скорость процесса растворения весьма велика по сравнению со скоростью отвода растворенных частиц. Это отвечает граничному условию

$$c = c_{\text{равн}} \qquad \text{(на поверхности растворения)}, \qquad (9,13)$$

где $c_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация (концентрация насыщенного раствора) в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности растворения.

§ 10. Общая теория конвективной диффузии в жидкостях

Большое значение диффузионного числа Прандтля в жидкостях обусловливает следующее важное обстоятельство [15]. Поскольку число Пекле равно

$$\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}, \tag{10,1}$$

оно уже при числах Рейнольдса $\mathrm{Re} \sim 10^{-2}$ оказывается бо́льшим единицы.

При тех числах Рейнольдса, которые встречаются обычно на практике, числа Пекле весьма велики. Это означает, что уже при сравнительно малых числах Рейнольдса конвективный перенос вещества в жидкости преобладает над молекулярным. То же можно выразить словами: коэффициент диффузии в жидкостях столь мал, что уже при малых скоростях течения перенос вещества движущейся жидкостью начинает преобладать над молекулярной диффузией. Последнее обстоятельство можно использовать для упрощения уравнения конвективной диффузии (8,8). Так как $D\Delta c$, выражающее молекулярную диффузию, в силу сказанного крайне мало по сравнению с конвективным членом уравнения (8,8), то им можно пренебречь. Тогда

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \tag{10,2}$$

Уравнение (10,2) допускает решение

$$c = \mathrm{const}. \tag{10,3}$$

Это решение, отвечающее постоянству концентрации раствора, удовлетворяет, очевидно, требованию постоянства концентрации вдали от поверхности реакции.

Другим возможным решением уравнения (10,2) служит такое распределение концентрации, при котором градиент концентрации в каждой точке жидкости перпендикулярен к вектору скорости. Это решение не удовлетворяет граничному условию вдали от поверхности реакции и не имеет физического смысла.

Решение (10,3) не может, однако, иметь места вблизи поверхности реакции, поскольку оно не удовлетворяет граничному условию на этой поверхности. Это, в частности, особенно ясно видно в случае такого режима, когда на поверхности реакции должно выполняться условие $c = 0$. Поэтому вблизи поверхности реакции должен существовать тонкий слой жидкости, в котором происходит быстрое изменение концентрации. В этом случае производные от концентрации по координатам очень велики, вследствие чего правая часть уравнения (8,7), выражающая молекулярную диффузию, делается сравнимой с левой частью, несмотря на малую величину коэффициента диффузии.

Таким образом, при больших числах Пекле всю жидкость можно условно разбить на две области, подобно тому как это делается в гидродинамике пограничного слоя при больших числах Рейнольдса: область постоянной концентрации вдали от поверхности реакции и область быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности.

Последняя область представляет собой весьма тонкий слой жидкости, аналогичный прандтлевскому пограничному слою: в прандтлевском пограничном слое играет роль вязкость жидкости, не проявляющаяся в основном объеме течения; в слое жидкости, прилегающем к поверхности реакции, проявляется молекулярная диффузия. Поэтому мы будем называть этот слой диффузионным пограничным слоем.

Чтобы найти порядок величины толщины диффузионного пограничного слоя δ, заметим, что согласно формуле (3,38) толщина пограничного слоя Прандтля пропорциональна квадратному корню из вязкости. Для процесса диффузии роль кинематической вязкости играет коэффициент диффузии D, численно почти в тысячу раз меньший. Поэтому и толщина диффузионного пограничного слоя должна быть значительно меньше, чем толщина прандтлевского пограничного слоя.

Это обстоятельство позволяет нам при рассмотрении диффузионного слоя воспользоваться разложением (3,39) для компонентов скорости и ограничиться в нем первым членом (поскольку в диффузионном пограничном слое $y < \delta < \delta_0$).

Оценим порядок величин в уравнении (8,7) при значении $y \approx \delta$, где δ — толщина диффузионного слоя. Имеем, очевидно (ср. § 3),

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c}{l},$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} \approx \frac{c}{\delta},$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c}{l^2}, \tag{10,4}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \approx \frac{c}{\delta^2}, \tag{10,5}$$

так что

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{10,6}$$

и поэтому уравнение конвективной диффузии в диффузионном пограничном слое имеет вид

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{10,7}$$

Далее,

$$v_y \frac{\partial c}{\partial y} \approx v_y \frac{c}{\delta}. \tag{10,8}$$

Для компонента v_y можно подставить его значение вблизи твердой поверхности по формуле (3,40). Тогда находим:

$$v_y \frac{\partial c}{\partial y} \approx \frac{\nu \delta c}{\delta_0^3}. \tag{10,9}$$

Далее, имеем

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} \approx U_0 \frac{\delta}{\delta_0} \frac{c}{x} \approx v_y \frac{c}{\delta} \approx v_y \frac{\partial c}{\partial y}, \tag{10,10}$$

так как из уравнения непрерывности имеем

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} \approx U_0 \frac{\delta}{\delta_0 x} \approx \frac{\partial v_y}{\partial y} \approx \frac{v_y}{\delta}. \tag{10,11}$$

Наконец,

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \approx \frac{Dc}{\delta^2}. \tag{10,12}$$

При значении $y > \delta$ диффузионный член в выражении (10,7) может быть опущен; при $y = \delta$ он делается сравнимым с конвективным.

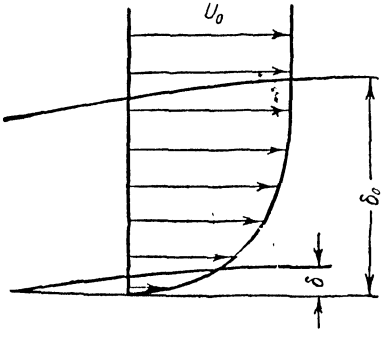


Рис. 9. Толщина диффузионного и гидродинамического пограничных слоев.

Поэтому, сравнивая выражения (10,9) и (10,12) при $y = \delta$, находим:

$$\nu\delta \frac{c}{\delta_0^3} \approx \frac{Dc}{\delta^2}, \tag{10,13}$$

откуда толщина диффузионного слоя

$$\delta \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \delta_0 = \frac{\delta_0}{\mathrm{Pr}^{1/3}}. \tag{10,14}$$

Таким образом, при $\mathrm{Pr} \approx 10^3$ толщина диффузионного пограничного слоя составляет примерно десятую часть прандтлевского слоя (рис. 9). Поэтому касательная слагающая скорости движения жидкости на границе диффузионного пограничного слоя составляет около 10% значения скорости вдали от твердой поверхности.

Из выражений (10,14) и (3,38) без труда находим:

$$\delta \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{U_0}}. \tag{10,15}$$

Мы видим, что толщина диффузионного пограничного слоя оказывается обратно пропорциональной корню квадратному из скорости U_0 набегающего потока жидкости, растущей как корень из расстояния $\sqrt{x}$ от точки набегания потока жидкости на тело, а также зависящей от вязкости жидкости и коэффициента диффузии частиц.

Расчеты показывают, что в пределах диффузионного пограничного слоя концентрация раствора быстро изменяется. В первом приближении закон изменения концентрации можно считать линейным.

Поэтому выражение для диффузионного тока можно приближенно представить в виде

$$j_{\text{диф}} = \frac{Dc_0}{\delta},$$

т. е. в таком же виде, как в теории Нернста.

Однако в данном случае δ является вполне определенной функцией свойств жидкости и скорости ее движения, а также коэффициента диффузии.

Более точно распределение концентрации и величины тока может быть найдено из точного решения уравнения (10,7). Это решение может быть проведено лишь тогда, когда геометрические условия особенно просты.

Здесь уместно будет провести сравнение понятий диффузионного пограничного слоя, определяемого формулой (10,15), с понятиями диффузионного слоя Нернста и пленки.

Введенный нами пограничный слой принципиально отличается от слоя Нернста и от пленки. Действительно: 1) в нем учитывается движение жидкости и вызываемый им конвективный перенос вещества, тогда как в слое Нернста жидкость считается неподвижной; 2) в диффузионном пограничном слое рассматривается конвективная и молекулярная диффузия, идущая как поперек слоя, так и вдоль него (в § 17 будет показано, что конвективная диффузия вещества в тангенциальном направлении играет существенную роль в переносе вещества). В теории Нернста и пленочной теории диффузией в тангенциальном направлении полностью пренебрегают и предполагают, что толщина слоя одинакова на всей поверхности тела. В действительности, благодаря тангенциальному переносу частиц толщина диффузионного слоя существенно различна на разных точках поверхности. Поэтому теория Нернста и пленочная теория могут привести к значительным погрешностям; 3) толщина слоя Нернста или приведенной пленки считалась при данном режиме движения фиксированной. Между тем диффузионный пограничный слой не обладает четко выраженной границей. Он представляет область наиболее резкого изменения концентрации вещества. При этом, как видно из формулы (10,15), толщина диффузионного слоя зависит не только от свойств раствора и скорости его течения, но также и от коэффициента диффузии. Это означает, что толщина пограничного слоя оказывается зависящей от природы диффундирующего вещества. Каждому веществу, имеющему данное значение коэффициента диффузии, отвечает свой пограничный слой. В случае, когда диффундирует одновременно несколько веществ, при данных условиях размешивания одновременно существует несколько пограничных слоев.

§ 11. Решение уравнения конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска

Уравнения конвективной диффузии имеют наиболее простой вид тогда, когда поверхностью реакции служит поверхность вращающегося диска. Вращающийся диск используется в электрохимии и удобен для изучения химической кинетики в лабораторных условиях. Решение задачи о движении жидкости, увлекаемой диском, вращающимся вокруг оси, перпендикулярной к его плоскости, было дано Карманом [15], а позднее Кочрэном [16]. Проведенное последним точное решение уравнений гидродинамики приводит к следующей картине движения жидкости. Вдали от вращающегося диска жидкость движется вертикально в направлении к диску; в тонком же слое, непосредственно прилегающем к поверхности, она приобретает вращательное движение, причем угловая скорость его увеличивается по мере приближения к диску вплоть до значения, равного угловой скорости самого диска.

Наконец, благодаря центробежному эффекту жидкость приобретает также и радиальную скорость.

Приведем основные моменты решения задачи о распределении скоростей.

Заметим, что эта задача представляла особый интерес для гидродинамики, поскольку ее решение — один из немногочисленных примеров точного решения полной системы уравнений гидродинамики. Под точным решением понимают такое, которое позволяет найти распределение скоростей во всем объеме вязкой жидкости. Диск предполагается достаточно большим для того, чтобы можно было пренебречь влиянием краев. В цилиндрических координатах уравнения Навье—Стокса и непрерывности приобретают вид

$$\frac{v_\varphi}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \varphi} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_y\frac{\partial v_r}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial r} + \nu\left(\Delta v_r - \frac{v_r}{r^2} - \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi}\right), \tag{11,1}$$

$$\frac{v_\varphi}{r}\frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + v_r\frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_y\frac{\partial v_\varphi}{\partial y} = -\frac{1}{\rho r}\frac{\partial p}{\partial \varphi} + \nu\left(\Delta v_\varphi + \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r^2}\right), \tag{11,2}$$

$$\frac{v_\varphi}{r}\frac{\partial v_y}{\partial \varphi} + v_r\frac{\partial v_y}{\partial r} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\Delta v_y, \tag{11,3}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \tag{11,4}$$

где v_r, v_φ и v_y — радиальная, тангенциальная и аксиальная компоненты скорости;

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

На поверхности диска должны выполняться очевидные граничные условия

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = \omega r \quad \text{и} \quad v_y = 0 \quad \text{при} \quad y = 0, \tag{11,5}$$

где ω — угловая скорость вращения диска. Условие для тангенциальной слагающей скорости v_φ показывает, что вблизи диска жидкость вращается вместе с ним. Вращение диска, увлекающего жидкость, приводит к появлению вблизи его поверхности значительной радиальной скорости, направленной от центра к краю диска. Для того чтобы обеспечить подачу жидкости к поверхности диска, вдали от диска должен существовать постоянный вертикальный поток жидкости. Поэтому граничные условия на бесконечности имеют вид

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = 0 \quad \text{и} \quad v_y = -U_0 \qquad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{11,6}$$

Значение U_0 должно быть найдено из самого решения задачи. Знак минус означает, что скорость жидкости направлена к диску в отрицательном направлении оси y. Наличие аксиальной симметрии приводит к исчезновению всех производных по углу φ. Давление в жидкости можно считать постоянным вдоль радиуса r.

Тогда уравнения (11,1)—(11,3) можно переписать в виде

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_y \frac{\partial v_r}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right), \tag{11,7}$$

$$v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_y \frac{\partial v_\varphi}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r^2} \right), \tag{11,8}$$

$$v_r \frac{\partial v_y}{\partial r} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_y}{\partial r} \right). \tag{11,9}$$

Будем искать решения уравнений (11,7)—(11,9), удовлетворяющие уравнению непрерывности и граничным условиям (11,5), (11,6), в виде

$$v_r = r\omega F(\xi), \quad v_\varphi = r\omega G(\xi), \quad v_y = \sqrt{\nu\omega} H(\xi),$$
$$p = -\rho\nu\omega P(\xi),$$

где переменная представляет безразмерное отношение

$$\xi = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}\, y \tag{11,10}$$

и F, G, H и P — неизвестные функции, которые удовлетворяют уравнениям

$$F^2 - G^2 + F'H = F'', \tag{11,11}$$

$$2FG + G'H = G'', \tag{11,12}$$

$$HH' = P' + H'', \tag{11,13}$$

$$2F + H' = 0 \tag{11,14}$$

и граничным условиям

$$F=0,\quad G=1,\quad H=0 \qquad \text{при} \quad \xi=0, \tag{11,15}$$

$$F\to 0,\quad G\to 0,\quad H\to -\alpha \qquad \text{при} \quad \xi\to\infty, \tag{11,16}$$

получающимся при подстановке определений v_r, v_φ и v_y в уравнения Навье—Стокса и уравнение непрерывности, а также в граничные условия. Постоянная $\alpha=\frac{U_0}{\sqrt{\nu\omega}}$ подлежит определению.

Исходя из граничных условий вдали от диска и на его поверхности, можно построить формальные разложения для функций F, G и H, удовлетворяющие приведенным уравнениям и граничным условиям. Характер этих разложений при больших значениях ξ (асимптотического разложения) подсказывается граничным условием для H. Именно, поскольку асимптотическое значение $H(\xi)$ есть $H\to -\alpha$ при $\xi\to\infty$, а функции F и G малы при $\xi\to\infty$, в уравнении (11,11) можно опустить квадратичные члены и переписать его в виде

$$-F'\alpha\approx F''' \quad \text{при} \quad \xi\to\infty.$$

Интегрируя это уравнение, мы находим асимптотическое выражение для F

$$F\sim e^{-\alpha\xi} \quad \text{при} \quad \xi\to\infty.$$

Аналогично уравнение (11,12) при $\xi\to\infty$ приобретает вид

$$-G'\alpha\approx G'',$$

откуда находим асимптотическое выражение для G

$$G\sim e^{-\alpha\xi} \quad \text{при} \quad \xi\to\infty.$$

Поэтому асимптотические разложения для функций F, G и H должны проводиться по степеням $e^{-\alpha\xi}$. Первыми членами этих разложений, удовлетворяющих уравнениям (11,11)—(11,14) и граничным условиям (11,15), (11,16), служат:

$$F=Ae^{-\alpha\xi}-\frac{A^2+B^2}{2\alpha^2}e^{-2\alpha\xi}+\frac{A(A^2+B^2)}{4\alpha^4}e^{-3\alpha\xi}+\ldots,$$

$$G=Be^{-\alpha\xi}-\frac{B(A^2+B^2)}{12\alpha^4}e^{-3\alpha\xi}+\ldots,$$

$$H=-\alpha+\frac{2A}{\alpha}e^{-\alpha\xi}-\frac{A^2+B^2}{2\alpha^3}e^{-2\alpha\xi}+\frac{A(A^2+B^2)}{6\alpha^5}e^{-3\alpha\xi}+\ldots$$

Точно так же можно получить формальные разложения, удовлетворяющие уравнениям и граничным условиям при малых ξ в виде

$$F=a\xi-\frac{\xi^2}{2}-\frac{1}{3}b\xi^3+\ldots,$$

$$G=1+b\xi+\frac{1}{3}a\xi^3+\ldots,$$

$$H=-a\xi^2+\frac{1}{3}\xi^3+\ldots$$

Постоянные A, B, a, b и α подлежат определению. Именно они должны быть подобраны так, чтобы функции F, G, H и производные F' и G' были непрерывны. Тогда из уравнений движения будет следовать непрерывность дальнейших производных. Численное интегрирование приводит к значениям

$$a = 0{,}51, \qquad b = -0{,}62, \qquad \alpha = 0{,}89,$$
$$A = 0{,}93, \qquad B = 1{,}21.$$

Распределение давления P может быть найдено автоматически. Мы в дальнейшем будем пользоваться значением v_y в первом приближении

$$v_y \approx -0{,}89\sqrt{\nu\omega} \qquad \text{при} \quad y \to \infty, \tag{11,17}$$

$$v_y \approx -0{,}51\sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}}\,y^2 \qquad \text{при} \quad y \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}. \tag{11,18}$$

Графики функций F, G и H приведены на рис. 10. Из вида этих графиков, экспоненциально спадающих с ростом ξ, вытекает следующая картина распределения скоростей: при значениях $\xi \approx 3{,}6$, что отвечает значению $y = \delta_0$, где

$$\delta_0 = 3{,}6\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}, \tag{11,19}$$

скорость v_y достигает значения, равного 0,8 предельного значения. Скорость v_φ снижается до 0,05 от своего значения на поверхности диска. Можно поэтому условно считать δ_0, определенное по формуле (11,19), толщиной гидродинамического пограничного слоя на поверхности диска.

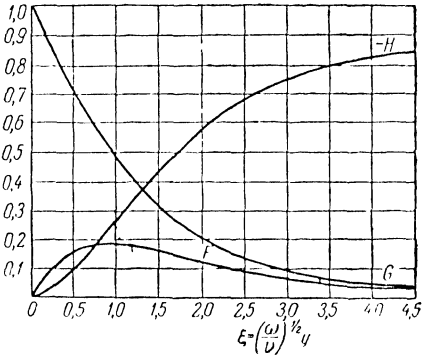


Рис. 10. Графики функций F, G и H.

В пределах пограничного слоя отличны от нуля радиальный и тангенциальный компоненты скорости; вне этого слоя имеется только аксиальное движение (рис. 11, *а*).

На рис. 11, *б* изображена фактическая картина линий тока у поверхности диска (метод ее получения будет разъяснен в § 59). Мы пренебрегаем эффектом краев диска. Это законно, если толщина пограничного слоя δ_0 мала по сравнению с радиусом диска R.

Перейдем теперь к формулировке диффузионной задачи [17].

Уравнение конвективной диффузии в цилиндрических координатах имеет вид

$$v_r\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r}\frac{\partial c}{\partial \varphi} + v_y\frac{\partial c}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}\right). \tag{11,20}$$

Граничными условиями служат

$$c = c_0 \qquad \text{при } y \to \infty, \tag{11,21}$$

где c_0 — концентрация в объеме раствора. В случае режима предельного потока на поверхности диска имеет место условие

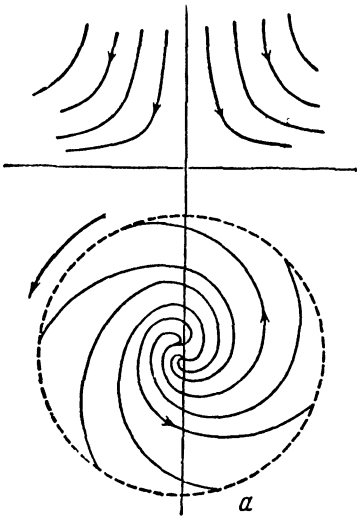
$$c = 0 \qquad \text{при } y = 0. \tag{11,22}$$

Случай смешанной кинетики будет рассмотрен в следующем параграфе.

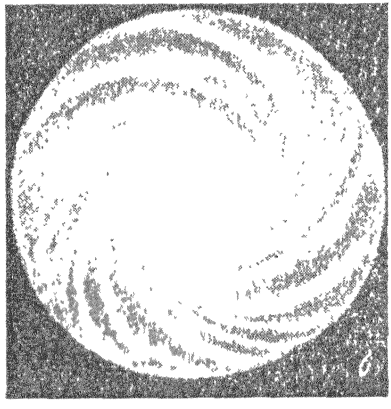
Будем пытаться искать решение уравнения (11,20), удовлетворяющее граничным условиям (11,21) и (11,22), в виде

$$c = c(y), \tag{11,23}$$

т. е. считать концентрацию зависящей только от расстояния до поверхности диска, но не зависящей от r и φ. При этом мы заведомо пренебрегаем эффектами краев диска, у которых решение вида (11,23) не может иметь места [1]).



а



б

Рис. 11. Распределение линий тока жидкости около поверхности вращающегося диска.

а — схема; *б* — линии травления на вращающемся диске.

В предположении (11,23) уравнение (11,20) приобретает вид

$$v_y(y)\frac{dc}{dy} = D\frac{d^2c}{dy^2}. \tag{11,24}$$

[1]) Подчеркнем, что в отсутствие конвекции, т. е. в случае неподвижного диска бесконечно большой поверхности, диффузионная задача не имела бы стационарных решений при неограниченном объеме жидкости (т. е. граничном условии (11,21)). В поле тяжести наряду с вынужденной конвекцией в растворе может возникать естественная конвекция (см. § 23).

Интегрирование уравнения (11,24) дает:

$$\frac{dc}{dy} = a_1 \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^y v_y(z)\,dz\right\}. \tag{11,25}$$

Повторное интегрирование дает:

$$c = a_1 \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt + a_2. \tag{11,26}$$

Для нахождения постоянных a_1 и a_2 воспользуемся граничными условиями (11,21) и (11,22). Последнее сразу дает

$$a_2 = 0,$$

так как при $y = 0$ интеграл в (11,26) обращается в нуль.

Граничное условие (11,21) дает:

$$c_0 = a_1 \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt. \tag{11,27}$$

Для вычисления последнего интеграла разобьем всю область интегрирования на две части: от нуля до δ_0 и от δ_0 до бесконечности, где δ_0, определенное по формуле (11,19), представляет область пограничного слоя. Вне пограничного слоя v_y дается формулой (11,17). Внутри пограничного слоя v_y изменяется по сложному закону. Однако, как это указывалось в § 10, при больших числах Прандтля (т. е. при $D \ll \nu$) основную роль играет область малых по сравнению с δ_0 расстояний до твердой поверхности. В области $y \ll \delta_0$ для v_y можно воспользоваться формулой (11,18). Ниже мы вместо v_y подставим значение из (11,18) и проверим справедливость этой операции в ходе вычислений. Итак, имеем:

$$J = \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt =$$

$$= \int_0^{\delta_0} \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt + \int_{\delta_0}^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt = J_1 + J_2.$$

Для J_1 получаем с помощью (11,18), пренебрегая в v_y старшими членами разложения по степеням y,

$$J_1 = \int_0^{\delta_0} \exp\left\{-\frac{\omega^{3/2} t^3}{5{,}88 D^{1/2}}\right\} dt.$$

Вводя новую переменную

$$u = \frac{\omega^{1/2} t}{\sqrt[3]{5{,}88}\, D^{1/3} \nu^{1/6}}, \qquad (11{,}27')$$

находим:

$$J_1 \approx \frac{\sqrt[3]{6} D^{1/3}\nu^{1/6}}{\omega^{1/2}} \int_0^{\frac{\delta_0 \omega^{1/2}}{\sqrt[3]{6} D^{1/3}\nu^{1/6}}} e^{-u^3}\, du = \frac{1{,}81 D^{1/3}\nu^{1/6}}{\omega^{1/2}} \int_0^{2\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}} e^{-u^3}\, du.$$

При $\frac{\nu}{D} \gg 1$ верхний предел в интеграле существенно больше единицы, и, поскольку подынтегральное выражение весьма быстро убывает при значениях аргумента больших единицы, его можно заменить на бесконечный.

Тогда

$$J_1 \approx \frac{1{,}81 D^{1/3}\nu^{1/6}}{\omega^{1/2}} \int_0^{\infty} e^{-u^3}\, du.$$

Мы видим, что благодаря быстрой сходимости интеграла при $\nu \gg D$ в разложении v_y можно действительно ограничиваться первым членом.

Основной вклад в J_1 дают лишь малые u. Интеграл в J_1 выражается через Г-функцию и равен

$$\int_0^{\infty} e^{-u^3}\, du = \frac{1}{3}\int_0^{\infty} e^{-t} t^{-2/3}\, dt = \frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = \Gamma\left(1+\frac{1}{3}\right) = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \approx 0{,}89.$$

Поэтому окончательно

$$J_1 = 1{,}61\, \frac{D^{1/3}\nu^{1/6}}{\omega^{1/2}}.$$

Аналогично вычисляется интеграл J_2:

$$J_2 = \int_{\delta_0}^{\infty} \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\, dz\right\} dt = \int_{\delta_0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{0{,}89\sqrt{\nu\omega}}{D}\, t\right\} dt =$$

$$= \frac{D}{0{,}89\sqrt{\nu\omega}} \exp\left\{-\frac{0{,}89\sqrt{\nu\omega}}{D}\, \delta_0\right\} \approx \frac{D}{0{,}89\sqrt{\nu\omega}}\, e^{-3\left(\frac{\nu}{D}\right)}.$$

При $\nu \gg D$ значение интеграла J_2 весьма мало по сравнению с J_1, и он может быть отброшен.

Тогда $J \approx J_1$, и из (11,27) находим, что

$$a_1 = \frac{c_0}{J_1}.$$

Поэтому окончательно для распределения концентрации, которое удовлетворяет уравнению конвективной диффузии и граничным условиям, имеем:

$$c = \frac{c_0}{J_1}\int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\}dt = \frac{c_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}}\int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\}dt. \qquad (11{,}28)$$

Для того чтобы представить себе ход c с расстоянием y до поверхности диска $y=0$ при малых (по сравнению с δ_0) y, подставим в (11,28) вместо v_y его выражение по (11,18). Тогда выражение для распределения концентрации (при $y<\delta_0$) можно записать в симметричном виде:

$$c = c_0\frac{\int_0^Y e^{-u^3}\,du}{\int_0^\infty e^{-u^3}\,du}, \qquad (11{,}29)$$

где u определено по-прежнему формулой (11,27′) и через Y обозначено отношение

$$Y = y:\frac{\sqrt[3]{6}D^{1/3}\nu^{1/6}}{\omega^{1/2}} \approx \frac{2y}{\delta_0}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}.$$

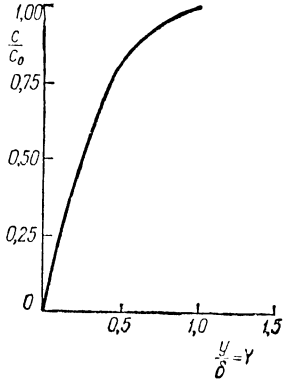


Рис. 12. Зависимость концентрации раствора от расстояния до диска.

Формула (11,29) показывает, что при малых y концентрация весьма быстро (быстрее, чем по экспоненте) возрастает с расстоянием y.

Уже при $Y>1$, т. е. при $y>\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\delta_0$, ввиду быстрой сходимости интеграла можно заменить Y на бесконечность и формула (11,29) приводит к значению концентрации, равному c_0 (т. е. концентрации в объеме раствора).

На рис. 12 изображена зависимость $\frac{c}{c_0}$ от Y, даваемая (11,29).

Дифференцируя (11,29), находим плотность потока частиц на поверхности диска

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{Dc_0}{0{,}89}\frac{\omega^{1/2}}{\sqrt[3]{6}D^{1/3}\nu^{1/6}} = \frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} =$$

$$= 0{,}62D^{1/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0. \qquad (11{,}30)$$

Формулы (11,29) и (11,30) находятся в полном согласии с общими положениями, развитыми в § 10. Роль толщины диффузионного пограничного слоя играет величина δ, определяемая как

$$\delta = \frac{Dc_0}{j} = 1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \approx 0{,}5\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\delta_0, \qquad (11{,}31)$$

что находится в полном согласии с формулой (10,15), и содержит в отличие от (10,15) определенный числовой коэффициент. В области толщиной $\sim\delta$ происходит все основное изменение концентрации. При обычных значениях коэффициента диффузии $D \sim 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек* в воде и $\nu \sim 10^{-2}$ *см*^{2}/*сек* толщина диффузионного пограничного слоя δ составляет около 5% от толщины гидродинамического пограничного слоя δ_0. Это полностью оправдывает сделанное в ходе вычислений упрощение, состоявшее в использовании формулы (11,18) для v_y вместо полного выражения, справедливого при всех значениях y.

Существенной особенностью диффузионного пограничного слоя на диске является то, что его толщина не зависит от расстояния до оси вращения диска и постоянна по всей его поверхности, за исключением краев диска, у которых все рассмотренное неприменимо. Область краевых эффектов простирается, по-видимому, на расстояние порядка δ_0 от края диска.

Формула (11,30) показывает, что плотность диффузионного потока на поверхности диска пропорциональна коэффициенту диффузии растворенных частиц D в степени $^2/_3$, вязкости ν в степени $(-\,^1/_6)$ и угловой скорости вращения в степени $^1/_2$. Поскольку при изменении вязкости раствора меняется и коэффициент диффузии по закону (8,15), фактически поток зависит от вязкости по закону $j \sim \nu^{-5/6}$. Полный поток вещества на поверхность диска равен, очевидно,

$$I = \frac{\pi D c_0 R^2}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} \approx 1{,}9 D^{2/3}\nu^{-1/6}\sqrt{\omega}\,R^2 c_0. \qquad (11{,}32)$$

Аппаратурное оформление вращающегося диска, на котором измеряется диффузионный поток, даваемый формулой (11,32), приведено на рис. 13 (см. также § 56).

Рассмотрим еще вопрос о температурной зависимости диффузионного потока на диск.

Коэффициент диффузии D и вязкость ν в обычных жидкостях зависят от температуры экспоненциально:

$$D = D_0 e^{-\frac{U_D}{kT}}, \qquad (11{,}33)$$

$$\nu = \nu_0 e^{+\frac{U_\nu}{kT}}, \qquad (11{,}34)$$

где U_D и U_ν — энергии активации для диффузии и вязкости и D_0 и ν_0 отнесены к некоторой, например комнатной, температуре. Числовое значение U_D составляет обычно около 3000 *кал/моль*, U_ν — несколько больше, порядка 3600 *кал/моль*.

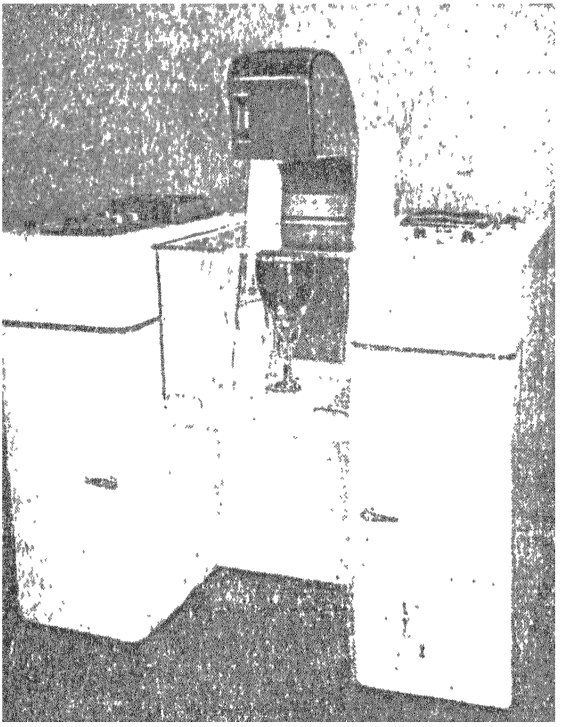


Рис. 13. Вращающийся дисковый электрод (экспонировался на Брюссельской выставке 1958 г.).

Подставляя выражения для D и ν в (11,30), находим:

$$j \sim e^{-\frac{4U_D + U_\nu}{6kT}}. \qquad (11,35)$$

Температурная зависимость j имеет простой вид, но эффективная энергия активации для потока является сложной и равна

$$U_j = \frac{4U_D + U_\nu}{6}.$$

Подчеркнем, что все формулы данного параграфа справедливы лишь в области ламинарного режима обтекания диска. Последний

имеет место вплоть до чисел Рейнольдса порядка $\mathrm{Re} \sim 10^4$, а для очень хорошо отполированных и центрированных дисков — до $\mathrm{Re} \sim 10^5$. С другой стороны, при малых числах оборотов ($\mathrm{Re} \approx 10$) толщина гидродинамического слоя δ_0 становится сравнимой с радиусом диска.

В работе Риддифорда и Грегори [36] проведено вычисление интеграла (11,27) с учетом старших членов разложения в формуле для v_y. Воспользовавшись рядом для функции $H(\xi)$, можно вычислить значение v_y, содержащее любое число членов разложения по ξ.

Подставляя в (11,27) выражение v_y, с учетом старших членов разложения в функции $H(\xi)$ находим с точностью до членов третьего порядка:

$$J_1 \approx 1{,}61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \left[1 + 0{,}35 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{0{,}36}\right]. \qquad (11{,}36)$$

Значение интеграла J_1 оказывается несколько большим, чем в нулевом приближении. Соответственно значение потока I оказывается несколько меньшим. Величина поправки к потоку (11,32) составляет 3—5%. Как будет указано в гл. VI, опытные значения лежат ближе к (11,33), чем к (11,32). Это означает, что имеются другие поправки, имеющие те же величины, но другой знак. Одной из них является поправка на краевой эффект. Максимальное значение этой поправки получается, очевидно, в случае неподвижной среды. Поток жидкости всегда относит вещество от краев диска. Если диск снабжен внешней обоймой, то поток на диск дается формулой [35]:

$$I' = 4RDc_0 \text{ и } \frac{I'}{I} = \frac{4}{\pi}\frac{\delta}{R} = 1{,}99 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega R^2}}.$$

Другими поправками, также увеличивающими поток на диск, по сравнению с (11,32), являются поправки, связанные с естественной конвекцией (см. § 23) и турбулизацией потока (см. гл. III). Первая из них становится существенной при малых числах Рейнольдса, вторая, напротив, — при больших числах Рейнольдса. Как видно из сравнения теории с наиболее точными, специально поставленными в лаборатории А. Н. Фрумкина измерениями, на практике перечисленные поправки в значительной мере компенсируют поправку к потоку (11,32), даваемую формулой (11,36).

Если на поверхности диска образуется осадок, то он будет расти преимущественно у края и погрешность формулы (11,32) будет возрастать.

§ 12. Смешанная кинетика на поверхности вращающегося диска. Метод равнодоступной поверхности

Рассмотрим теперь случай смешанной кинетики, когда на поверхности диска выполняется граничное условие (9,6):

$$D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = kc_1^m, \qquad (12{,}1)$$

где c_1 — концентрация у поверхности диска, подлежащая определению.

Из общего решения (11,26) следует, что

$$a_2 = c_1. \qquad (12{,}2)$$

Подстановка (12,2) в (12,1) дает:

$$Da_1 = ka_2^m. \qquad (12{,}3)$$

Условие (11,21) при этом имеет вид

$$c_0 = a_1 \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y(z)\,dz\right\} dt + a_2. \qquad (12,4)$$

Интеграл, входящий в это выражение, был вычислен выше. Обозначая его через δ, находим:

$$c_0 = a_2 + a_1\delta,$$

откуда

$$a_1 = \frac{c_0 - a_2}{\delta} = \frac{c_0 - c_1}{\delta}.$$

Тогда из (12,3) получаем алгебраическое уравнение для граничной концентрации $c_1 = c_1(D, \delta, k, c_0)$

$$c_1^m + \frac{D}{k\delta} c_1 - \frac{Dc_0}{k\delta} = 0. \qquad (12,5)$$

Поток вещества на единицу поверхности диска (равный скорости реакции на поверхности) имеет вид:

$$j = Da_1 = D\frac{c_0 - c_1}{\delta}. \qquad (12,6)$$

Решая алгебраическое уравнение (12,5), находим поток на диск в случае реакции, идущей в смешанной области, по формуле (12,6).

В граничное условие (12,1) входят две величины, характеризующие реакцию: показатель степени m и коэффициент пропорциональности k. Естественно, они войдут и в теоретическое выражение скорости реакции.

Вращающийся диск как поверхность реакции обладает важной особенностью, отличающей его от других поверхностей реакции в движущейся жидкости. Именно, толщина гидродинамического пограничного слоя, а вместе с ней и толщина диффузионного пограничного слоя в данном случае будет иметь постоянное значение по всей поверхности диска. Это означает, что условия транспорта вещества к любой точке поверхности диска, независимо от расстояния ее до оси вращения, совершенно одинаковы. Такие поверхности реакции, следуя терминологии, предложенной Д. А. Франк-Каменецким, можно назвать равнодоступными (в диффузионном отношении).

В случае равнодоступной поверхности концентрация вещества у поверхности c_1 и скорость реакции $q = kc_1^m$ постоянны по всей поверхности. Уравнение (12,5) устанавливает однозначную связь между c_1 и c_0, если условия размешивания, определяющие значение δ, заданы. Существенно при этом, что значение δ не зависит от характера кинетики химического превращения и координаты на поверхности.

Решение уравнения (12,5) удобно проводить в безразмерном виде, используя графический метод. Именно, вводя безразмерную

концентрацию $\xi = \frac{c_1}{c_0}$ и безразмерный параметр $\alpha = \frac{\delta k}{D c_0^{1-m}} = \frac{1}{\mu}$ можно переписать (12,5) в виде

$$\xi^m = \frac{1-\xi}{\alpha}. \qquad (12,7)$$

На рис. 14 приведен график, заимствованный из монографии Франк-Каменецкого, при помощи которого можно без труда находить

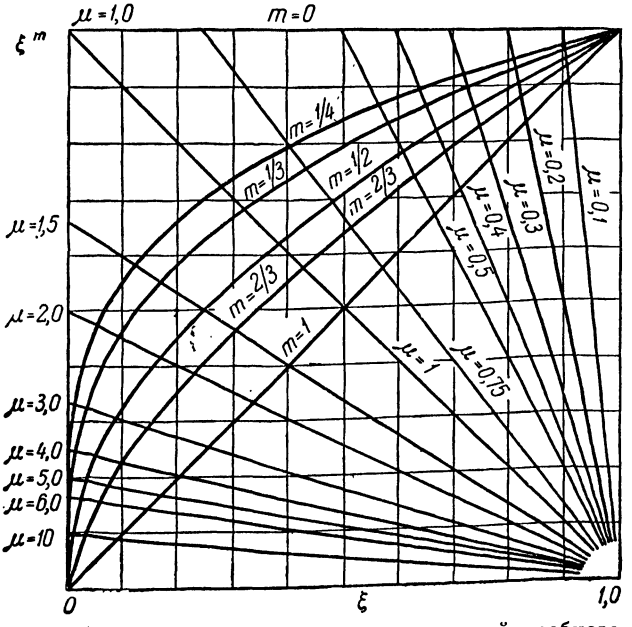


Рис. 14. Диффузионная кинетика реакций дробного порядка.

По оси абсцисс отложена безразмерная концентрация ξ, по оси ординат ξ^m. На каждой кривой надписано соответствующее значение порядка реакции m. Прямые, сходящиеся в точку $\xi=1$, изображают величину $\frac{1-\xi}{\alpha}$. На каждой из них надписано соответствующее значение $\mu=\frac{1}{\alpha}$. Абсцисса точки пересечения кривой ξ^m и прямой дает значение безразмерной концентрации ξ как функции $\frac{1}{\alpha}$ при данном порядке реакции.

решение уравнения (12,7). Прямые, выходящие из точки $\xi = 1$ и имеющие наклон $\frac{1}{\alpha}$, отвечают правой части уравнения (12,7). Кривые, выходящие из точки $\xi = 0$, представляют его левую часть при различных значениях m. Решениям уравнения (12,7) отвечают точки пересечения кривых и прямых. При данном m разные точки пересечения отвечают различным значениям параметра α.

На практике показатель степени в реакции имеет обычно значение $m \leqslant 1$. Поэтому на рис. 14 приведены кривые, отвечающие только значениям m, меньшим единицы.

Особенно простым является случай реакции первого порядка $m = 1$. При этом

$$\xi = \frac{1}{1+\alpha}, \quad \alpha = \frac{\delta k}{D},$$

или

$$c_1 = \frac{Dc_0}{k\delta + D}$$

и

$$j = \frac{D(c_0 - c_1)}{\delta} = \frac{kc_0}{1 + \frac{\delta}{Dc_0} \cdot kc_0} = \frac{Dc_0}{\left[1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}} + \frac{D}{k}\right]} = \frac{j_k}{\left(1 + \frac{j_k}{j_d}\right)}, \tag{12,8}$$

где $j_k = kc_0$ — предельное значение скорости реакции (при $c_1 = c_0$), а j_d — предельный поток диффузии.

Формула (12,8) имеет такой вид, как будто бы диффундирующее вещество должно было пройти диффузионный путь

$$\delta_1 = \delta + \frac{D}{k}.$$

Отношение $\frac{D}{k}$ играет роль дополнительной диффузионной длины.

На рис. 15 (кривая *1*) изображена зависимость потока частиц на диск от угловой скорости ω по формуле (12,8). При малых значениях ω быстрота процесса определяется диффузией, при больших ω происходит плавный переход в кинетическую область. По мере уменьшения показателя m кривые $j(\omega)$ изменяются. Переход из диффузионной в кинетическую область происходит все более и более резко. В пределе $m \leqslant \frac{1}{2}$ получается кривая 2. Опытные данные, изображенные на рис. 15, будут обсуждаться в § 56.

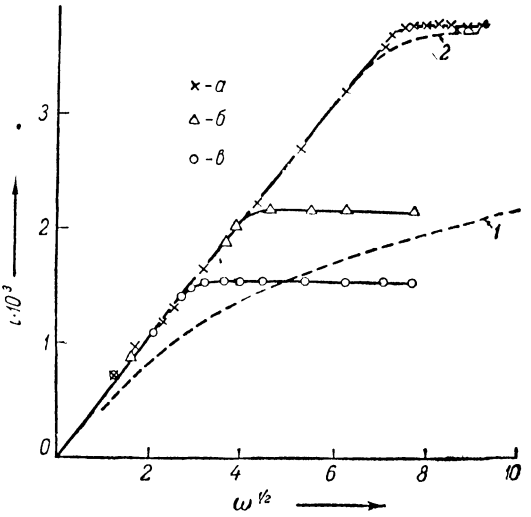


Рис. 15. Зависимость j от корня квадратного из числа оборотов электрода при $\eta = 0{,}045$ *в*. *а* — 1н. H_2SO_4, *б* — 1н. HCl, *в* — 1н. HBr; кривая *1* вычислена по уравнению (12,8); кривая *2* отвечает случаю $m \leqslant \frac{1}{2}$.

Следует еще заметить, что изложенная выше методика решения может быть без труда перенесена на случай реакций, закон которых не аппроксимирован степенной функцией.

При исследовании механизма реакции наибольший интерес представляет определение ее порядка (т. е. значения m) и энергии активации реакции U. Значения m и U могут быть определены из комбинации теоретического выражения (12,6) и экспериментального определения величины j.

Именно, для определения величин m и k необходимо измерить два значения j, при разных значениях скорости размешивания или концентрации c_0. Переписав выражение (12,6) в виде

$$c_1 = c_0 - \frac{j\delta}{D}$$

и замечая, что

$$q = kc_1^m = k\left(c_0 - j\,\frac{\delta}{D}\right)^m = j,$$

находим:

$$\left(1 - j\frac{\delta}{c_0 D}\right)^m = \frac{j}{kc_0^m} \tag{12,9}$$

и

$$k = \frac{j}{\left(c_0 - j\,\frac{\delta}{D}\right)^m}. \tag{12,10}$$

Зная j для двух различных скоростей течения жидкости (разных δ), можно из уравнения (12,9) определить m

$$m \ln \frac{\left(1 - \frac{j_1\delta_1}{c_0 D}\right)}{\left(1 - \frac{j_2\delta_2}{c_0 D}\right)} = \ln \frac{j_1}{j_2}.$$

Зная значения m, можно при помощи выражения (12,10) найти k.

Зная k, казалось бы, можно легко определить энергию активации U, пользуясь формулой (9,4). В действительности, однако, это не так. При изменении температуры изменяется не только величина k, но также и значение толщины диффузионного слоя δ и коэффициента диффузии D.

Проще всего проследить влияние температурной зависимости этих величин на примере реакции первого порядка, записав (12,8) в виде

$$\frac{1}{k} = \frac{c_0}{j} - \frac{\delta}{D} = \frac{c_0}{j} - \text{const}\,\frac{\nu^{1/6}}{D^{2/3}}.$$

Вводя энергии активации для вязкости и диффузии, можно найти:

$$e^{\frac{U}{kT}} = \frac{k_0 c_0}{j} - \text{const}\, e^{\frac{2U_D}{3kT} + \frac{U_\nu}{6kT}}. \tag{12,11}$$

Величина $\frac{4U_D+U_r}{6}$ составляет обычно 2—3 тысячи калорий. Если считать, что энергия активации реакции выражается значительно большими цифрами, порядка нескольких десятков тысяч калорий, то можно считать:

$$e^{\frac{U}{kT}} \approx \frac{k_0 c_0}{j} = \text{const}.$$

Измерение зависимости j от T позволяет найти U непосредственно. Однако, как ясно из предыдущего, точность такого определения не очень велика. Более того, U можно найти, пользуясь формулой (12,11).

Для реакций дробного порядка вычисления имеют более громоздкий характер.

Остановимся еще на вопросе о применимости метода равнодоступной поверхности.

Как ясно из общих соображений, развитых в § 10, толщина диффузионного пограничного слоя изменяется от точки к точке на поверхности реакции. Поэтому, как правило, различные точки поверхности не эквивалентны в диффузионном отношении, так что основное предположение метода равнодоступной поверхности не выполнено.

В § 17 будет показано, что неэквивалентность разных точек поверхности существенно сказывается на величине потока, и расчеты, основанные на методе равнодоступной поверхности, давали бы результаты, существенно отличающиеся от правильных. Таким образом, метод равнодоступной поверхности применим только в исключительных случаях.

Вместе с тем из сказанного ясно, что исследования механизма реакций, идущих в промежуточной области, чрезвычайно целесообразно проводить в строго определенных условиях размешивания на поверхности вращающегося диска. Это ясно видно, например, в том случае, когда показатель реакции m мал. Если реакция происходит на поверхности диска, то кривая $j(\omega)$ имеет вид кривой с характерным резким изломом. Если же реакция осуществляется на неравнодоступной поверхности, например на поверхности пластинки и т. п., то, поскольку толщина диффузионного пограничного слоя различна на разных участках поверхности, наблюдающаяся суммарная скорость процесса будет выражаться кривой, на которой излом окажется смазанным и которая по своему виду будет приближаться к кривой I на рис. 15.

В результате анализа кривой, полученной на неравнодоступной поверхности, может быть сделано неверное заключение о порядке реакции.

Д. А. Франк-Каменецкий в цитированной выше монографии подробно разбирает метод равнодоступной поверхности, считая его

универсальным, хотя и приближенным методом решения задач в области диффузионной кинетики.

Вычисления, проведенные в последующих параграфах этой книги, показывают, что в действительности случай равнодоступной поверхности, реализующийся для диска, имеет исключительный характер. Погрешность, возникающая при рассмотрении неравнодоступной поверхности как равнодоступной, может быть очень велика, поскольку значение толщины диффузионного слоя может изменяться вдоль поверхности реакции в десятки и сотни раз.

В настоящее время вращающийся диск, как рациональный прибор для изучения кинетики электрохимических превращений, приобретает все более широкое распространение (см. § 56—59).

В заключение подчеркнем, что предыдущее рассмотрение относится к ламинарному течению жидкости около вращающегося диска. Измерения показывают, что ламинарный режим обтекания диска соблюдается до чисел Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{\omega R^2}{\nu}$ порядка 10^4—10^5.

§ 13. Сведение уравнения конвективной диффузии к уравнению типа уравнения теплопроводности

Диффузия к вращающемуся диску представляет тот исключительный случай, когда уравнения конвективной диффузии допускают точное решение. В других случаях приходится прибегать к нахождению приближенных решений уравнения пограничного слоя. При этом целесообразно применение разработанного нами общего приема, позволяющего свести последнее к типу уравнения теплопроводности.

Методы интегрирования последнего, как известно, детально разработаны.

Мы будем считать, что поверхность реакции имеет малую кривизну, точнее, что радиус кривизны поверхности велик по сравнению с толщиной диффузионного пограничного слоя. На практике это условие можно считать всегда выполненным, поскольку толщина диффузионного слоя весьма мала. Тогда уравнение стационарной конвективной диффузии в пограничном диффузионном слое можно написать в виде (10.7)

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \qquad (13,1)$$

где v_x и v_y — известные функции координат, удовлетворяющие уравнению непрерывности (1,1)

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \qquad (13,2)$$

Последнее уравнение позволяет написать для v_x и v_y выражения

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \qquad (13,3)$$

где ψ — функция тока.

Функцию тока мы считаем известной из решения гидродинамической задачи функцией координат.

Выберем ее за новую переменную в уравнении (13,1), совершив в нем замену переменных $(x, y) \to (x, \psi)$. Имеем, очевидно,

$$\left(\frac{\partial c(x, y)}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi + \frac{\partial c}{\partial \psi}\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi - v_y \frac{\partial c}{\partial \psi}, \tag{13,4}$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial \psi}\frac{\partial \psi}{\partial y} = v_x \frac{\partial c}{\partial \psi}, \tag{13,5}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \psi}\left(v_x \frac{\partial c}{\partial \psi}\right) = v_x \frac{\partial}{\partial \psi}\left(v_x \frac{\partial c}{\partial \psi}\right). \tag{13,6}$$

Подставляя выражения (13,4) — (13,6) в уравнение (13,1), имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi = D \frac{\partial}{\partial \psi}\left[v_x \frac{\partial c}{\partial \psi}\right]. \tag{13,7}$$

В уравнении (13,7) концентрация и тангенциальный компонент скорости представлены в виде функции координаты x, отсчитываемой вдоль обтекаемой поверхности, и функции тока ψ. Последняя вводится при помощи дифференциальных соотношений (13,3) и поэтому определена с точностью до произвольной постоянной. Мы выберем последнюю так, чтобы на поверхности тела $y = 0$ было $\psi = 0$. Тогда граничными условиями для уравнения (13,7) служат

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad \psi \to \infty \qquad (y \to \infty), \tag{13,8}$$

$$c = 0 \quad \text{при} \quad \psi \to 0 \quad \text{(на поверхности тела)}. \tag{13,9}$$

Этих двух очевидных условий недостаточно, однако, для получения полного решения уравнения (13,7). Действительно, оно содержит вторые производные от $c(x, \psi)$ по переменной ψ и первую по переменной x.

Для формулировки краевой задачи, помимо условий (13,8) и (13,9), должно быть задано еще одно условие. В качестве последнего можно написать требование, чтобы в точке набегания потока на тело, точке $(x = 0, y = 0)$, выражение для концентрации не имело особенностей, т. е. не обращалось в бесконечность и представляло однозначную функцию координат. Таким образом, недостававшее условие гласит:

Концентрация $c(x, \psi)$ не имеет особенности в точке набегания потока на тело.

Уравнение (13,7) представляет уравнение типа теплопроводности, но с коэффициентом теплопроводности, зависящим от координат и времени

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\varkappa(x, t)\frac{\partial T}{\partial x}\right]. \tag{13,10}$$

Интегрирование его существенно проще, чем интегрирование уравнения (13,1).

Дальнейшее упрощение уравнения (13,7) возникает при учете того обстоятельства, что нас интересует его решение только вблизи поверхности $y=0$, т. е. при малых значениях ψ. Это позволяет разлагать $v_x(\psi, x)$ в ряд по степеням ψ и ограничиваться первыми членами разложения.

§ 14. Диффузия к падающей твердой частице

В качестве первого примера использования метода интегрирования уравнения конвективной диффузии, развитого в предыдущем параграфе, рассмотрим диффузию к твердой частице, падающей в растворе. Мы будем предполагать частицу настолько малой, что соответствующее число Рейнольдса $\mathrm{Re}=\frac{Ua}{\nu}$ (где U — скорость падения и a — размер частицы) мало по сравнению с единицей.

При этом режим движения жидкости вокруг частицы будет вязким. Для сферической частицы задача о распределении скоростей вблизи падающей частицы была решена Стоксом и хорошо известна под названием задачи Стокса.

Полное решение этой задачи, в частности определение скорости как функции тока, приведено, например, в книге Кочина и др. [18]. Мы же ограничимся здесь лишь указанием на то, что скорость жидкости, обтекающей частицу, будет плавно уменьшаться с расстоянием от поверхности частицы и никакого гидродинамического пограничного слоя вблизи ее поверхности существовать не будет.

Несмотря на это, вблизи поверхности частицы в жидкости возникает диффузионный пограничный слой. Действительно, как мы указывали выше, число Пекле $\mathrm{Pe}=\frac{Ua}{D}=\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}$ в жидкости будет в 10^3 раз больше числа Рейнольдса. Если учесть, что формулой Стокса можно пользоваться вплоть до чисел Рейнольдса $\mathrm{Re}\approx\frac{1}{2}$, ясно, что условия $\mathrm{Pe}\gg 1$ и $\mathrm{Re}\ll 1$ будут одновременно выполнены в довольно широком интервале размеров частиц.

При $\mathrm{Pe}\gg 1$ изменение концентрации будет происходить в тонком пограничном слое, несмотря на то, что скорости течения жидкости изменяются здесь плавно.

Уравнение конвективной диффузии в пограничном слое в сферических координатах r и θ (от азимута φ концентрация, очевидно, зависеть не может) имеет вид

$$v_r\frac{\partial c}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\cdot\frac{\partial c}{\partial \theta}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right). \qquad (14,1)$$

При этом мы опустили в правой части угловую часть лапласиана $\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial c}{\partial\theta}\right)$, поскольку производные вдоль поверхности шара малы по сравнению с производными по радиусу-вектору. Мы убе-

дится в дальнейшем, что резкое изменение концентрации происходит в слое, толщина которого мала по сравнению с размерами частицы. В этом случае диффузионный слой является почти плоским. Это означает, что нас будут интересовать решения уравнения конвективной диффузии при значениях r, близких к радиусу частицы a.

На малых расстояниях от поверхности сферы функция тока имеет вид

$$\psi = -\frac{U}{2}\sin^2\theta\left(r^2 - \frac{3}{2}ar + \frac{1}{2}\frac{a^3}{r}\right) \approx -\frac{3}{4}Uy^2\sin^2\theta, \qquad (14,2)$$

где U — скорость падения частицы.

Соответственно тангенциальная слагающая скорости

$$v_\theta = -\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial y} \approx -\frac{1}{a\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial y} = \frac{3}{2}U\frac{y}{a}\sin\theta. \qquad (14,3)$$

Учитывая, что при малых значениях y ($y \ll a$)

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \gg \frac{2}{a}\frac{\partial c}{\partial y},$$

при помощи выражения (14,3) уравнение конвективной диффузии в переменных (ψ, θ) можно переписать в виде

$$\frac{1}{a}\frac{\partial c}{\partial\theta} = Da\sin\theta\frac{\partial}{\partial\psi}\left[(a\sin\theta v_\theta)\frac{\partial c}{\partial\psi}\right]. \qquad (14,4)$$

Подставляя выражение v_θ через ψ, находим:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial\theta}\right)_\psi = Da^2\sin^2\theta\sqrt{3U}\frac{\partial}{\partial\psi}\left(\sqrt{\psi}\frac{\partial c}{\partial\psi}\right). \qquad (14,5)$$

Граничными условиями для уравнения (14,5) служат:

$c = 0$ при $\psi = 0$ (на поверхности частицы), (14,6)

$c = c_0$ при $\psi \to \infty$ (вдали от поверхности частицы), (14,7)

$c = c_0$ при $\theta = 0$, $\psi = 0$. (14,8)

Последнее условие имеет весьма простой смысл. Точка $\theta = 0$, $\psi = 0$ представляет не что иное, как точку набегания потока жидкости на сферу. Совершенно очевидно, что в этой точке набегающий поток не обеднен еще диффузией и его концентрация совпадает с концентрацией в объеме раствора.

Для интегрирования (14,5) прежде всего введем новую переменную

$$t = Da^2\sqrt{3U}\int\sin^2\theta\,d\theta = \frac{Da^2\sqrt{3U}}{2}\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right) + C_1. \qquad (14,9)$$

Тогда получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\psi}\left(\sqrt{\psi}\frac{\partial c}{\partial\psi}\right). \qquad (14,10)$$

При решении уравнений в частных производных типа (14,10), которые встречаются ниже, мы будем пользоваться методом подобия,

который сравнительно редко излагается в математических руководствах [1]). Ввиду этого мы кратко изложим идею этого метода.

Уравнение (14,10) остается неизменным при преобразовании переменных

$$\begin{aligned} \psi &\to \lambda\psi', \\ t &\to \mu t', \end{aligned} \tag{14,11}$$

если произвольные масштабы изменения координат связаны между собой соотношением

$$\mu = \lambda^{3/2}.$$

При преобразовании переменных (14,11) граничные условия (14,6)—(14,8) остаются неизменными. Поэтому решение краевой задачи остается неизменным при преобразовании (14,11), т. е. имеет место равенство

$$c(\psi, t) = c\left(\lambda\psi, \lambda^{3/2}t\right).$$

Ввиду этого можно пытаться искать решение $c(\psi, t)$, зависящее от такой комбинации переменных ψ, t, которая оставалась бы неизменной при преобразовании (14,11).

Такой комбинацией служит:

$$\eta = \frac{\psi}{t^{2/3}}.$$

Имеем, очевидно,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2\psi}{3t^{5/3}}\frac{dc(\eta)}{d\eta},$$

$$\frac{\partial c}{\partial \psi} = \frac{1}{t^{2/3}}\frac{dc(\eta)}{d\eta},$$

$$\frac{\partial}{\partial \psi}\left(\sqrt{\psi}\,\frac{\partial c}{\partial \psi}\right) = \frac{1}{t}\frac{d}{d\eta}\left(\sqrt{\eta}\,\frac{dc(\eta)}{d\eta}\right).$$

Подставляя это в (14,10), находим для c уравнение в полных производных

$$-\frac{2}{3}\eta\frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(\sqrt{\eta}\,\frac{dc}{d\eta}\right).$$

Вводя для удобства интегрирования переменную

$$z = \sqrt{\eta},$$

получаем окончательно:

$$\frac{d^2c}{dz^2} + \frac{4}{3}z^2\frac{dc}{dz} = 0. \tag{14,12}$$

---

[1]) Исключение представляет известный учебник А. Н. Тихонова и А. А. Самарского, Уравнения математической физики, Гостехиздат, 1951, см. стр. 252.

Интегрирование (14,12) совершается непосредственно. Имеем, очевидно,

$$c(z) = C_2 \int_0^z \exp\left\{-\frac{4}{9} z^3\right\} dz + C_3, \tag{14,13}$$

где

$$z = \sqrt{\frac{3U}{4}} \frac{y \sin\theta}{\left[Da^2 \sqrt{\frac{3U}{4}} \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right) + C_1\right]^{1/3}}. \tag{14,14}$$

Постоянные C_1, C_2 и C_3 можно определить из граничных условий (14,6)—(14,8).

Условие (14,6) дает $C_3 = 0$. Из условия (14,7) вытекает:

$$C_2 = \frac{c_0}{\int_0^\infty \exp\left\{-\frac{4}{9} z^3\right\} dz}.$$

Последний интеграл выражается через гамма-функции. Он равен

$$\int_0^\infty e^{-\frac{4z^3}{9}} dz = \left(\frac{9}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 1{,}15.$$

Наконец, вблизи точки набегания потока на частицу $\theta = 0$ концентрация c должна быть однозначной положительной функцией угла θ. При малых значениях θ для z имеем:

$$z \approx \sqrt{\frac{3U}{4}} \frac{y\theta}{\left[C_1 + \frac{2\theta^3}{3} \cdot \frac{Da^2}{2} \sqrt{3U}\right]^{1/3}}.$$

Для того чтобы z было существенно положительной величиной при малых θ, нужно положить $C_1 = 0$.

Поэтому имеем окончательно:

$$z = \sqrt[3]{\frac{3U}{4Da^2}} \frac{y \sin\theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}},$$

$$c = \frac{c_0}{1{,}15} \int_0^z \exp\left\{-\frac{4}{9} z^3\right\} dz. \tag{14,15}$$

Диффузионный поток на поверхности частицы

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{Dc_0}{1{,}15} \sqrt[3]{\frac{3U}{4Da^2}} \frac{\sin\theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}. \tag{14,16}$$

Поток на поверхность частицы оказывается пропорциональным концентрации диффундирующего вещества c_0, скорости частицы U в степени $1/3$, $D^{2/3}$ и $a^{-2/3}$, а также функции угла θ. Последняя равна $\sqrt[3]{\frac{2}{\pi}}$ в точке $\theta = \frac{\pi}{2}$ и нулю в точке $\theta = \pi$. В точке $\theta = 0$ в формуле (14,16) получается неопределенность. Раскрывая последнюю, находим, что функция угла в точке $\theta = 0$ равна 1.

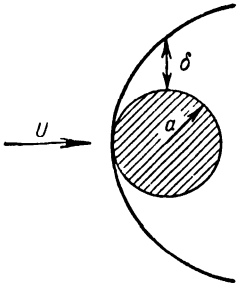


Рис. 16. Диффузионный пограничный слой на поверхности частицы.

Таким образом, поток вещества имеет наибольшее значение в точке набегания $\theta = 0$, убывает с ростом θ и обращается в нуль на корме частицы (рис. 16). Соответствующая эффективная толщина диффузионного слоя имеет вид

$$\delta = \frac{1{,}15\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}{\sin\theta} \sqrt[3]{\frac{4Da^2}{3U}}. \quad (14{,}17)$$

Она растет с углом θ, обращаясь в бесконечность в точке $\theta = \pi$. Само собой разумеется, что в действительности в точке $\theta = \pi$ δ не обращается в бесконечность, а j — в нуль. Заметим, что если бы мы не положили постоянную C_1 в формуле (14,14) равной нулю, значение δ в точке набегания $\theta = 0$ оказалось бы бесконечно большим, а поток j оказался бы равным нулю, что явно абсурдно.

В ходе вычислений мы предполагали, что толщина диффузионного слоя δ весьма мала по сравнению с радиусом частицы. Из формулы (14,17) следует, что при некотором значении θ, сравнительно близком к π, толщина диффузионного слоя достигает значения, сравнимого с радиусом частицы a. В этой области углов изложенная выше теория неприменима. Ясно, однако, что область углов $\theta \sim \pi$ не вносит заметной доли в полный поток I вещества на частицу; он равен

$$I = \int j\, ds = 2\pi a^2 \int_0^\pi j \sin\theta\, d\theta =$$

$$= \frac{Dc_0 a^{1/3}}{1{,}15} \sqrt[3]{\frac{3U}{4D}} \cdot 2\pi \int_0^\pi \frac{\sin^2\theta\, d\theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}. \quad (14{,}18)$$

Вычисление последнего интеграла дает:

$$I = 7{,}98 c_0 D^{2/3} U^{1/3} a^{4/3}. \quad (14{,}19)$$

Полный поток вещества на твердую частицу, движущуюся в растворе с малыми скоростями, оказывается пропорциональным c_0, $U^{1/3}$ и $a^{4/3}$.

Интересно отметить, что диффузионный поток на частицу не прямо пропорционален D, как это имеет место в неподвижной среде, а содержит D в более низкой степени. Это обстоятельство не является особенностью рассмотренной только что частной задачи, а имеет общий характер. В неподвижной среде изменение концентрации происходит в области порядка размеров тела. При конвективной диффузии вещество подносится движущейся жидкостью ближе к поверхности тела, и это частично компенсирует малое значение D. Аналогичный расчет может быть проведен для диффузии к частице палочкообразной формы (см. § 43).

Несколько позднее, но независимо от автора этой книги, вопрос о диффузии к поверхности сферы был рассмотрен Г. А. Аксельрудом [19], который пользовался приближенным методом интегрального баланса вещества в пограничном слое с последующим представлением концентрации в виде полинома. Его результаты в общем хорошо согласуются с нашими. Для полного потока на сферу получается выражение, отличающееся от (14,19) числовым множителем 8,2 вместо 7,98. Нужно, однако, отметить, что это согласие до известной степени является случайным, и на его разборе можно ясно увидеть недостатки метода полиномов. Последний заключается в том, что распределение концентрации записывают в виде полинома по степеням $\frac{y}{\delta_A}$ и подбором определяют коэффициенты так, чтобы удовлетворить граничным условиям:

$$c = c_0\left[\frac{2y}{\delta_A} - 2\left(\frac{y}{\delta_A}\right)^3 + \left(\frac{y}{\delta_A}\right)^4\right], \qquad (14,20)$$

где δ_A представляет толщину диффузионного слоя. При $y = \delta_A$ $c = c_0$.

Для толщины δ_A Аксельруд получает выражение почти вдвое большее, чем наше значение δ. Однако благодаря подбору коэффициента в полиноме (14,20) поток на поверхность равен

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = D \cdot \frac{2c_0}{\delta_A}.$$

Для j Аксельруд получает значение, совпадающее с точностью до нескольких процентов с (14,16).

Смысл полученных противоречий заключается в том, что приближение полиномами дает существенную погрешность в распределении концентраций, но сравнительно правильно передает наклон кривой $\frac{\partial c}{\partial y}$ при малых значениях y.

Если размер частицы настолько мал, что число Пекле становится меньше единицы, то конвективная диффузия уже не играет заметной роли в переносе вещества. В этом случае можно опустить конвективный член в уравнении (8,8) и оно приобретает вид

$$D\Delta c = 0.$$

Решение уравнения диффузии к сфере, могущее, очевидно, зависеть только от радиальной координаты r и удовлетворяющее граничным условиям $c=0$ на поверхности частицы и $c=c_0$ вдали от нее, имеет вид

$$c=c_0\left(1-\frac{a}{r}\right).$$

Диффузионный поток на поверхность сферы

$$j=D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a}=\frac{Dc_0}{a}. \qquad (14,21)$$

Поток на поверхность частицы равен соответственно

$$I=4\pi Da\,c_0. \qquad (14,22)$$

При числах Pe, меньших единицы, можно написать интерполяционную формулу

$$I=4\pi Dc_0 a\left(1+0{,}64\,\mathrm{Pe}^{1/3}\right), \qquad (14,23)$$

которая переходит в (14,21) при $\mathrm{Pe}\to 0$ и в (14,19) при $\mathrm{Pe}\gg 1$.

§ 15. Диффузионный поток на поверхность обтекаемой пластинки

Рассмотрим теперь случай, когда поверхностью реакции служит гладкая пластинка, обтекаемая потоком жидкости [17].

Здесь мы будем рассматривать случай ламинарного течения в пограничном слое. Предположим, что скорость течения жидкости вдали от пластинки равна U и пусть h — длина, b — ширина пластинки.

Мы будем предполагать, что ширина и длина пластинки весьма велики по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя. Тогда пластинку можно считать полубесконечной, т. е. занимающей правую полуплоскость $y=0$ $(x\geqslant 0)$, где x — расстояние, отсчитываемое от переднего края пластинки, и y — расстояние по нормали. Обтекание полубесконечной пластинки кратко уже было рассмотрено в § 3.

Считая распределение скоростей известным, перейдем к рассмотрению диффузионной задачи.

Распределение концентрации вещества в растворе будет зависеть от координат x и y, но может считаться не зависящим от координаты z, отсчитываемой поперек пластинки.

Уравнение конвективной диффузии в ламинарном пограничном слое на поверхности пластинки имеет вид

$$v_x\frac{\partial c}{\partial x}+v_y\frac{\partial c}{\partial y}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \qquad (15,1)$$

В правой части этого уравнения опущен член $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, как малый по сравнению с $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ [ср. (10,6)].

Компоненты скорости v_x и v_y определяются разложениями (3,39) и (3,40).

Заметим, что оба члена в левой части уравнения (15,1) имеют один и тот же порядок величины (как это показано также в § 10). Хотя компонент скорости v_y мал по сравнению с v_x, производная $\frac{\partial c}{\partial y}$ значительно превышает производную $\frac{\partial c}{\partial x}$. В работе Эйкена [13] изучалась конвективная диффузия к поверхности пластинки и было введено уравнение (15,1). Однако в нем без достаточных оснований был опущен член $v_y \frac{\partial c}{\partial y}$, что и привело автора к ошибочным выводам.

В этом параграфе мы ограничимся вычислением предельного диффузионного потока, так что будем считать скорость реакции бесконечно большой по сравнению со скоростью диффузии. Поэтому граничные условия в данном случае будут:

$$c = c_0 \qquad \text{при } y \to \infty,$$
$$c = 0 \qquad \text{при } y = 0. \tag{15,2}$$

Для решения уравнения (15,1) воспользуемся общим методом, развитым в § 13.

Подставляя вместо v_x и v_y их выражения (3,39) и (3,40), через функцию тока ψ (3,26) находим вместо (15,1)

$$x^{1/4} \frac{\partial c}{\partial x} = \beta \frac{\partial}{\partial \psi}\left(\sqrt{\psi}\, \frac{\partial c}{\partial \psi}\right), \tag{15,3}$$

где

$$\beta = \frac{D\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} U^{1/4}}{\nu^{1/4}}. \tag{15,4}$$

Используя изложенный выше метод автомодельных решений, будем искать решение, вводя новую переменную

$$\eta = \frac{\psi^{1/2}}{\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} (\nu U)^{1/4} x^{1/4}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{U y^2}{\nu x}}. \tag{15,5}$$

Имеем, очевидно,

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} = -\frac{\psi^{1/2}}{4x^{1/4}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} (\nu U)^{1/4}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta},$$

$$\frac{\partial c}{\partial \psi} = \frac{\partial c}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial \psi} = \frac{1}{2}\frac{1}{x^{1/4}\psi^{1/2}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} (\nu U)^{1/4}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta}.$$

Производя несложные преобразования, находим:

$$\frac{d^2c}{d\eta^2}+\left(\frac{a}{2}\right)^{2/3}\frac{(\nu U)^{2/3}}{\beta}\cdot\frac{dc}{d\eta}\cdot\eta^2=0. \qquad (15,6)$$

Подставляя значение β, находим окончательно:

$$\frac{d^2c}{d\eta^2}+\frac{a}{2}\cdot\frac{\nu}{D}\eta^2\frac{dc}{d\eta}=0. \qquad (15,7)$$

Интегрирование выражения (15,7) дает:

$$c=C_1\int_0^{\eta}\exp\left\{-\frac{a}{2}\frac{\nu}{D}\frac{z^3}{3}\right\}dz+C_2.$$

Граничные условия (15,2) позволяют найти постоянные интегрирования C_1 и C_2. Окончательно для распределения концентрации $c(x, y)$, удовлетворяющего уравнению (15,1) при граничных условиях (15,2), находим:

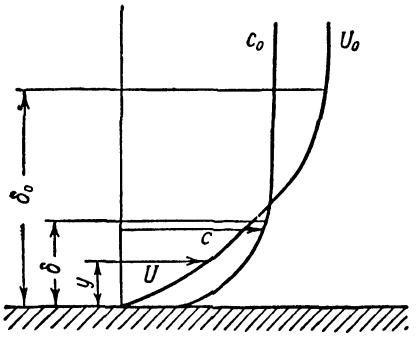


Рис. 17. Распределение концентрации и касательная слагающая скорости у поверхности пластинки.

$$c(x, y)=\frac{c_0\int_0^{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{Uy^3}{\nu x}}}\exp\{-0,22\,\mathrm{Pr}\,z^3\}\,dz}{\int_0^{\infty}\exp\{-0,22\,\mathrm{Pr}\,z^3\}\,dz}. \qquad (15,8)$$

Интеграл в знаменателе выражается через гамма-функцию; он равен

$$\int_0^{\infty}\exp\{-0,22\,\mathrm{Pr}\,z^3\}\,dz=\frac{\int_0^{\infty}e^{-t^3}\,dt}{(0,22\,\mathrm{Pr})^{1/3}}=\frac{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{(0,22\,\mathrm{Pr})^{1/3}}\approx\frac{0,89}{(0,22\,\mathrm{Pr})^{1/3}}.$$

Поэтому окончательно

$$c(x, y)=\frac{(0,22\,\mathrm{Pr})^{1/3}c_0}{0,89}\int_0^{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{Uy^3}{\nu x}}}\exp\{-0,22\,\mathrm{Pr}\,z^3\}\,dz. \qquad (15,9)$$

Графическое вычисление интеграла приводит к зависимости c от $\frac{y}{\sqrt{x}}$, схематически представленной на рис. 17.

Из рис. 17 ясно, что при данном значении x концентрация быстро возрастает с ростом y и достигает значения, практически совпадающего с концентрацией в толще раствора c_0 на расстоянии δ от пластинки, где

$$\delta \approx 3\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu x}{U}}. \qquad (15,10)$$

Расстояние δ представляет толщину диффузионного пограничного слоя на пластинке. Действительно, при помощи распределения концентрации (15,8) можно определить диффузионный поток на пластинку. Он равен

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{Dc_0\,(0{,}22\mathrm{Pr})^{1/3}}{1{,}78}\sqrt{\frac{U}{\nu x}} = 0{,}34\,\frac{Dc_0\sqrt{U}}{\sqrt{\nu x}}\cdot\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}. \qquad (15,11)$$

Толщина диффузионного слоя может быть написана в виде

$$\delta = \frac{Dc_0}{j} \approx 3\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu x}{U}} \approx 0{,}6\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\delta_0 \qquad (15,12)$$

(δ_0 — толщина гидродинамического пограничного слоя).

Толщина диффузионного слоя на поверхности пластинки в отличие от толщины диффузионного слоя на поверхности вращающегося диска оказывается зависящей от расстояния до переднего края пластинки и растущей пропорционально $\sqrt{x}$. Иными словами, различные точки пластинки, обтекаемой потоком жидкости, не равнодоступны в диффузионном отношении (рис. 18).

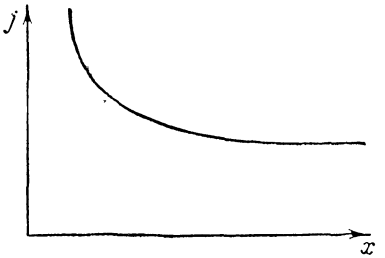


Рис. 18. Диффузионный поток на различных расстояниях от края пластинки.

Тангенциальный перенос вещества движущейся жидкостью весьма существенно увеличивает эффективность диффузионного потока. Диффузионный поток у переднего края пластинки больше, чем у заднего. Разумеется, у самого переднего края, на расстояниях меньших δ, когда гидродинамический пограничный слой еще не сформирован, формула (15,11) неприменима.

Зависимость предельного потока на пластинку от величин D и ν имеет такой же характер, что и в случае диска. Предельный поток на пластинку пропорционален скорости потока U в степени $^1/_2$, а также обратно пропорционален корню квадратному из расстояния до края пластинки.

При рассмотрении диффузии на вращающемся диске мы установили подобие между диффузионным и гидродинамическим пограничными

слоями. Это подобие имеет место и при замене диска пластинкой, для которой справедливо равенство

$$\delta = 3\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu x}{U}} \approx 0{,}6\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\delta_0.$$

Полный диффузионный поток на поверхность пластинки получается интегрированием $I_{\text{пр}}$ по поверхности. Это дает:

$$I_{\text{пр}} = \int j_{\text{пр}}\, dx\, dz = 0{,}68\, Dc_0 b\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{Uh}{\nu}}. \qquad (15{,}13)$$

Заметим, что последнее соотношение с несколько другим числовым коэффициентом было получено Кружилиным [20] в связи с нахождением теплоотдачи от пластинки, обтекаемой ламинарным потоком. Однако в работе Кружилина применялся грубо приближенный метод расчета, в котором распределение скоростей и температур в пограничном слое аппроксимируется полиномами. Поскольку подобная аппроксимация имеет совершенно произвольный характер, она вносит неопределенную ошибку в расчет. Это привело Кружилина к неправильным выводам, будто формула, близкая к выражению (15,13), действительна для всех $\text{Pr} \geqslant 0{,}5$. В действительности она справедлива лишь при $\text{Pr} \gg 1$. Поэтому сходство формул до известной степени случайное.

§ 16. Аналогия между конвективной диффузией и поверхностным трением

В § 10 мы отмечали уже, что распределение скоростей течения жидкости v и концентрации вещества c описываются сходными уравнениями. Согласно сказанному в § 1 уравнения гидродинамики можно трактовать как уравнения сохранения плотности импульса.

Аналогично уравнения конвективной диффузии представляют уравнения сохранения количества вещества, причем поток вещества переносится молекулярной диффузией и конвекцией.

Если написать эти уравнения в виде уравнений пограничных слоев

$$v_x\frac{\partial c}{\partial x} + v_y\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right),$$

$$v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial v_x}{\partial y}\right),$$

то в правой части обоих уравнений будут содержаться производные двух потоков: молекулярного потока диффузии

$$j_{\text{мол}} = D\frac{\partial c}{\partial y}$$

и потока импульса, переносимого молекулярным трением, равного силе поверхностного трения, действующей на 1 $см^2$ поверхности

$$\tau = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y}.$$

В левой части обоих уравнений содержатся выражения, которые представляют дивергенцию конвективного потока $c\mathbf{v}$ и потока импульса $\mathbf{v}(\rho v_x)$, переносимого конвекцией жидкости.

Если бы значения величин $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ и D были близки друг к другу, между полем скоростей и полем концентраций в пограничном слое существовала бы полная аналогия. Нужно при этом иметь в виду, что сказанное относится к пограничному слою, в котором x-компонент скорости велик по сравнению с v_y, так что под полем скоростей понимается поле компонента v_x. Иными словами, в пограничном слое при выполнении равенства $\nu = D$ было бы тождественное распределение величин v_x и c. В действительности, однако, в жидкости $\nu \gg D$, так что полной аналогии между распределением v_x и c не существует. Тем не менее, известное подобие между ними все же имеется. Компонент скорости v_x изменяется от значения, равного нулю на поверхности твердого тела, до скорости U невозмущенного потока при $y \approx \delta_0$, где δ_0 — толщина гидродинамического (прандтлевского) пограничного слоя. Аналогично c изменяется от значения $c = 0$ на поверхности реакции до $c = c_0$ при $y \approx \delta$, где δ — толщина диффузионного пограничного слоя. При этом, как было показано в § 10, обе эффективные толщины пропорциональны друг другу.

Напряжение трения (сила трения, действующая на 1 $см^2$ поверхности твердого тела) выразится величиной порядка

$$\tau \approx \mu \frac{U_0}{\delta_0},$$

а диффузионный поток

$$j_{\text{диффф}} \approx D \frac{c_0}{\delta}.$$

Поскольку δ пропорционально δ_0, всегда

$$j_{\text{диффф}} \approx \tau,$$

или, при переходе к полной площади,

$$I \approx F,$$

где $F = \int \tau \, dS$, интеграл берется по площади поверхности реакции.

В качестве примера аналогии между диффузионным потоком и напряжением трения рассмотрим эти величины в случае обтекаемой пластинки. Вычисление [см. (3,36)] приводит к следующему выражению для полной силы трения (отнесенной к одной стороне пластинки):

$$F = 0{,}664 \rho b \sqrt{\nu U^3 h}.$$

Сравнивая с найденным выше значением $I_{пр}$, имеем:

$$I_{пр} \approx \frac{1}{\rho} \frac{c_0}{U} \left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3} F. \tag{16,1}$$

Вводя вместо силы трения F коэффициент сопротивления K_f, находим:

$$I_{пр} \approx \frac{K_f c_0 U S}{2\mathrm{Pr}^{2/3}}. \tag{16,2}$$

Таким образом, $I_{пр}$ пропорционально коэффициенту сопротивления K_f, потоку вещества, переносимого невозмущенным потоком, $c_0 U$ и поверхности пластинки S. Коэффициентом пропорциональности служит величина $\frac{1}{2\mathrm{Pr}^{2/3}}$.

Совершенно такое же выражение получается и для диффузионного потока на вращающийся диск. Таким образом, если через K_f обозначить сопротивление тела любой формы, то формула (16,2) определяет диффузионный поток на это тело.

При $\mathrm{Pr} = 1$ наступает полное подобие между переносом вещества и импульса и

$$I_{пр} = \frac{K_f}{2} c_0 U S = \frac{F c_0}{\rho U}. \tag{16,3}$$

Следует иметь в виду, что формула (16,3) справедлива лишь для тел обтекаемой формы. Если тело имеет необтекаемую форму и на некотором расстоянии от точки набегания происходит явление отрыва, то формула (16,3) характеризует диффузионный поток только на ту часть поверхности, которая простирается до линии отрыва, т. е. обтекается ламинарным потоком.

§ 17. Решение уравнения конвективной диффузии для пластинки при смешанной кинетике [1])

В случае реакции первого порядка по концентрации, идущей со скоростью, сравнимой со скоростью подачи реагентов к поверхности пластинки, граничным условием при $y = 0$ должно служить условие

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = k c_1. \tag{17,1}$$

Граничное условие на бесконечности остается тем же, что и при чисто диффузионной кинетике, т. е. имеет вид, представленный выражением (9,1),

$$c \to c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{17,2}$$

[1]) Содержание этого и следующего параграфа основано на работе [21].

Для решения задачи необходимо задать дополнительное условие, соответствующее начальному условию в уравнении диффузии. Именно в плоскости $x = 0$, в которой лежит точка набегания потока на пластинку, должно выполняться условие

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad x = 0, \; y = 0. \tag{17,3}$$

Полученное ранее решение (15,8) автоматически удовлетворяло последнему требованию.

Для нахождения распределения концентрации при смешанной кинетике необходимо и достаточно найти решение уравнения (15,1), удовлетворяющее указанным граничным условиям [21]. В этих целях, т. е. для получения решения уравнения (15,1) с новыми граничными условиями, введем переменные

$$\xi = \frac{1}{3} \beta x^{3/4}; \qquad \varphi = \sqrt{\psi}.$$

Тогда уравнение (15,1) примет вид

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}. \tag{17,4}$$

Это выражение является уравнением, сходным с уравнением теплопроводности, с той лишь разницей, что в нем коэффициент диффузии зависит от переменной φ. Выражению (17,4) можно придать более удобный вид, вводя новую переменную

$$z = \frac{2}{3} \varphi^{3/2}.$$

Тогда указанное уравнение (17,4) будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{3z} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \xi}. \tag{17,5}$$

Уравнение (17,5) было подробно исследовано в работе Сэттона [22], в которой рассматривалось несколько более общее уравнение

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1-2p}{z} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \xi}. \tag{17,6}$$

При $p = 1/3$ из (17,6) получается (17,5), при $p = 1/2$—обычное уравнение теплопроводности.

Для интегрирования уравнения (17,6) Сэттоном был развит общий метод, аналогичный теории интегрирования уравнения теплопроводности, предложенной Гурса.

Отсылая за подробностями к оригинальным работам Гурса и Сэттона, ограничимся лишь самым общим описанием этого метода на примере уравнения (17,5).

Представим искомую функцию

$$c(z, \xi) = z^{1/3} S(\xi, z).$$

Тогда $S(\xi, z)$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial^2 S}{\partial z^2} + \frac{1}{z}\frac{\partial S}{\partial z} - \frac{1}{9z^2} S = \frac{\partial S}{\partial \xi}. \tag{17,7}$$

Это уравнение с разделяющимися переменными.

Его решениями служат, например, функции

$$e^{-\frac{\lambda}{4}(\xi-\rho)} J_{1/3}\left(\frac{\lambda}{2}, z\right); \quad e^{-\frac{\lambda}{4}(\xi-\rho)} J_{-1/3}\left(\frac{\lambda}{2}, z\right),$$

где λ и ρ — произвольные постоянные, а $J_{\pm 1/3}$ — функции Бесселя индекса $\pm 1/3$ [1]). На основе этих функций, являющихся решениями уравнения (17,7), можно построить два фундаментальных решения уравнения (17,7).

Для выбора фундаментальных решений удобно воспользоваться свойством инвариантности уравнения (17,7) относительно преобразования

$$\xi' \to -\frac{1}{\xi - \rho}; \quad z' \to \frac{z}{\xi};$$

$$S' \to \frac{1}{\xi - \rho} e^{-\frac{z^2}{4(\xi-\rho)}} S\left(-\frac{1}{\xi-\rho}, \frac{z}{\xi-\rho}\right).$$

Это означает, что если $S(\xi, z)$ является решением уравнения (17,7), то функция $S' = \frac{1}{\xi-\rho} e^{-\frac{z^2}{4(\xi-\rho)}} \cdot S\left(-\frac{1}{\xi-\rho}, \frac{z}{\xi-\rho}\right)$ также является решением этого уравнения.

Выберем в качестве функции S одну из функций:

$$S_1 = \exp\left(-\frac{\lambda^2 \xi}{4}\right) I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right),$$

$$S_2 = \exp\left(-\frac{\lambda^2 \xi}{4}\right) I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right),$$

где λ — произвольное число и $I_{\pm 1/3}$ — функция Бесселя мнимого аргумента индекса $\pm 1/3$. Тогда мы получим два решения уравнения (17,5), которые в дальнейшем будут именоваться фундаментальными решениями этого уравнения:

$$\chi_{1,2}(\xi, z; \lambda, \rho) = \frac{\lambda^{1/3} z^{1/3}}{2(\xi-\rho)} e^{-\frac{z^2+\lambda^3}{4(\xi-\rho)}} I_{\pm 1/3}\left\{\frac{\lambda z}{2(\xi-\rho)}\right\},$$

где индекс 1 отвечает верхнему, а индекс 2 — нижнему знаку бесселевой функции. Фундаментальные функции $\chi_{1,2}$ определены формулой лишь для $\xi > \rho$. Сэттоном показано, что при $\xi \leqslant \rho$, $z > 0$ обе эти функции равны нулю.

Фундаментальные функции $\chi_{1,2}(\xi, z; \lambda, \rho)$ удовлетворяют уравнению (17,5) при любых значениях параметров λ, ρ и в этом смысле могут рассматриваться как функции четырех переменных — перемен-

[1]) $I_\nu(x) = i^{-\nu} J_\nu(ix)$.

ных (ξ, z) и параметров (λ, ρ). Построение фундаментальных функций $\chi_{1,2}$ для уравнения (17,5) не является чем-либо специфическим и может быть аналогично проведено для общего уравнения (17,6). Более того, при $p=1/2$ можно аналогичным образом построить фундаментальное решение уравнения теплопроводности, если при этом воспользоваться свойством бесселевых функций $I_{\pm 1/2}$, которые выражаются через гиперболические синус и косинус. При этом получается:

$$\chi_1+\chi_2=\frac{e^{-\frac{(z-\lambda)^2}{4(\xi-\rho)}}}{\sqrt{\pi}(\xi-\rho)^{1/2}}, \quad \xi>\rho.$$

С помощью фундаментальных функций $\chi_{1,2}$ можно построить решение краевой задачи, связанной с уравнением (17,5), т. е. найти решение уравнения (17,5), удовлетворяющее некоторой системе граничных условий.

Именно, построим функцию

$$C(\xi,\ z)=\int_L [A(\lambda,\ \rho)\chi_1+B(\lambda,\ \rho)\chi_2][P(\lambda,\ \rho)\,d\lambda+Q(\lambda,\ \rho)\,d\rho], \quad (17,8)$$

где χ_1 и χ_2—фундаментальные решения уравнения (17,5), а A, B, P и Q — функции параметров λ, ρ, интегрирование ведется по некоторому контуру в полуплоскости $\lambda\geqslant 0$. Выбирая контур интегрирования и функции A, B, P и Q должным образом, получаем решение краевой задачи, удовлетворяющее уравнению (17,5) и заданной системе граничных условий.

Общий метод решения мы применим здесь к формулированной выше системе граничных условий. Другой пример использования этого метода будет дан ниже. Аналогичное решение краевых задач для теории теплопроводности можно найти у Гурса.

Выберем в качестве пути интегрирования прямую $\rho=0$ и положим

$$A(\lambda,\ 0)P(\lambda,\ 0)=\lambda^{1/3}f_1(\lambda)$$

и

$$B(\lambda,\ 0)P(\lambda,\ 0)=\lambda^{1/3}f_2(\lambda).$$

Функции $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$ будем для простоты считать непрерывными и ограниченными при $\lambda\to\infty$. Тогда находим:

$$c(\xi,\ z)=c_1(\xi,\ z)+c_2(\xi,\ z)=$$

$$=\int_0^\infty \frac{f_1(\lambda)\lambda^{2/3}z^{1/3}}{2\xi}\exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\}\cdot I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)d\lambda+$$

$$+\int_0^\infty \frac{f_2(\lambda)\lambda^{2/3}z^{1/3}}{2\xi}\exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\}I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)d\lambda, \quad (17,9)$$

где $c_1(\xi, z)$ и $c_2(\xi, z)$ определяются первым и вторым слагаемым соответственно.

Покажем, что можно так определить неизвестные функции $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$, чтобы удовлетворить граничным и начальному условиям (17,1) — (17,3). Тем самым задача будет полностью решена.

Прежде всего, заметим, что в переменных (z, ξ) будем иметь:

$$\lim_{y \to 0} D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right) = \lim_{z \to +0} D\left(\frac{\partial c(\xi, z)}{\partial z}\right)\frac{\partial z}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y} = 2^{-4/3}\beta^{4/3} \lim_{z \to +0}\left(z^{1/3}\frac{\partial c(\xi, z)}{\partial z}\right).$$

Поэтому система граничных и начальных условий перепишется в виде

$$2^{-4/3}\beta^{4/3}\xi^{-1/3} \lim_{z \to +0}\left(z^{1/3}\frac{\partial c(\xi, z)}{\partial z}\right) = k \lim_{z \to +0} c(\xi, z), \qquad (17,1')$$

$$\lim_{z \to \infty} c(\xi, z) = c_0, \qquad (17,2')$$

$$\lim_{\xi \to +0} c(\xi, z) = c_0. \qquad (17,3')$$

Как было показано Сэттоном, функции $c_1(\xi, z)$ и $c_2(\xi, z)$ обладают следующими свойствами:

I. $$\lim_{\xi \to +0} c_{1,2}(\xi, z) = f(z).$$

II. $$\lim_{z \to \infty} c_{1,2}(\xi, z) = \lim_{z \to \infty} f(z) \qquad (\xi > 0).$$

III. $$\lim_{z \to \infty,\ \xi \to 0}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_{1,2}(\xi, z)}{\partial z}\right\} = \lim_{z \to \infty}\left\{z^{1/3}\frac{df}{dz}\right\} \qquad (\xi > 0).$$

IV. $$\lim_{z \to 0} c_1(\xi, z) = 0 \qquad (\xi > 0).$$

V. $$\lim_{z \to 0}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_1(\xi, z)}{\partial z}\right\} = \frac{2^{1/3}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\xi^{-1/3}\int_0^\infty f_1\left(2\sqrt{\xi\rho}\right)e^{-\rho}\,d\rho \qquad (\xi > 0).$$

VI. $$\lim_{z \to 0} c_2(\xi, z) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^\infty f_2\left(2\sqrt{\xi\rho}\right)e^{-\rho}\,\rho^{-1/3}\,d\rho \qquad (\xi > 0).$$

VII. $$\lim_{z \to 0}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_2(\xi, z)}{\partial z}\right\} = 0 \qquad (\xi > 0).$$

Последние четыре свойства сразу получаются, если разложить в ряды $I_{\pm 1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)$ и подставить в интегральные выражения для $c_1(\xi, z)$ и $c_2(\xi, z)$.

Свойства I и II показывают, что

$$\lim_{\xi \to 0} c(\xi, z) = f_1(z) + f_2(z) = c_0,$$

$$\lim_{z \to -\infty} c(\xi, z) = \lim_{z \to \infty} f_1(z) + \lim_{z \to \infty} f_2(z) = c_0.$$

Таким образом, условия (17,2′) и (17,3′) будут удовлетворены, если положить

$$f_2(\lambda) = c_0 - f_1(\lambda).$$

Остается подобрать $f_1(\lambda)$ так, чтобы удовлетворить оставшееся условие (17,1′).

Подставляя в (17,1′) значения входящих в него величин, учитывая свойства IV—VII и учитывая (17,2′), находим:

$$\frac{\beta^{4/3}}{2\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \xi^{-2/3} \int_0^\infty f_1\left(2\sqrt{\xi\rho}\right) e^{-\rho}\, d\rho = \frac{k}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^\infty \left[c_0 - f_1\left(2\sqrt{\xi\rho}\right)\right] e^{-\rho} \rho^{-1/3}\, d\rho. \tag{17,10}$$

Из этого соотношения легко определить неизвестную функцию $f_1(\lambda)$. Положим

$$\rho\xi = t; \quad \xi = \frac{1}{u}; \qquad f_1\left(2\sqrt{t}\right) = \varphi(t);$$

тогда

$$\frac{\beta^{4/3}\,\Gamma(2/3)}{2k\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^\infty u\varphi(t)\, e^{-ut}\, dt = \int_0^\infty \left[c_0 - \frac{1}{2}\varphi(t)\right] e^{-ut} \frac{dt}{t^{1/3}}.$$

Интегрируя слева по частям и полагая $\varphi(0) = 0$, получим:

$$\frac{\beta^{4/3}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{2k\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^\infty \varphi'(t)\, e^{-ut}\, dt = \int_0^\infty \left[c_0 - \varphi(t)\right] e^{-ut} t^{-1/3}\, dt,$$

откуда следует, что искомая функция $\varphi(t)$ является решением дифференциального уравнения

$$\frac{\beta^{4/3}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{2k\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \varphi'(t) = \left[c_0 - \varphi(t)\right] t^{-1/3},$$

удовлетворяющим начальному условию $\varphi(0) = 0$. Легко найдем, что

$$\varphi(t) = c_0\left(1 - e^{-\frac{3}{2\eta} t^{2/3}}\right),$$

где

$$\eta = \frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right) 3^{4/3}}{2k\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}.$$

Функция облегания

$$f_1(t) = \varphi\left(\frac{t^2}{4}\right) = c_0\left[1 - e^{-\frac{3}{2\eta}\cdot\frac{t^{4/3}}{4}}\right].$$

Подставляя значение $f_1(t)$ в полученное выражение, найдем значение функции $c(\xi, z)$, удовлетворяющей уравнению (15,3) и начальному и граничному условиям (17,1), (17,2). Из свойств f_1 и функции f_2 следует, что

$$\lim_{z\to 0} c(\xi, z) = \frac{c_0}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \xi^{-2/3} \int_0^\infty e^{-\frac{3t^{2/3}}{2\eta}} e^{-t/\xi} t^{-1/3}\, dt,$$

или

$$\lim_{z\to 0} c(\xi, z) = \frac{c_0}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{3}{2\eta}(\xi\rho)^{2/3}} e^{-\rho} \rho^{-1/3}\, d\rho.$$

Переходя к потоку на пластинку j и координатам (x, y), получим:

$$j(x, 0) = \frac{kc_0}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^\infty e^{-\gamma t^{2/3}} e^{-t} t^{-1/3}\, dt, \qquad (17,11)$$

где для краткости введена безразмерная величина γ

$$\gamma = \frac{3^{1/3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) kx^{1/3}}{\beta^{2/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}. \qquad (17,12)$$

Разлагая подынтегральный множитель $e^{-\gamma t^{2/3}}$ в ряд, мы получим для $j(x, 0)$ выражение в виде ряда по степеням γ, сходящимся при всех значениях γ. Однако этим разложением имеет смысл пользоваться только в области малых γ, записывая j в виде

$$j(x, 0) = \frac{kc_0}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\left[\Gamma\left(\frac{2}{3}\right) - \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\frac{\gamma}{1!} + \Gamma\left(\frac{6}{3}\right)\frac{\gamma^2}{2!} - \frac{\gamma^3}{3!} R_3\right], \qquad (17,13)$$

где

$$R_3 = \int_0^\infty e^{-t} t^{5/3}\left[1 - \frac{\gamma t^{2/3}}{4} + \frac{(\gamma t^{2/3})^2}{4\cdot 5} - \ldots\right] dt.$$

При больших значениях γ нужно пользоваться асимптотическим разложением (17,11). Проведем в (17,11) замену

$$\gamma t^{2/3} = u.$$

В новой переменной

$$j(x,\ 0) = \frac{3}{2}\frac{kc_0}{\gamma}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^\infty e^{-u}\, e^{-\left(\frac{u}{\gamma}\right)^{3/2}} du. \qquad (17,14)$$

Воспользуемся теперь разложением в ряд множителя $e^{-\left(\frac{u}{\gamma}\right)^{3/2}}$, ограничиваясь тремя членами

$$j(x,\ 0) = \frac{3^{2/3}}{2}\frac{c_0 3^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\frac{1}{\sqrt{x}}\left[1 - \gamma^{-3/2}\,\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) + \right.$$

$$\left. + \gamma^{-3}\cdot\frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{8}{2}\right) - \gamma^{-9/2}\frac{1}{3!}\,S_3\right], \qquad (17,15)$$

где

$$S_3 = \int_0^\infty e^{-u}\, u^{9/2}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{u}{\gamma}\right)^{-3/2} + \frac{1}{20}\left(\frac{u}{\gamma}\right)^{3/2\cdot 2} - \ldots\right] du.$$

Смысл полученных решений ясен из следующего: $j(x,\ 0)$ выражает поток вещества, приходящийся на 1 $см^2$ пластинки. Вблизи края пластинки поток определяется исключительно скоростью химической реакции. По мере отступления от этого края приобретает значение и скорость конвективного переноса вещества в жидкости. Ясно, однако, что выражение для $j(x)$ типа (17,13) становится непригодным при любых значениях x. Достаточно далеко от края пластинки благодаря обеднению раствора реагирующим веществом скорость конвективного переноса должна упасть. Если скорость конвективной подачи вещества упадет до значений малых по сравнению со скоростью реакции, то она превратится в фактор, лимитирующий скорость суммарного процесса. В этом случае плотность потока должна совпадать с плотностью предельного диффузионного потока, вычисленной в § 15. Прежде чем реализуется этот предельный случай, имеет место некоторая промежуточная область. Математически переход от одной области к другой происходит при значении параметра $\gamma = 1$, при котором ряд в (17,13) сходится очень медленно.

Представляет еще интерес значение величины δ,

$$\delta = \frac{D\,[c_0 - c\,(x,\ 0)]}{j},$$

которую можно было бы назвать эффективной толщиной диффузионного пограничного слоя и которая соответствует определению этой величины, данному нами ранее. Она также изменяется по разным законам при разных значениях x. Действительно, из (17,1)

и выражения для $j(x, 0)$ в формуле (17,13) следует, что при $\gamma \ll 1$ толщина пограничного слоя равна

$$\delta \approx \frac{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\gamma D}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)k}. \qquad (17,16)$$

При больших γ для δ из (17,1) и (17,15) следует:

$$\delta \approx \frac{2}{3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\frac{\gamma}{k}D, \qquad (17,17)$$

что совпадает с выражением δ, данным в § 15 для случая предельного потока (т. е. $k \to \infty$).

Сравнивая формулы (17,16) и (17,17), видим, что отношение коэффициентов при $\frac{\gamma}{k}$ равно около 0,7. Иными словами, толщина пограничного диффузионного слоя изменяется по различным законам на различных участках пластинки и зависит от значения отношения $\frac{\gamma}{k}$. Различие в законе для изменения δ связано с различием в роли конвективной подачи вещества вдоль и перпендикулярно к пластинке на разных ее участках. В элементарной теории Нернста теория диффузионного слоя считалась характерной величиной, зависящей в крайнем случае от скорости движения жидкости. Как было показано выше, элементарная теория Нернста оказалась несостоятельной. Точно так же ранее нами уже отмечалось, что толщина диффузионного слоя зависит от свойств диффундирующих частиц (коэффициента диффузии).

В теории Нернста считалось, что диффузия происходит только нормально к поверхности реакции. В § 15 вопрос о роли нормального и касательного к поверхности реакции транспорта вещества не мог быть выяснен, поскольку мы ограничились там лишь предельным случаем химической реакции любой скорости. Из выражений (17,16) и (17,17) следует, что значение толщины диффузионного слоя зависит и от коэффициента диффузии и свойств течения (через величины β) и от расстояния от края пластинки. Вблизи края ($\gamma \ll 1$) приобретают заметное количественное значение нормальный и тангенциальный переносы вещества. При этом δ имеет величину, определяемую формулой (17,16). Вдали от края ($\gamma \gg 1$) раствор вблизи поверхности пластинки обеднен диффузией к предыдущим участкам. Поэтому здесь основную роль играет нормальный перенос вещества к поверхности. Это и приводит к различию в значениях δ при малых и больших γ.

§ 18. Релаксация диффузионного процесса

Важное значение для выяснения сущности процесса конвективной диффузии в жидкостях представляет изучение таких диффузионных задач, когда разные части реакционной поверхности обладают различными свойствами. Подобного рода задачи, как будет указано

ниже, могут представлять не только принципиальный, но и практический интерес.

Представим себе, например, поток жидкости, обтекающей полубесконечную пластинку, на поверхности которой растворенное вещество вступает в реакцию и исчезает. Предположим при этом, что реакция происходит лишь на части поверхности пластинки, в остальных же местах эта реакция искусственно заторможена. Для конкретности предположим, что равна нулю скорость реакции и, следовательно, плотность потока $j = 0$ на передней части поверхности при $x < h_0$, где h_0 — расстояние, измеренное от точки набегания потока. Эту часть поверхности условимся называть лакированной. Начиная от точки $x = h_0$ и при больших значениях x будем считать, что имеет место предельный режим на поверхности пластинки ($c_1 = 0$).

Ясно, что при x, значительно превышающих h_0, наличие лакированной части пластинки не будет сказываться на режиме подачи вещества и на пластинку будет поступать предельный диффузионный поток.

С другой стороны, при значениях x, близких к h_0, к поверхности пластинки будет подходить поток раствора, не обедненный диффузией к участкам пластинки, лежащим выше по потоку. Поэтому на некотором участке пластинки диффузионный поток будет заметно превышать предельный.

Часть пластинки, на которой будет происходить установление режима предельного тока, мы будем называть релаксационной областью.

Мы начнем рассмотрение релаксационного диффузионного процесса со случая полубесконечной пластинки, обтекаемой жидкостью. Ниже мы рассмотрим ряд других случаев релаксационных процессов.

Нашей целью будет нахождение распределения концентрации в релаксационной области и определение ее протяженности.

Как мы уже указывали, отличительной особенностью релаксационной области является то, что перенос вещества тангенциальной слагающей скорости даст здесь больший вклад в полный диффузионный поток, чем в области установившегося предельного режима. Поэтому детальное рассмотрение релаксационного процесса позволяет оценить роль тангенциального переноса вещества в процессе конвективной диффузии.

Рассмотрим, прежде всего, вопрос о размере релаксационной области с точки зрения теории Нернста.

В теории Нернста жидкость в пределах диффузионного слоя считалась неподвижной и перенос вещества осуществлялся молекулярной диффузией. Наличие лакированной части пластинки, на которой заторможена реакция, изменяет условия диффузии на расстоянии порядка размеров диффузионного слоя. Здесь вещество диффундирует

из необедненного раствора не только в нормальном, но и в тангенциальном направлении.

На расстоянии $x > h_0 + \delta$ от края пластинки согласно теории Нернста должен установиться предельный режим.

Иначе выглядит релаксационный процесс в свете теории диффузионного пограничного слоя. Для нахождения распределения концентрации и диффузионного потока необходимо найти решение уравнения конвективной диффузии к поверхности пластинки (15,3)

$$x^{1/4}\frac{\partial c}{\partial x} = \beta \frac{\partial}{\partial \psi}\left(\sqrt{\psi}\,\frac{\partial c}{\partial \psi}\right) \tag{18,1}$$

при следующих граничных условиях:

1) поток вещества на лакированную часть пластинки равен нулю, так что

$$\frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = 0 \qquad (x < h_0), \tag{18,2}$$

2) на остальной поверхности пластинки имеет место условие предельного режима

$$c = 0 \quad \text{при} \quad y = 0 \qquad (x > h_0), \tag{18,3}$$

3) вдали от пластинки концентрация раствора

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty, \tag{18,4}$$

4) в точке набегания, при $x = 0$, $y = 0$,

$$c = c_0. \tag{18,5}$$

Для получения решения краевой задачи введем в уравнении (18,1) новые переменные φ и ξ, связанные с x и ψ соотношениями

$$\xi = \frac{1}{3}\beta x^{3/4}, \qquad \varphi = \sqrt{\psi}. \tag{18,6}$$

Тогда уравнение (18,1) приобретает вид

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{1}{\varphi}\frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}. \tag{18,7}$$

В этих переменных граничные условия приобретают вид

$$c \to c_0 \quad \text{при} \quad \varphi \to \infty, \tag{18,8}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \varphi} = 0 \quad \text{при} \quad \xi < \frac{1}{3}\beta h_0^{3/4}, \quad \varphi = 0, \tag{18,9}$$

$$c = 0 \quad \text{при} \quad \xi \geqslant \frac{1}{3}\beta h_0^{3/4}, \quad \varphi = 0. \tag{18,10}$$

Можно показать, что сформулированная краевая задача имеет единственное решение. Если единственность решения доказана, то

само решение можно будет найти, воспользовавшись решением аналогичной задачи о предельном режиме на всей пластинке [1]).

Переходя к решению краевой задачи, напишем, прежде всего, решение предельной краевой задачи, т. е. решение задачи о диффузии к полубесконечной пластинке, на всей поверхности которой имеют место условия предельного режима в переменных φ и ξ. Это можно сделать, производя замену переменных в формуле (15,9). Однако удобнее получить решение предельной краевой задачи в переменных φ, ξ непосредственно.

Граничными условиями служат:

$$c \to c_0 \quad \text{при} \quad \varphi \to \infty, \tag{18,11}$$

$$c = 0 \quad \text{при} \quad \varphi = 0, \tag{18,12}$$

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad \xi = 0, \ \varphi = 0. \tag{18,13}$$

Будем пытаться найти решение уравнения (18,7) при граничных условиях (18,11) — (18,13) в виде функции переменной

$$\tau = \frac{\varphi}{\sqrt[3]{9}\,\xi^{1/3}}.$$

Производя соответствующую замену переменных, найдем вместо (18,7)

$$\frac{d^2c}{d\tau^2} + 3\tau^2\frac{dc}{d\tau} = 0. \tag{18,14}$$

Решением (18,14), удовлетворяющим граничным условиям (18,11) — (18,13), служит:

$$c_{\text{пр}} = \frac{c_0 \int\limits_0^{\frac{\tau}{\sqrt[3]{9\xi}}} e^{-\lambda^3}\,d\lambda}{\int\limits_0^{\infty} e^{-\lambda^3}\,d\lambda} = \frac{c_0}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int\limits_0^{\frac{\varphi}{\sqrt[3]{9\xi}}} e^{-\lambda^3}\,d\lambda, \tag{18,15}$$

где индекс пр означает, что решение отвечает предельному режиму. Так как уравнение (18,7) инвариантно относительно замены ξ на $\xi + \text{const}$, то наряду с (18,15) функция

$$c = \frac{c_0}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int\limits_0^{\frac{\varphi}{\sqrt[3]{9\,(\xi+\text{const})^{1/3}}}} e^{-\lambda^3}\,d\lambda$$

[1]) Приводимые ниже результаты для релаксации на пластинке были получены Н. Н. Мейманом в 1947 г.

также является решением уравнения (18,14), удовлетворяющим, однако, другим граничным условиям.

Выбирая const равной

$$\text{const} = -\frac{1}{3}\beta h_0^{3/4},$$

мы получаем функцию

$$c = \frac{c_0}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^{\frac{\varphi}{\sqrt[3]{9}\left(\xi-\frac{1}{3}\beta h_0^{3/4}\right)^{1/3}}} \exp\{-\lambda^3\}\, d\lambda,$$

которая, как нетрудно видеть, представляет решение уравнения (18,7), удовлетворяющее граничным условиям (18,11), (18,12).

Возвращаясь от переменных φ и ξ к переменным y и x, мы получаем полное решение смешанной граничной задачи для уравнения (15,1) при граничных условиях (18,2) — (18,5)

$$c(x, y) = \begin{cases} c_0 & \text{при } x < h_0, \\ \dfrac{c_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \displaystyle\int_0^{\frac{1}{12}\frac{y^3}{x^{3/2}}\cdot\frac{1}{1-\left(\frac{h_0}{x}\right)^{3/4}}\cdot\frac{\beta^2}{2D^3}} \exp(-t)\, t^{-2/3}\, dt & \text{при } x > h_0. \end{cases} \tag{18,16}$$

Легко проверить, что определенная таким образом функция непрерывна вместе со своими производными при всех значениях x и y, кроме критической точки ($x = h_0$, $y = 0$).

Дифференцируя $c(x, y)$ по y и заставляя $y \to 0$, найдем величину диффузионного потока при $x > h_0$

$$j(x, 0) = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{3}{12^{1/3}} \frac{c_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \frac{1}{\sqrt{x}} \frac{1 \cdot \beta^{2/3}}{\left[1-\left(\frac{h_0}{x}\right)^{3/4}\right]^{1/3} 2^{1/3}}. \tag{18,17}$$

Следовательно, отношение истинного потока к предельному диффузионному определяется формулой

$$\frac{j(x, 0)}{j_{\text{пр}}} = \frac{1}{\left[1-\left(\frac{h_0}{x}\right)^{3/4}\right]^{1/3}}. \tag{18,18}$$

Таким образом, отношение $j/j_{\text{пр}}$ зависит только от отношения $\frac{h_0}{x}$. При значениях x порядка h_0 — длины лакированной части — ток оказывается существенно бо́льшим предельного. Величина j еще заметно отлична от $j_{\text{пр}}$ на длине x, составляющей две-три длины лакированной части h_0.

Размер области релаксации оказывается имеющим порядок h_0. Таким образом, в отличие от вывода, полученного на основе тео-

рии Нернста, влияние лакированной части простирается на весьма большое расстояние, могущее на много порядков величины превышать толщину диффузионного слоя δ. Этот результат имеет простой смысл: на участках, прилегающих к лакированной части h_0, пластинка обтекается необедненным потоком (рис. 19). Поскольку, как мы уже указывали, тангенциальный перенос вещества играет существенную роль, плотность потока здесь значительно превышает плотность предельного потока, т. е. максимально возможного потока при нормальном к поверхности переносе вещества. Лишь при значительном удалении от лакированной части, на расстояниях, на несколько порядков превышающих толщину диффузионного слоя, раствор обедняется настолько, что основной перенос совершается в нормальном к поверхности направлении и плотность тока снижается до $j_{пр}$. Таким образом, можно прийти к общему выводу, что тангенциальный перенос играет большую роль в общем переносе вещества к поверхности. Из сказанного ясно, что поверхность можно считать равнодоступной в диффузионном отношении только в особых, исключительных случаях. Во всех случаях, когда тангенциальный перенос вещества играет роль в создании полного диффузионного потока, поверхность не является равнодоступной. Пренебрежение тангенциальным переносом и замена реальных условий предположением о равнодоступности может приводить к существенным погрешностям.

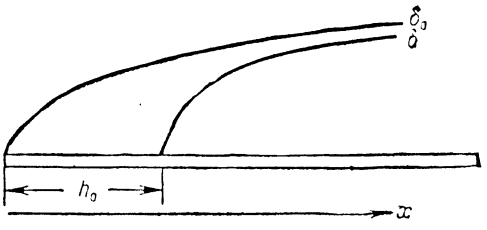


Рис. 19. Гидродинамический и диффузионный пограничные слои на «лакированной» пластинке.

Рассмотрим теперь другой случай релаксационного процесса. Именно, рассмотрим релаксационный процесс на вращающемся диске, внутренняя часть которого является «лакированной» [1]).

Пусть радиус «лакированной» части равен R_0.

Уравнение конвективной диффузии имеет вид (11,24). Переходя от переменных (r, y) к новым переменным (ψ, r), где ψ — функция тока, находим:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = Dr \frac{\partial}{\partial \psi}\left[r\sqrt{\psi}\frac{\partial c}{\partial \psi}\right].$$

Подставляя значение ψ, имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial r^3} = \gamma \frac{\partial}{\partial \psi}\left(\sqrt{\psi}\frac{\partial c}{\partial \psi}\right). \qquad (18,19)$$

[1]) Задача эта была решена по нашей просьбе Р. М. Зайделем по методу Н. Н. Меймана.

В новых переменных граничные условия имеют вид

$$c \to c_0 \quad \text{при} \quad \psi \to \infty, \tag{18,20}$$

$$c = 0 \quad \text{при} \quad \psi = 0, \ r \geqslant R_0, \tag{18,21}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \psi} = 0 \quad \text{при} \quad \psi = 0, \ r < R_0. \tag{18,22}$$

Будем пытаться искать решение краевой задачи, считая, что распределение концентрации зависит от переменной

$$\tau = \sqrt[3]{\frac{4}{9\gamma}} \frac{\sqrt{\psi}}{r}. \tag{18,23}$$

Тогда уравнение (18,19) приобретает вид

$$\frac{1}{3} \frac{d^2c}{d\tau^2} + \tau^2 \frac{dc}{d\tau} = 0.$$

Решением его, удовлетворяющим граничным условиям предельного режима (18,20) — (18,22), служит в соответствии с формулой (15,9)

$$c = \frac{3c_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^{\sqrt[3]{\frac{4}{9\gamma}} \frac{\sqrt{\psi}}{r}} e^{-\lambda^3} d\lambda = \frac{3c_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^{\tau} e^{-\lambda^3} d\lambda.$$

Поскольку уравнение (18,19) инвариантно относительно замены $r \to r + \text{const}$, решением (18,19), удовлетворяющим граничным условиям (18,20) — (18,22), является

$$c(r, z) = \frac{3c_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^{\frac{1}{\sqrt[3]{6}} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2} \frac{z}{\left(1 - \frac{R_0^3}{r^3}\right)^{1/3}}} e^{-\lambda^3} d\lambda.$$

Диффузионный поток на поверхность диска равен соответственно

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = \begin{cases} \dfrac{Dc_0}{1{,}61\left(\dfrac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\dfrac{\nu}{\omega}} \left(1 - \dfrac{R_0^3}{r^3}\right)^{1/3}}, & r > R_0, \\ 0, & r \leqslant R_0. \end{cases} \tag{18,24}$$

Общие выводы, которые можно сделать из полученных формул, совпадают с рассмотренными выше для случая полубесконечной пластинки. Область релаксации имеет порядок величины радиуса «лакированной» части диска.

Интересно рассмотреть случай, когда поверхностью реакции служит кольцо, имеющее радиус R_0 и ширину ΔR на поверхности диска (при этом $\Delta R \ll R_0$).

Плотность тока на поверхность кольца дается формулой (18,24), а полный ток на кольцо равен соответственно

$$I = j_0 \int_{R_0}^{R_0+\Delta R} \frac{2\pi r\, dr}{\left(1-\frac{R_0^3}{r^3}\right)^{1/3}} = \pi j_0 \left(r^3 - R_0^3\right)^{2/3} \Bigg|_{R_0}^{R_0+\Delta R} \approx 3^{2/3}\pi j_0 R_0^{4/3} (\Delta R)^{2/3}.$$

Мы видим, что полный поток I пропорционален радиусу кольца R_0 в степени $^4/_3$, а его ширине ΔR — в степени $^2/_3$. Это обстоятельство делает кольцевую поверхность весьма выгодной с точки зрения получения больших диффузионных потоков. Действительно, если бы вся поверхность диска была рабочей (реакционной) поверхностью, то на кольцо той же поверхности поступал бы диффузионный поток

$$I_0 = 2\pi j_0 R_0 \Delta R.$$

Составив отношение

$$\frac{I}{I_0} = \frac{3^{2/3}}{2}\left(\frac{R_0}{\Delta R}\right)^{1/3}, \qquad (18,25)$$

мы видим, что при $R_0 \gg \Delta R$ $I \gg I_0$. Ниже, в § 56, будет описана экспериментальная проверка формул (18,24) и (18,25).

§ 19. Моделирование гетерогенных химических реакций

Вопрос о моделировании химических превращений неоднократно обсуждался в химической литературе [23—25], но окончательного решения он до сих пор не получил.

Рассмотрим, прежде всего, на основе теории подобия реакции, идущие по чисто диффузионной кинетике, т. е. вопрос о моделировании процесса конвективной диффузии.

Как всегда, мы будем изучать стационарный режим течения и процесса диффузии. В качестве масштаба измерения концентрации вещества в жидкости возьмем величину концентрации вдали от поверхности реакции c_0. Тогда уравнения гидродинамического и диффузионного пограничного слоя могут быть написаны в безразмерном виде

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \frac{\partial^2 V_x}{\partial Y^2}, \qquad (19,1)$$

$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\mathrm{Pe}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}, \qquad (19,2)$$

где

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad \mathrm{Re} = \frac{Ul}{\nu} \text{ и } \mathrm{Pe} = \frac{Ul}{D}.$$

Граничные условия имеют вид

$$V_x \to 1 \quad \text{при} \quad Y \to \infty; \tag{19,3}$$

$$V_x = V_y = 0 \quad \text{при} \quad Y = 0;$$

$$C \to 1 \quad \text{при} \quad Y \to \infty; \tag{19,4}$$

$$C = 0 \quad \text{при} \quad Y = 0. \tag{19,5}$$

В уравнения (19,1) и (19,2) входят два определяющих критерия Re и Pe; все остальные безразмерные величины являются их функциями.

Вместо Pe можно ввести критерий Прандтля

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mathrm{Pe}}{\mathrm{Re}} = \frac{\nu}{D}.$$

Введение величины Pr имеет то преимущество, что она зависит только от материальных констант, но не от режима течения.

В диффузионных задачах основной интерес представляет диффузионный поток вещества с единицы поверхности. Его также удобно ввести в виде безразмерного критерия, определив диффузионный поток или диффузионный критерий Нуссельта Nu соотношением

$$j_{\text{пр}} = \frac{Dc_0}{l}\,\mathrm{Nu},$$

т. е.

$$\mathrm{Nu} = \frac{l}{Dc_0}\,j_{\text{пр}}. \tag{19,6}$$

Критерий Нуссельта связан с наглядной величиной — толщиной диффузионного пограничного слоя соотношением

$$\mathrm{Nu} = \frac{l}{\delta}. \tag{19,7}$$

Критерий Нуссельта при данных геометрических условиях является функцией определяющих критериев Re и Pe или Re и Pr

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Re}, \mathrm{Pe}), \tag{19,8}$$

$$\mathrm{Nu} = \varphi(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \tag{19,9}$$

Чаще применяется последнее выражение.

Нужно еще иметь в виду, что следует различать локальные и средние значения критерия Нуссельта, поскольку $j_{\text{пр}}$ зависит от точки, взятой на поверхности реакции; в разных точках поверхности может быть различное значение локального критерия Nu, определенного формулой (19,6).

Вместо локального критерия Нуссельта можно ввести средний критерий Нуссельта, определенный при помощи соотношения

$$\overline{\mathrm{Nu}} = \frac{J_{\text{пр}} l}{Dc_0 S}, \tag{19,10}$$

где $I_{\text{пр}} = \int j_{\text{пр}}\, dS$ и S — поверхность реакции

$$\overline{\text{Nu}} = \psi(\text{Re}, \text{Pr}). \tag{19,11}$$

Вид функциональной зависимости $\psi(\text{Re}, \text{Pr})$ был вычислен нами для некоторых случаев в предыдущих параграфах.

Перейдем теперь к вопросу о безразмерных параметрах, характеризующих гетерогенную химическую реакцию, идущую в промежуточной области. В этом случае граничное условие (19,5) должно быть заменено условием (9,6).

Рассмотрим сперва случай реакции первого порядка. Тогда имеем вместо условия (19,5)

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right) = kc_1 \quad \text{при} \quad y = 0. \tag{19,12}$$

Величины, входящие в граничное условие (19,12), не являются независимыми, и значение их определяется интегрированием уравнений движения.

При переходе к безразмерным величинам нужно иметь в виду, что

$$\frac{\partial c}{\partial y} \approx \frac{c_0}{\delta}, \quad \text{но не} \quad \frac{c_0}{l}.$$

Поэтому для перехода к безразмерным величинам условие (19,12) следует сформулировать в виде

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{D}{l}\,\frac{l}{\delta}\left(\frac{\partial C}{\partial Y}\right)_{Y=0} c_0.$$

Тогда

$$\frac{\partial C}{\partial Y} = \lambda C \quad \text{при} \quad Y = 0, \tag{19,13}$$

где безразмерный параметр λ равен

$$\lambda = \frac{kl}{D} \cdot \frac{\delta}{l} = \frac{kl}{D} \cdot f(\text{Re}, \text{Pr}). \tag{19,14}$$

Вычислениям § 17 отвечает функция $f(\text{Re}, \text{Pr})$ вида $\text{Re}^{-1/2}\,\text{Pr}^{-1/3}$. Функция $\lambda(\text{Re}, \text{Pr})$ определяется из решения задачи о конвективной диффузии (чисто диффузионного режима). Параметр λ является определяющим безразмерным критерием, поскольку он построен из величин, задаваемых по произволу — k, l, D и функции от Re и Pr. Значение λ может быть различным на разных точках поверхности.

Определенный таким образом критерий λ фигурировал уже в § 17, где был выяснен его физический смысл: он представляет отношение скоростей процесса химического превращения (количества частиц, реагирующих в 1 *сек* при $c_0 = 1$) к скорости процесса диффузии через пограничный слой δ (количество частиц, подходящих за 1 *сек* к 1 $см^2$ поверхности, когда концентрация раствора $c_0 = 1$).

Безразмерная скорость гетерогенного процесса на единице поверхности

$$\mathrm{Nu} = \Phi(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \lambda). \tag{19,15}$$

Отметим, что функция Φ отнюдь не совпадает с $\varphi(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr})$, входящей в выражение для числа Нуссельта в условиях чисто диффузионной кинетики.

При данном значении Re и Pr она может быть различна, если критерий γ имеет разные значения. Пример тому был подробно рассмотрен в § 17. Было показано, что γ не только зависит от величины k, но может изменяться от точки к точке вдоль поверхности.

Граничное условие (19,15) можно сформулировать как

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Y}\right)_{Y=0} = \gamma C^m, \tag{19,16}$$

где безразмерный критерий γ равен

$$\gamma = \frac{kl}{D}\frac{\delta}{l}c_0^{m-1} = \frac{klc_0^{m-1}}{D} f(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr}). \tag{19,17}$$

Для безразмерной скорости реакции имеем:

$$\mathrm{Nu} = \Phi(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \gamma). \tag{19,18}$$

Физический смысл γ в этом случае может быть столь же наглядно истолкован, как это имеет место для реакции первого порядка.

Нужно заметить, что сходные с γ критерии были предложены Дьяконовым. Однако указанный автор брал в качестве критерия подобия отношение времени диффузии к времени реакции. Что автор понимает под временем реакции, остается не вполне ясным. Кроме того, Дьяконов игнорировал возможную зависимость введенного критерия γ от координаты x на поверхности, а следовательно, и от движения жидкости.

§ 20. Внутренняя задача — диффузия в ламинарном потоке, текущем в трубе

До сих пор мы рассматривали только конвективную диффузию, направленную извне на поверхность тела, где и протекала реакция. Однако представляет интерес рассмотрение этого процесса и в условиях движения потока внутри трубы. На практике, как правило, при течении жидкости в трубе приходится иметь дело с турбулентным потоком.

Заслуживает внимания, однако, и установление закономерностей, определяющих диффузию в ламинарном потоке. Решение последней задачи не вызывает особенных затруднений. Предположим, что внутри трубы круглого сечения течет ламинарный поток жидкости. При обычных условиях ламинарность режима соблюдается при зна-

чениях числа Рейнольдса, не превышающих 2500. Весь поток в трубе может рассматриваться как бы состоящим из двух частей: так называемого входного участка и области пуазейлевского течения. Во входном участке жидкость, поступающая в трубу, испытывает тормозящее действие стенок. Под влиянием этого тормозящего действия первоначальный прямолинейный профиль скоростей постепенно преобразовывается в пуазейлевский (рис. 20). Длина входного

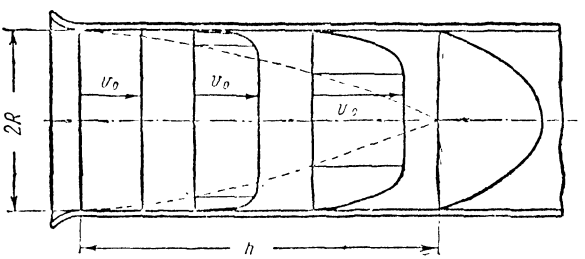


Рис. 20. Установление пуазейлевского профиля при ламинарном течении в трубе.

участка может быть оценена из следующих соображений. Жидкость, поступающая в трубу, образует пограничный слой на ее стенках. Пока толщина пограничного слоя мала по сравнению с радиусом трубы R, его можно считать плоским и не отличающимся от пограничного слоя на пластинке. Последний растет по закону (3,38) с расстоянием x от входа в трубу. Когда толщина пограничного слоя становится сравнимой с радиусом трубы, вся внутренность трубы оказывается заполненной ламинарным потоком жидкости, в котором сказывается вязкое торможение. Толщина внутреннего ядра течения с прямолинейным профилем постепенно уменьшается и становится близкой к нулю при $\delta_0 \sim R$.

Уменьшение толщины ядра течения будет сопровождаться ускорением течения в нем, поскольку полное количество протекающей жидкости должно оставаться постоянным. Таким образом, комбинация нарастающего пограничного слоя и ядра течения приводит к формированию пуазейлевского профиля скоростей при $x \sim h$.

Подставляя значение δ_0 из (3,38), находим, что длина входного участка

$$h \sim R \cdot \mathrm{Re}. \qquad (20,1)$$

Фактически в это выражение входит еще существенный числовой коэффициент, так что длина входного участка оказывается равной примерно

$$h \sim 0{,}1\, R \cdot \mathrm{Re}. \qquad (20,2)$$

После этой точки формирование пуазейлевского профиля скорости оказывается законченным, и дальнейшее течение жидкости происходит вдоль оси трубы с параболическим профилем скорости, характеризуемым формулой

$$v = v_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \tag{20,3}$$

где $v_0 = \frac{R^2 \Delta p}{4\mu L}$ — максимальная скорость в центре трубы ($r = 0$) и Δp — перепад давления на длине L.

Исходя из общих соображений о подобии между диффузией и поверхностным трением, можно ожидать, что в случае диффузии к стенкам трубы, являющимся поверхностью реакции, также существует входной участок и участок установившегося распределения вещества. Поскольку коэффициент диффузии в жидкости мал по сравнению с вязкостью, можно ожидать, что участок, на котором устанавливается распределение диффундирующего вещества, значительно длиннее, чем входной участок для установления пуазейлевского профиля скоростей. Тогда всю трубу можно разбить на три участка: гидродинамический входной участок длиной h, диффузионный входной участок H и область установившихся режимов.

В первой области диффузия вещества к стенке трубы происходит так же, как к пластинке.

Во второй области распределение скоростей имеет вид, характеризуемый формулой (20,3); однако диффузионный пограничный слой все еще можно считать имеющим толщину δ, значительно меньшую, чем радиус трубы.

Рассмотрим распределение вещества и поток диффузии в этой области.

Ввиду крайне малой толщины диффузионного слоя процесс диффузии происходит на малых расстояниях от стенки, при $r \approx R$. Поэтому, вводя новую переменную

$$y = R - r,$$

можно ограничиться малыми значениями переменной y ($y \ll R$). Тогда

$$v \approx v_0 \frac{2y}{R}. \tag{20,4}$$

Уравнение конвективной диффузии будет иметь вид

$$\frac{2v_0}{R} y \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \tag{20,5}$$

где x — координата, направленная вдоль трубы.

Проведем вычисление лишь предельного диффузионного потока, так что граничные условия будут иметь вид

$$\begin{aligned} c &\to c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty, \\ c &= 0 \quad \text{при} \quad y = 0. \end{aligned} \tag{20,6}$$

Решим уравнение (20,5), вводя безразмерную величину

$$\eta = \left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3} \frac{y}{x^{1/3}}.$$

Тогда имеем для $c(\eta)$

$$\frac{d^2c}{d\eta^2} + \frac{2}{3}\eta^2 \frac{dc}{d\eta} = 0. \tag{20,7}$$

Решением последнего уравнения, удовлетворяющим граничным условиям (20,6), служит выражение:

$$c = \frac{c_0 \int\limits_0^{\frac{y}{x^{1/3}}\left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3}} \exp\left\{-\frac{2}{9}\eta^3\right\} d\eta}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{2}{9}\eta^3\right\} d\eta}. \tag{20,8}$$

Плотность диффузионного потока на стенку трубы характеризуется формулой

$$j_{\text{диффф}} = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{Dc_0}{x^{1/3}}\left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3} \frac{1}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{2}{9}\eta^3\right\} d\eta} =$$

$$= \frac{Dc_0}{x^{1/3}}\left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3} \cdot \frac{\sqrt[3]{0{,}23}}{0{,}89} = 0{,}67 c_0 D \left(\frac{v_0}{DRx}\right)^{1/3} = \frac{Dc_0}{\delta}, \tag{20,9}$$

где толщина диффузионного слоя δ определяется следующим равенством:

$$\delta = \frac{1}{0{,}67}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt[3]{\frac{\nu}{v_0 R}}\, \sqrt[3]{R^2 x}. \tag{20,10}$$

Диффузионный поток на внутреннюю поверхность трубы (в области установления диффузионного режима) может быть описан формулой

$$I_{\text{диффф}} = 2\pi R \int j_{\text{диффф}}\, dx = 2{,}01 \pi c_0 D \left(\frac{v_0 x^2}{DR}\right)^{1/3} R. \tag{20,11}$$

Интересной особенностью формул (20,9) — (20,11) является то, что в них не входит коэффициент вязкости жидкости (от которой, при данном $\frac{\Delta p}{L}$ зависит только v_0). Было бы, однако, неосмотрительно сделать из этого вывод, что полученные формулы справедливы при любом значении отношения ν/D. Допущение, что $\nu \gg D$, было положено в основу приведенного выше вывода, поскольку предполагалось, что толщина диффузионного пограничного слоя чрезвычайно мала по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя.

Найдем еще (по порядку величины) длину H участка установления диффузионного режима.

Последняя определится соотношением

$$\delta \sim R,$$

или, заменяя δ его выражением (20,10), определим значение

$$H \sim \frac{v_0 R^2}{D} \sim \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr} \cdot R.$$

Поскольку $\mathrm{Pr} \gg 1$, $H \gg h$, как это и предполагалось ранее.

На практике величина H/R обычно столь велика, что вся длина трубы недостаточна для установления стационарного диффузионного режима, вся длина трубы занята входной областью, в которой справедливы формулы (20,10) и (20,11).

Выражения для предельного диффузионного потока были вычислены нами в 1943 г. Ранее, еще в 1928 г., они были получены Левеком [27]. Но Левеком не была определена область применимости соответствующих выражений и приведены несколько иные числовые коэффициенты (2,16 вместо нашего 2,01, см. (20,11)).

Рассмотрим еще явление релаксации диффузионного процесса в условиях внутренней задачи.

Именно, предположим, что происходит процесс растворения с внутренней поверхности трубы, причем количество растворяющегося вещества ограничено.

По прошествии некоторого промежутка времени растворяющееся вещество в начале трубы полностью перейдет в раствор, затем фронт растворения будет постепенно передвигаться вдоль трубы. Мы ограничимся случаем установившегося распределения скоростей и неустановившегося распределения концентрации, рассмотренным в § 18. Однако граничными условиями теперь будут служить:

$$c = 0 \quad \text{при} \quad x \leqslant h, \tag{20,12}$$

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad x > h. \tag{20,13}$$

Как и выше, воспользовавшись инвариантностью уравнения диффузии по отношению к преобразованию $x \to x + \mathrm{const}$, запишем распределение концентрации, удовлетворяющее граничным условиям (20,12), (20,13), в виде

$$c = c_0 - \frac{c_0 \int\limits_0^{y\left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3} \frac{1}{(x-h)^{1/3}}} \exp\left\{-\frac{2}{9}\eta^3\right\} d\eta}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{2}{9}\eta^3\right\} d\eta}.$$

Плотность потока растворяющегося вещества равна

$$j = -D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = 0{,}67 c_0 D \left(\frac{v_0}{DR}\right)^{1/3} \frac{1}{(x-h)^{1/3}} \quad \text{при} \quad x \geqslant h.$$

При этом мы предполагали, что концентрация в толще раствора все время равна нулю и что раствор не обогащается порциями вещества, растворяющегося с участков, лежащих ближе к началу трубы.

При очень медленном движении жидкости это предположение может и не выполняться.

§ 21. Распределение вещества, введенного в текущий поток жидкости

Измерение скорости потока жидкости путем введения в некоторое сечение потока радиоактивного вещества или электролита и последующего измерения активности или электропроводности в другом сечении, ниже по потоку, получило применение в разных областях техники и в особенности в физиологии (измерение скорости течения крови в артериях).

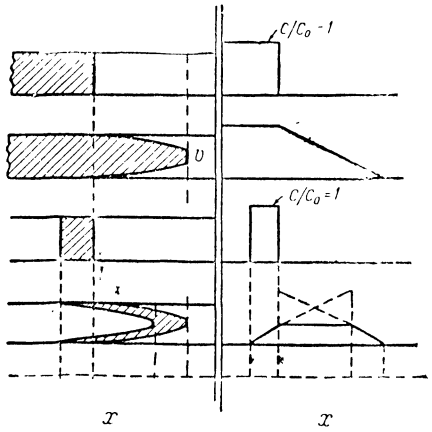


Рис. 21. Распределение средней концентрации в случае отсутствия молекулярной диффузии. Отдельные графики отвечают разным моментам времени.

Осложнение с которым приходится сталкиваться при использовании этого метода, заключается в том, что введенное вещество диффундирует вдоль и против потока. Если в поток введена некоторая порция вещества, как это изображено на рис. 21, то благодаря конвекции и диффузии контуры объема, заполненного веществом, деформируются и размываются. При измерении электропроводности (или активности) в точке, лежащей ниже по течению, измеряемая электропроводность в некоторый момент времени начинает увеличиваться, достигает максимума и затем вновь падает до нуля.

В ряде работ Г. Тейлора [28] была разработана теория этого метода измерения скорости потока для случая движения жидкости по трубе.

Распределение концентрации введенного вещества определяется балансом между переносом вдоль трубы потоком и молекулярной диффузией.

Уравнение конвективной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t}+v_0(r)\frac{\partial c}{\partial x}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}+\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right), \tag{21,1}$$

где x — координата, отсчитываемая вдоль трубы, r — расстояние до оси трубы (R — радиус трубы), и $v_0(r)$ — скорость жидкости.

В дальнейшем удобно провести вычисление в системе отсчета, движущейся со скоростью U вместе с потоком, где U — средняя скорость течения в трубе. В этой системе, очевидно,

$$v(r)=v_0(r)-U=2U\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)-U=U\left(1-2\frac{r^2}{R^2}\right). \tag{21,2}$$

Считая, что изменение концентрации вдоль оси трубы происходит медленнее, чем в радиальном направлении в (21,1), можно опустить член $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$.

Тогда имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial t}+U\left(1-\frac{2r^2}{R^2}\right)\frac{\partial c}{\partial x}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{21,3}$$

где производная по t берется в движущейся системе отсчета.

Граничным условием на поверхности трубы служит требование

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R}=0,$$

выражающее отсутствие потока вещества на стенку.

На оси трубы концентрация должна иметь конечное значение.

Предположим, что градиент концентрации вдоль оси трубы в первом приближении постоянен

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial x}=\text{const}.$$

Тогда решение уравнения (21,3) может быть написано в виде

$$\left.\begin{aligned} c=c_0+\frac{UR^2}{4D}\frac{\partial \bar{c}}{\partial x}\left(\frac{r^2}{R^2}-\frac{1}{2}\frac{r^4}{R^4}\right),\\ \frac{\partial c}{\partial t}=0, \end{aligned}\right\} \tag{21,4}$$

где c_0 — концентрация на оси трубы при $r=0$, а

$$\bar{c}=2\int_0^R \frac{cr\,dr}{R^2}=\frac{2\pi\int_0^R cr\,dr}{S}$$

есть средняя концентрация по сечению трубы.

Отсюда находим:

$$\left.\begin{aligned} c &= \bar{c} + \frac{R^2U}{4D}\frac{\partial \bar{c}}{\partial x}\left(-\frac{1}{3}+\frac{r^2}{R^2}-\frac{1}{2}\frac{r^4}{R^4}\right), \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{21,5}$$

Поток вещества по всему сечению трубы равен

$$Q = 2\pi\int_0^R cvr\,dr = -\pi R^2\left(\frac{R^2\cdot U^2}{48D}\right)\frac{\partial \bar{c}}{\partial x}.$$

Плотность потока

$$j = \frac{Q}{\pi R^2} = -\left(\frac{R^2U^2}{48D}\right)\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \tag{21,6}$$

имеет такой же вид, как плотность диффузионного потока при градиенте концентрации $\frac{\partial \bar{c}}{\partial x}$ и эффективном коэффициенте диффузии

$$D_{эфф} = \frac{R^2U^2}{48D}. \tag{21,7}$$

В следующем приближении, считая, что $\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \neq \text{const}$, можно написать:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}j,$$

или

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D_{эфф}\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}. \tag{21,8}$$

Формула (21,8) показывает, что распределение средней по сечению концентрации, в пределах сделанных приближений, выражается в системе отсчета, движущейся со средней скоростью, диффузионным уравнением для неподвижной среды с эффективным коэффициентом диффузии (21,7).

Оценим условия, в которых выполняются сделанные приближения. Для того чтобы продольной молекулярной диффузией можно было пренебрегать по сравнению с конвективной, необходимо выполнение неравенства

$$D \ll D_{эфф}$$

или

$$\frac{RU}{D} \gg 7. \tag{21,9}$$

Условием того, что c можно считать медленно изменяющейся функцией координаты x (так что в первом приближении $\frac{\partial c}{\partial x} \approx \text{const}$), является равенство

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \frac{R^2U}{4D}\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}\left(-\frac{1}{3}+\frac{r^2}{R^2}-\frac{1}{2}\frac{r^4}{R^4}\right) \approx \frac{\partial \bar{c}}{\partial x},$$

или

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \gg \frac{R^2 U}{4D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}.$$

Если L — длина, на которой происходит заметное изменение $\bar{c}$, то последнее неравенство можно записать в виде

$$\frac{LD}{R^2 U} \gg 1$$

или, используя (21,9), в виде

$$\frac{L}{R} \gg \frac{UR}{D} \gg 7. \tag{21,10}$$

Неравенства (21,9) и (21,10) дают пределы применимости уравнения (21,8).

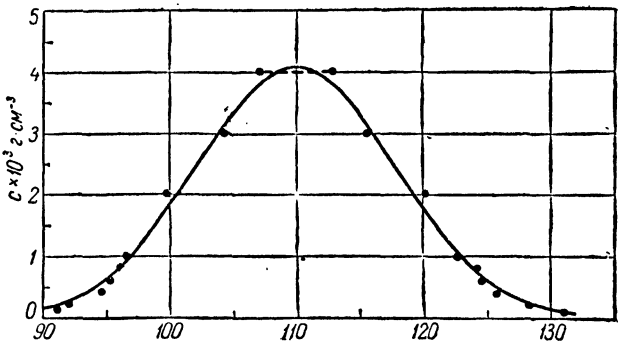


Рис. 22. Распределение концентрации в потоке через 11 минут после впрыска (опыты Тейлора).

В виде примера его использования можно рассмотреть следующую задачу:

Некоторое количество вещества N введено в поток в момент $t = 0$ в начале координат $x = 0$, заполняя участок трубы, малый по сравнению с радиусом, т. е.

$$c = \frac{N}{\pi R^2} \cdot \delta(x) \text{ при } t = 0. \tag{21,11}$$

Найти распределение вещества вдоль трубы при $t > 0$.

Решение уравнения (21,8) с начальным условием (21,11) в неподвижной среде имеет вид

$$c = \frac{1}{2} \frac{N}{\pi R^2} \frac{1}{\sqrt{\pi D_{эфф} t}} e^{-\frac{(x-Ut)^2}{4D_{эфф} t}}. \tag{21,12}$$

В формулу (21,12) входит одна неизвестная величина $D_{эфф}$. Определяя на опыте распределение концентрации в некоторый момент времени t после введения вещества и сравнивая его с (21,12), можно определить значение $D_{эфф}$. Последнее позволяет находить скорость потока (если известно значение D) или коэффициент диффузии (если известна скорость потока U).

На рис. 22 изображено распределение концентрации $KMnO_4$ через 11 минут после введения его в трубку диаметром 0,0504 *см*, в которой двигалась вода со скоростью 0,167 *см/сек*. Определенное из этих измерений значение c находится в очень хорошем согласии со значениями, найденными другими методами.

§ 22. Конвективная диффузия в двойной жидкой системе в критической области

Еще в 1899 г. В. Гиббс [29] установил, что движущей силой диффузионного процесса, т. е. величиной, определяющей значение потока вещества j, является градиент парциального (химического) потенциала.

Выяснение правильности этого утверждения было тем более существенным, что согласно обычно принятой трактовке диффузионных явлений движущей силой является градиент концентрации, а не градиент парциального потенциала. Градиент концентрации не претерпевает каких-либо изменений в критической точке, поэтому согласно обычной трактовке никаких особенностей диффузии в критической области концентраций обнаруживаться не должно.

Обращение коэффициента диффузии в нуль в критической точке в жидкой двухкомпонентной системе было впервые обнаружено И. Р. Кричевским и его сотрудниками. Это явление подробно исследовано в той же лаборатории Ю. В. Цеханской [30], которая изучала диффузию в растворах вода — триэтиламин. Наблюдения в тонких капиллярах полностью подтвердили предсказания об обращении в нуль коэффициента диффузии. Прекращение диффузии в критической области должно существенно влиять на скорость гетерогенных реакций, в которых участвует диффундирующее вещество.

Ю. В. Цеханская [30] экспериментально изучала растворение диска из прессованной терефталевой (паратолуиловой) кислоты, происходящее в результате взаимодействия кислоты с триэтиламином с образованием растворимой в воде соли (сама терефталевая кислота в воде нерастворима).

Концентрация триэтиламина, равная 246 *мг/см*^{3}, является критической в растворе вода — триэтиламин.

Скорость растворения в этих условиях определялась потоком триэтиламина к поверхности вращающегося диска. Скорость вращения диска составляла 16,6 и 8,4 *об/сек*, диаметр диска из терефталевой кислоты был равен 0,81 *см*, так что числа Рейнольдса составляли $2 \cdot 10^4$

и 10^4 соответственно. Результаты этих измерений для $Re = 2 \cdot 10^4$ при температуре 290°К приведены на рис. 23. Кривые *1* представляют измеренные, пунктирные прямые *2* — рассчитанные по формуле (11,30) значения плотности потока триэтиламина (равные измеренным значениям скорости растворения терефталевой кислоты) в зависимости от концентрации триэтиламина.

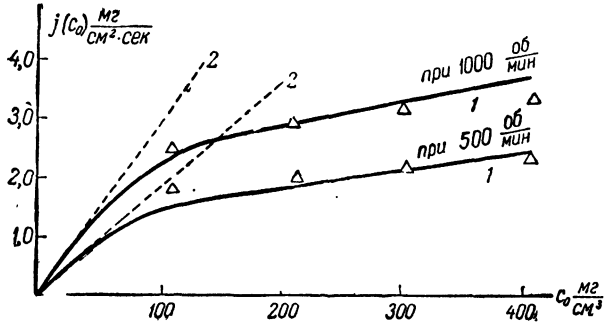


Рис. 23. Зависимость потока вещества на 1 $см^2$ поверхности диска от объемной концентрации раствора.

1 — опытная кривая, *2* — теория без учета критической области, △ — теория с учетом критической области.

Мы видим, что в докритической области скорость растворения весьма точно совпадает с рассчитанной. По достижении критической области пропорциональность между потоком триэтиламина и его концентрацией нарушается. Поток оказывается весьма слабо зависящим от объемной концентрации триэтиламина. Совершенно очевидно, что в критической области изложенная выше теория конвективной диффузии и, в частности, формула (11,30) неприменимы.

Для вывода формулы[1]) потока вещества, справедливой в критической и закритической области концентраций, необходимо учесть следующие факторы:

1. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества и, следовательно, от координаты y, отсчитываемой от поверхности диска.

2. Зависимость вязкости раствора от концентрации диффундирующего вещества, которая также может играть существенную роль.

Рассмотрим качественно картину изменения концентрации и других величин в зависимости от расстояния до поверхности вращающегося диска. Предположим, что концентрация триэтиламина в растворе $c_0 > c_{кр}$, где $c_{кр}$ — критическая концентрация, и на поверхности диска $c = 0$ (реакция триэтиламин + терефталевая кислота → раство-

[1]) Приводимый ниже вывод основан на работе [34].

римая соль и удаление растворимой соли являются быстрыми процессами). В области концентраций $c > c_{кр}$ коэффициент диффузии весьма мал и конвективный перенос вещества преобладает над диффузионным. Однако конвективный перенос не может преобладать над диффузионным всюду, так как это отвечало бы постоянству концентрации. Это означает, что в некотором интервале расстояний концентрация падает от значения c_0 до $c_{кр}$ (рис. 24). Ширина этого

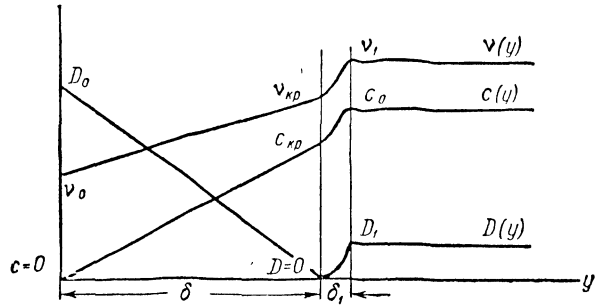


Рис. 24. Зависимость концентрации вязкости и коэффициента диффузии от расстояния до поверхности диска.

интервала δ_1 будет оценена ниже. В интервале δ_1 коэффициент диффузии падает от значения D_1 почти до нуля, вязкость — от ν_1 до $\nu_{кр}$. Конвективный перенос обеспечивает прохождение вещества через поверхность $c = c_{кр}$.

Дальнейшее изменение концентрации от значения $c_{кр}$ до $c = 0$ происходит в области δ в результате конвективной диффузии: оно совершается так близко к поверхности диска, что значение скорости v_y движения жидкости здесь существенно ниже, чем вдали от диска. В области δ коэффициент диффузии возрастает до значения D_0, отвечающего весьма малой концентрации триэтиламина в воде, вязкость падает до величины ν_0. Области δ и δ_1, в которых происходит изменение концентрации, представляют области диффузионного сопротивления. Мы в дальнейшем будем пренебрегать диффузионным сопротивлением в области δ_1 и считать, что все диффузионное сопротивление сосредоточено в области δ. Действительно, толщина области δ_1 может быть оценена по формуле $j = \dfrac{D(c_0 - c_{кр})}{\delta_1}$, поскольку в этой области коэффициент диффузии D почти не изменяется с концентрацией раствора. Ниже будет показано, что δ существенно больше δ_1. Это означает, что главное диффузионное сопротивление сосредоточено именно в слое δ (движущие силы в обеих областях имеют один порядок величины).

Точное решение гидродинамической задачи с учетом зависимости вязкости от концентрации и уравнения конвективной диффузии с переменным коэффициентом диффузии представляет непреодолимые математические трудности. Ввиду этого была произведена следующая схематизация проблемы.

1. Считается, что в области δ изменение концентрации от $c = c_{кр}$ до $c = 0$ происходит по некоторому закону, который в грубом приближении можно аппроксимировать линейным. Эта аппроксимация недостаточна для нахождения потока. Однако она считается достаточно хорошей для упрощения вида зависимостей $D(c)$ и $\nu(c)$. Именно, если c изменяется по линейному закону, а зависимости $D(c)$ и $\nu(c)$ (по данным Ю. В. Цеханской) также близки к линейным, то мы будем считать, что в пределах $0 \leqslant y \leqslant \delta$ имеют место приближенные равенства

$$D = D_0\left(1 - \frac{y}{\delta}\right), \tag{22,1}$$

$$\nu = \nu_0 + y\frac{\nu_1 - \nu_0}{\delta} = \nu_0 + \alpha y, \tag{22,2}$$

где величина δ подлежит определению в дальнейшем и D_0, ν_0 и α определены из измерений Ю. В. Цеханской.

2. Принимается, что область $\delta < y < \delta + \delta_1$ является весьма узкой и не влияет на распределение скоростей.

3. Все изменение концентрации происходит на расстояниях от диска малых по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя.

Рассмотрим, прежде всего, распределение скоростей вблизи диска. В области $y < \delta$ уравнения гидродинамики имеют вид

$$F^2 - G^2 + HF' = F'' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}}F' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}}F'' \cdot \xi, \tag{22,3}$$

$$2FG + G'H = G'' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}}G' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}}G'' \cdot \xi, \tag{22,4}$$

$$H' + 2F = 0, \tag{22,5}$$

здесь использованы обозначения § 11.

Поскольку нас интересует распределение скоростей вблизи диска, решение уравнений (22,3)—(22,5), удовлетворяющее граничным условиям на поверхности диска,

$$F = 0, \quad G = 1, \quad H = 0 \qquad \text{при} \qquad \xi = 0,$$

$$F = G = 0 \qquad \text{при} \qquad \xi \to \infty,$$

будем искать в виде

$$F = a\xi + b\xi^2 + c\xi^3,$$

$$G = 1 + d\xi + e\xi^2 + f\xi^3,$$

$$H = g\xi^2 + h\xi^3.$$

Подставляя эти разложения в систему уравнений (22,3)—(22,5), находим:

$$F = a\xi + \frac{1}{2}(1+\gamma a)\,\xi^2 - \frac{1}{3}[d - \gamma(1+\gamma a)]\,\xi^3 + \ldots, \qquad (22,6)$$

$$G = 1 + d\xi - \frac{1}{2}\gamma\, d\xi^2 + \frac{1}{3}[a + \gamma^2 d]\,\xi^3 + \ldots, \qquad (22,7)$$

$$H = -a\xi^2 + \frac{1}{3}(1+\gamma a)\,\xi^3 + \ldots, \qquad (22,8)$$

где введено обозначение

$$\gamma = \frac{a}{\sqrt{\omega\nu_0}} = \frac{\nu_1 - \nu_0}{\delta\sqrt{\omega\nu_0}}. \qquad (22,9)$$

Разложения (22,6)—(22,8) следует сомкнуть на некотором (безразмерном) расстоянии

$$\xi_\delta = \delta\sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}} \qquad (22,10)$$

от поверхности диска с аналогичными разложениями для жидкости с постоянной вязкостью ν_1. При этом мы совершаем погрешность, связанную с тем, что пренебрегаем толщиной δ_1.

Предполагая, согласно 3, что распределение скоростей при $\xi > \xi_\delta$ имеет тот же вид, что и в § 11, получаем из условий смыкания 3 условия для определения трех неизвестных величин a, d и δ. Эти величины могут быть выражены через ν_0, ν_e, ν_1 и ω, известные из измерений Ю. В. Цеханской. В результате довольно трудоемких численных вычислений для системы триэтиламин — вода при 290° K получены следующие значения величин $\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}}$, ξ_δ, a:

Концентрации c_e	100 *мг/см*³	200 *мг/см*³	300 *мг/см*³	400 *мг/см*³
$\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}}$	0,68	0,57	0,49	0,47
ξ_δ	0,17	0,28	0,34	0,35
a	0,39	0,34	0,31	0,30

Переходя теперь к решению уравнения конвективной диффузии, имеем в силу (22,1)

$$v_y \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy}\left[D_0\left(1 - \frac{y}{\delta}\right)\frac{dc}{dy}\right], \qquad (22,11)$$

где

$$v_y \approx -a\omega^{3/2}\nu_0^{-1/2}y^2 = -Ky^2.$$

Уравнение (22,11) интегрируется непосредственно. Повторное интегрирование дает:

$$c(y) = a_1 \int_0^y \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0} - 1\right)} \exp\left\{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{z}{\delta} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{\delta}\right)^2\right]\right\} dz + a_2.$$

Граничные условия

$$c = 0 \qquad \text{при} \quad y = 0, \tag{22,12}$$

$$c = c_{кр} \qquad \text{при} \quad y = \delta \tag{22,13}$$

дают возможность определить постоянные a_1 и a_2.

Продолжать интегрирование за пределы плоскости $y = \delta$ нельзя, так как в этой области теряет смысл использованное выражение для вязкости.

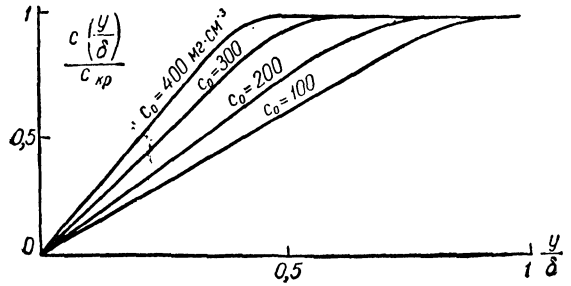


Рис. 25. Зависимость отношения $\frac{c}{c_{кр}}$ от расстояния до поверхности диска при разных концентрациях раствора c_0.

Оценки показывают, что конвекция обеспечивает поддержание постоянства концентрации в плоскости $y = \delta$ (иными словами, медленной стадией процесса является перенос вещества из плоскости $y = \delta$ к $y = 0$; перенос вещества из бесконечности к $y = \delta$ является быстрой стадией процесса).

С учетом граничных условий имеем окончательно:

$$c(y) = \frac{c_{кр} \int_0^y \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0} - 1\right)} e^{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{z}{\delta} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{\delta}\right)^2\right]} dz}{\int_0^\delta \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0} - 1\right)} e^{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{z}{\delta} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{\delta}\right)^2\right]} dz}. \tag{22,14}$$

Кривая $c(y)$ представлена на рис. 25. Она действительно может быть в первом приближении аппроксимирована прямой.

Поток вещества на поверхности диска выражается формулой

$$j = D_0\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{D_0 c_{кр}}{\delta I} = D_0 c_{кр}\sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}}\,\frac{1}{\xi_\delta I}, \qquad (22,15)$$

где

$$I = \int_0^1 (1-t)^{\beta-1} e^{\beta\left(t+\frac{t^2}{2}\right)}\,dt$$

и

$$\beta = \frac{K\delta^3}{D_0} = 0{,}256\cdot 10^4 a\xi_\delta^3$$

в условиях опыта Ю. В. Цеханской. Интеграл I определялся численно. При приведенном значении β он сходится очень быстро. В результате расчета получены следующие выражения для потока вещества на 1 $см^2$ поверхности диска:

$$j = AD_0 c_{кр}\sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}}, \qquad (22,16)$$

где безразмерный коэффициент A зависит от концентрации раствора c_0:

концентрация c_0 в $мг/см^3$ . .	100	200	300	400
коэффициент A	6,06	6,61	6,74	6,96

Мы видим, что поток вещества оказывается слабо зависящим от концентрации c_0 и пропорциональным $\sqrt{\omega}$.

Зависимость j от $c_{кр}$, а не от c_0 связана, таким образом, с независимым характером переноса вещества до плоскости, в которой $c = c_{кр}$, и от этой плоскости на поверхность диска. Перенос вещества в плоскость $c = c_{кр}$ обусловлен в основном конвекцией.

На рис. 23 изображена зависимость потока j от концентрации раствора c_0 в относительных единицах. Рассчитанные по (22,16) теоретические значения представлены на рис. 23 треугольниками.

Мы видим, что теоретические значения потока j в докритической области пропорциональны c_0, в закритической области от c_0 почти не зависят. Количественное согласие между теорией и опытом имеет место как в докритической, так и в закритической области концентраций. Выражение (22,16) для плотности потока имеет общий характер для всех жидких растворов в критической области концентраций. Однако числовой коэффициент A и его зависимость от c_0 связана с числовым значением постоянных ν_0, $\nu_{кр}$, ν_1 и ξ_δ и у разных растворов может иметь различное значение.

§ 23. Диффузионный поток при естественной конвекции. Случай вертикальной пластинки

Одним из часто встречающихся на практике случаев размешивания растворов является естественная конвекция [31], [32]. При естественной конвекции движение раствора происходит самопроизвольно, под влиянием сил, возникающих в самом процессе гетерогенной

реакции. Появление подобных сил связано обычно с изменением плотности раствора при протекании гетерогенной реакции [1]). Изменение плотности раствора может вызываться двоякого рода причинами: во-первых, в ходе гетерогенной реакции концентрация раствора вблизи поверхности реакции претерпевает изменение, которое приводит к изменению плотности раствора; во-вторых, если гетерогенная реакция сопровождается существенным тепловыделением, плотность раствора изменяется от точки к точке из-за неравномерного изменения его температуры.

Последний случай мы рассматривать не будем, так как он выходит за рамки этой книги, не ставящей своей целью изучение реакций, осложненных тепловыделением. Здесь мы ограничимся лишь нахождением диффузионных потоков, когда конвекция вызвана изменением плотности раствора (зачастую весьма значительным), связанным с изменением его концентрации.

Естественная конвекция раствора возникает только тогда, когда изменение плотности происходит в поле тяжести и притом когда градиент плотности направлен перпендикулярно к полю тяжести или так, что плотность возрастает снизу вверх.

Величина и распределение гидродинамических и диффузионных потоков будут существенно зависеть от геометрических условий, в частности от формы и характера расположения поверхности реакции. В простейшем случае, когда поверхность реакции представляет гладкую пластинку, расположенную вертикально в поле тяжести, оказывается возможным проведение количественного расчета диффузионного потока к ее поверхности. Значительно более сложным является случай горизонтального расположения поверхности реакции. В этом случае задача расчета диффузионного потока еще не решена, и приходится ограничиваться использованием аналогии между диффузией и теплопередачей.

Рассмотрим вертикальную пластинку, помещенную в поле тяжести, на которой происходит некоторая гетерогенная химическая реакция. Предположим, что скорость собственно химического превращения весьма велика по сравнению со скоростью переноса вещества и концентрация реагирующего вещества на поверхности пластинки равна нулю. Концентрацию вещества вдали от пластинки обозначим, как обычно, c_0. Плотность раствора зависит от его концентрации. Соответственно этому плотность раствора вдали от пластинки и вблизи нее будет различной. Таким образом, если плотность раствора вдали от пластинки равна $\rho(c_0)$, то у ее поверхности она равна $\rho(0)$. Если

---

[1]) Тепловая задача о естественной конвекции вблизи вертикальной пластинки ранее изучалась многими исследователями [32]. В тепловой задаче число Прандтля считалось равным единице. Заметим также, что рассматриваемая здесь задача соответствует задаче о тепловой конвекции вблизи горячей пластинки, охлаждаемой потоком холодной жидкости.

плотность раствора мало зависит от его концентрации, можно приближенно написать:

$$\rho(c_0) \approx \rho(0) + \frac{\partial \rho}{\partial c} c_0.$$

Из весьма общих соображений, связанных с известной теоремой Бьеркнеса, можно ожидать, что в жидкости возникает конвекция: поверхности равной плотности жидкости ориентированы перпендикулярно к поверхностям равного давления.

Примем поверхность пластинки за поверхность $y = 0$, направив ось y в раствор и ось x вертикально вверх. Нижний край пластинки отвечает значению $x = 0$. Напишем уравнения движения жидкости, возникающего под действием силы тяжести. Сила, действующая на единицу объема жидкости, равна, очевидно, ρg и в силу сказанного изменяется от точки к точке в растворе.

Концентрация, а с ней и плотность раствора зависят как от расстояния до пластинки y, так и от координаты вдоль пластинки x. Естественно, однако, предположить, что основное изменение концентрации раствора происходит в весьма тонком слое, непосредственно прилегающем к поверхности реакции — диффузионном слое. Это изменение концентрации представляет единственную причину, побуждающую жидкость прийти в движение. Поэтому естественно считать, что и движение жидкости также происходит в этом слое. Таким образом, к движению жидкости при естественной конвекции применимы соображения теории гидродинамического пограничного слоя. Последний совпадает в этом случае с диффузионным слоем.

Уравнения движения жидкости в пограничном слое в поле тяжести имеют вид

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g \frac{\rho(c_0) - \rho(c)}{\rho(c_0)}, \tag{23,1}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \tag{23,2}$$

где $\rho(c)$ — плотность раствора в произвольной точке раствора и $\rho(c_0)$ — плотность вдали от пластинки (на бесконечности), v_x и v_y — тангенциальный и нормальный компоненты скорости жидкости.

Распределение концентрации раствора в диффузионном пограничном слое определяется решением уравнения конвективной диффузии

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{23,3}$$

Для совместного решения уравнений (23,1) и (23,3) примем, прежде всего, что изменение плотности раствора с изменением его концентрации достаточно мало, так что можно приближенно написать для концентрации раствора в произвольной точке выражение

$$\rho(c) \approx \rho(c_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0} (c - c_0). \tag{23,4}$$

Подставляя это приближенное значение $\rho(c)$ в уравнение (23,1), имеем:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{g(c_0 - c)}{\rho(c_0)} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}. \qquad (23,5)$$

Для дальнейших рассуждений удобно ввести в уравнения (23,5) и (23,3) новую безразмерную концентрацию $\varphi = \frac{c_0 - c}{c_0}$. Тогда эти уравнения будут иметь вид

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g\alpha\varphi, \qquad (23,6)$$

$$v_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \qquad (23,7)$$

$$\alpha = \frac{c_0}{\rho(c_0)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}.$$

Граничные условия для уравнений (23,6) и (23,7) таковы: на поверхности пластинки, при $y = 0$, скорость жидкости обращается в нуль. Кроме того, в силу сказанного концентрация реагирующего вещества на поверхности реакции также равна нулю. Из определения безразмерной концентрации φ следует, что при $y = 0$ $\varphi = 1$, так что окончательно граничные условия будут иметь в данном случае вид

$$\left.\begin{aligned} v_x = v_y = 0, \\ \varphi = 1, \end{aligned}\right\} \quad y = 0, \qquad (23,8)$$

$$\left.\begin{aligned} v_x = 0, \\ v_y = 0, \end{aligned}\right\} \quad y \to \infty. \qquad (23,9)$$

Будем пытаться найти решение системы уравнений (23,6) и (23,7) при граничных условиях (23,8) и (23,9), вводя новую безразмерную переменную

$$\eta = \left(\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right)^{1/4} \frac{y}{x^{1/4}} \qquad (23,10)$$

и функцию тока

$$\psi = 4\nu \left(\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right)^{1/4} x^{3/4} f(\eta). \qquad (23,11)$$

В новой переменной компоненты скорости имеют вид

$$v_x = 4\nu \left(\frac{g\alpha x}{4\nu^2}\right)^{1/2} f'(\eta), \qquad (23,12)$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \nu \left(\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right)^{1/4} \frac{(\eta f' - 3f)}{x^{1/4}}, \qquad (23,13)$$

где функция f удовлетворяет уравнению

$$f''' + 3ff'' - 2(f')^2 + \varphi = 0. \qquad (23,14)$$

В новых переменных уравнение для безразмерной концентрации (23,7)

приобретает вид

$$\varphi'' + 3\,\mathrm{Pr} f\varphi' = 0. \tag{23,15}$$

Наконец, для граничных условий задачи получим выражение

$$\left.\begin{aligned} f = f' &= 0, \\ \varphi &= 1, \end{aligned}\right\} \quad \eta = 0, \tag{23,16}$$

$$\left.\begin{aligned} f' &= 0, \\ \varphi &= 0, \end{aligned}\right\} \quad \eta \to \infty. \tag{23,17}$$

Для решения уравнений, как всегда, воспользуемся тем, что число Прандтля весьма велико. Напишем формальное решение уравнения (23,15) в виде

$$\varphi = 1 - \frac{\int\limits_0^{\eta} \exp\left\{-3\,\mathrm{Pr}\int\limits_0^{\eta} f\,d\eta\right\} d\eta}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-3\,\mathrm{Pr}\int\limits_0^{\eta} f\,d\eta\right\} d\eta}. \tag{23,18}$$

В формуле (23,18) функция f еще не определена. Для ее определения воспользуемся тем, что благодаря чрезвычайно большому значению числа Прандтля интегралы в формуле (23,18) сходятся очень быстро. Поэтому при малых значениях переменной η значение интегралов определяется главным образом значением функции f. Напротив, при больших значениях η поведение функции f не оказывает заметного влияния на распределение концентрации вблизи пластинки. Ввиду этого без большой ошибки можно заменить граничное условие на бесконечности на новое граничное условие, которое должно выполняться на некотором конечном расстоянии от пластинки. Дальше от пластинки жидкость неподвижна и не переносит вещества. Иными словами, можно ввести такую толщину пограничного слоя η_0, что вне пограничного слоя, при $\eta > \eta_0$, скорость жидкости будет равна нулю, а на его границе, при $\eta = \eta_0$, выполнится условие

$$\left.\begin{aligned} f' &= 0, \\ \varphi &= 0, \end{aligned}\right\} \quad \eta = \eta_0. \tag{23,19}$$

Значение толщины пограничного слоя η_0 пока не известно и должно быть определено из дальнейшего решения. Ввиду быстрой сходимости интегралов в выражении (23,18) для функции f при $\eta < \eta_0$ можно написать разложение в ряд по степеням η, взяв из этого ряда лишь первые члены. В силу граничного условия (23,16) разложение f в ряд по степеням η будет иметь вид

$$f = \frac{\beta}{2}\eta^2 + \frac{\gamma}{32}\eta^3 + \ldots \tag{23,20}$$

Члены с нулевой и первой степенями η должны отсутствовать. Коэффициенты ряда (23,20) пока еще не определены.

Подставляя в решение (23,18) полученное выражение для функции f (23,20) и ограничиваясь в первом приближении только одним членом, находим:

$$\varphi = 1 - \frac{\int\limits_0^{\eta} \exp\left\{-\beta \operatorname{Pr} \frac{\eta^3}{2}\right\} d\eta}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\beta \operatorname{Pr} \frac{\eta^3}{2}\right\} d\eta}.$$

Вводя новую переменную интегрирования $t = \left(\frac{\beta}{2} \operatorname{Pr}\right)^{1/3} \eta$, находим:

$$\varphi = 1 - \frac{\int\limits_0^{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta} \exp(-t^3)\, dt}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}. \qquad (23,21)$$

Из формулы (23,21) следует, что если $\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta > 1$, то, учитывая быструю сходимость интеграла, можно заменить его предел на бесконечный и написать:

$$\varphi \approx 1 - \frac{\int\limits_0^{\infty} \exp\{-t^3\}\, dt}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} = 0.$$

Напротив, если $\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta < 1$, то можно приближенно положить:

$$\varphi = 1 - \frac{\int\limits_0^{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3}\eta} (1 - t^3 + \ldots)\, dt}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \approx 1 - \frac{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta}{\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} = 1 - \frac{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta}{0{,}89}. \qquad (23,22)$$

При помощи формулы (23,22), дающей распределение концентрации внутри пограничного слоя, и граничного условия (23,19) можно найти толщину пограничного слоя на пластинке

$$\varphi = 0 \approx 1 - \frac{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3} \eta_0}{0{,}89},$$

откуда толщина пограничного слоя

$$\eta_0 = \frac{0{,}89}{\left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2}\right)^{1/3}}. \qquad (23,23)$$

В выражение (23,23) входит еще одна неизвестная величина β. Значение последней может быть найдено следующим образом. Подставляя распределение концентрации, определяемое формулой (23,22), в уравнение (23,14), приходим к следующему приближенному уравнению:

$$f''' + 3ff'' - 2(f')^2 + \left(1 - \frac{\left(\frac{\beta \mathrm{Pr}}{2}\right)^{1/3}\eta}{0{,}89}\right) = 0. \qquad (23{,}24)$$

Решение уравнения (23,24) может быть получено методом последовательных приближений. Поскольку нас интересует только младший член в разложении f в ряд по степеням η, можно при нахождении решения ограничиться низшими степенями η. Именно, приближенное решение (23,24) можно написать в виде

$$f = \frac{\beta\eta^2}{2} - \frac{\eta^3}{6} + \frac{\left(\frac{\beta \mathrm{Pr}}{2}\right)^{1/3}\eta^4}{24 \cdot 0{,}89}. \qquad (23{,}25)$$

Величина β может быть найдена из граничного условия (23,19)

$$f' = \beta\eta - \frac{\eta^2}{2} + \frac{\left(\frac{\beta \mathrm{Pr}}{2}\right)^{1/3}\eta^3}{6 \cdot 0{,}89}.$$

В точке $\eta = \eta_0$ производная f' должна обращаться в нуль. Это приводит к соотношению

$$f' = 0 = \beta\eta_0 - \frac{\eta_0^2}{2} + \frac{\left(\frac{\beta \mathrm{Pr}}{2}\right)^{1/3}\eta_0^3}{6 \cdot 0{,}89}. \qquad (23{,}26)$$

Подстановка в выражение (23,26) значения η_0 дает возможность определить, наконец, β:

$$\beta = \frac{0{,}48}{\mathrm{Pr}^{1/4}}. \qquad (23{,}27)$$

Таким образом, для характеристического уравнения диффузионного потока при естественной конвекции вблизи вертикальной пластинки, при допущении, что движение жидкости происходит в пристеночном слое конечной толщины η_0, можно найти все неизвестные постоянные.

Подставляя найденное значение β в выражение (23,22) для безразмерной концентрации и переходя от нее к концентрации c, получаем:

$$c = 0{,}7\,\mathrm{Pr}^{1/4}\eta c_0 = 0{,}7\,\mathrm{Pr}^{1/4}\left(\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right)^{1/4}\frac{yc_0}{x^{1/4}}. \qquad (23{,}28)$$

Плотность диффузионного потока при естественной конвекции имеет вид:

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = 0{,}7D\,\mathrm{Pr}^{1/4}\left(\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right)^{1/4}\frac{c_0}{x^{1/4}} = 0{,}7\mathrm{Pr}^{1/4}D\left[\frac{gc_0}{4\nu^2\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}\right]^{1/4}\frac{c_0}{x^{1/4}}. \qquad (23{,}29)$$

Диффузионный поток оказывается сравнительно медленно изменяющимся с удалением от нижнего края пластинки, а также зависящим от величины концентрации раствора c_0, вязкости жидкости ν, производной $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ и числа Прандтля.

Интегрируя выражение (23,29) по поверхности пластинки, определим полный диффузионный поток на пластинку

$$I = 0{,}9D\mathrm{Pr}^{1/4}\left[\frac{g\alpha}{4\nu^2}\right]^{1/4} bh^{3/4}\, c_0 = 0{,}9\mathrm{Pr}^{1/4}\left[\frac{gc_0}{4\nu^2\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}\right]^{1/4} bh^{3/4}\, c_0 D. \quad (23{,}30)$$

Полный поток на поверхность пластинки оказывается пропорциональным числу Прандтля в степени $^1/_4$, концентрации в степени $^5/_4$, обратно пропорциональным коэффициенту вязкости раствора в степени $^1/_2$ и зависящим от производной $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ и ускорения силы тяжести g.

Поскольку плотность потока изменяется от точки к точке вдоль пластинки, полный поток на пластинку не пропорционален ее площади. Величина производной $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ может быть без труда оценена по табличным данным. Если концентрация раствора выражается в процентах, то оказывается, что по порядку величины отношение $\frac{c_0}{\rho(c_0)}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ равно единице. Поэтому при оценке порядка величин диффузионных потоков при естественной конвекции можно считать:

$$j \approx 0{,}7\, D\,\mathrm{Pr}^{1/4}\left(\frac{gc_0}{4\nu^2}\right)^{1/4} \frac{c_0}{x^{1/4}}. \quad (23{,}31)$$

Эффективная толщина диффузионного слоя равна при этом

$$\delta \approx \frac{x^{1/4}}{0{,}7\,\mathrm{Pr}^{1/4}\left(\frac{gc_0}{4\nu^2}\right)^{1/4}}. \quad (23{,}32)$$

Подстановка числовых значений дает (рис. 26), например, для раствора с концентрацией $c_0 \approx 10^{-3}\ \%$ для пластинки высотой $h \approx 1$ *см* следующую величину диффузионного слоя:

$$\delta \approx 0{,}03\ \text{см}.$$

Толщины диффузионного слоя при естественной конвекции оказываются существенно бо́льшими, чем при вынужденной конвекции, величины же диффузионных потоков — соответственно меньшими.

Следует отметить, что во многих книгах и монографиях, особенно в области электрохимии, часто делается утверждение, что при естественной конвекции величина δ всегда имеет значение около 0,05 *см* [33]. Это утверждение, как видно из предыдущего, может

приводить к существенным ошибкам при числовой оценке диффузионных токов.

Напишем еще выражение для диффузионного потока в безразмерном виде. Безразмерная величина $\mathrm{Gr} = \frac{g\gamma h^3}{4\nu^2}$ может быть названа, по аналогии с теорией теплопередачи, числом Грассгофа для диффузии. Она является единственной безразмерной величиной, входящей в выражение для скорости и диффузионного потока. При помощи этого безразмерного критерия можно переписать выражение для безразмерного диффузионного потока в виде

$$\mathrm{Nu} = \frac{hI}{DSc_0} = 0{,}9\,\mathrm{Pr}^{1/4}\,\mathrm{Gr}^{1/4}. \tag{23,33}$$

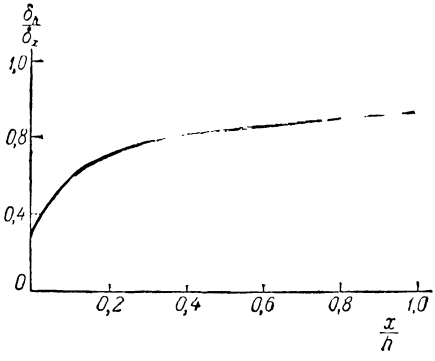


Рис. 26. Толщина диффузионного слоя на вертикальной пластинке при естественной конвекции.

Интересно сравнить это выражение с аналогичным выражением для диффузионного потока, возникающего из-за изменения плотности жидкости при изменении ее температуры. В этом случае тепловое число Прандтля имеет порядок единицы, и это обстоятельство не позволяет упростить соответствующие формулы, используя быструю сходимость интегралов. По порядку величины можно, однако, написать для безразмерного диффузионного потока следующее выражение:

$$\mathrm{Nu}_{\text{тепл}} \approx \left[\frac{gh^3}{4\nu^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)\frac{\Delta T}{T_0}\right]^{1/4} = \mathrm{Gr}^{1/4}_{\text{тепл}}, \tag{23,34}$$

где через $\mathrm{Gr}_{\text{тепл}}$ обозначен тепловой критерий Грассгофа.

Отношение диффузионных потоков, вызванных размешиванием жидкости, обусловленным концентрационным и температурным изменением плотности, согласно выражениям (23,33) и (23,34) равно

$$\frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Nu}_{\text{тепл}}} \approx \left[\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_{\text{тепл}}}\right]^{1/4}\left[\frac{\partial\rho}{\partial c}\frac{c_0}{\rho}\right]^{1/4} : \left[\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\Delta T}{T_0}\right]^{1/4}. \tag{23,35}$$

Поскольку изменение плотности жидкости зависит от перемены температуры гораздо меньше, чем от изменения концентрации раствора, формула (23,35) показывает, что при малых перепадах температуры диффузионный поток, обусловленный изменениями концентрации, существенно превышает поток, вызванный изменением температуры.

Следует еще заметить, что приведенные формулы справедливы лишь при ламинарном движении в пограничном слое. Известно, однако, что при естественной конвекции сравнительно легко

происходит переход к турбулентности. Ламинарный режим течения заменяется турбулентным при значениях критерия Грассгофа, достигающих 10^8. Таким образом, приведенные формулы применимы лишь для значений $Gr \leqslant 10^8$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Щукарев, ЖРФХО 28, 604 (1896); Z. phys. Chem. 8, 76 (1891).
2. Nernst, Z. phys. Chem. 47, 55 (1904).
3. Nernst u. Merriam, Z. phys. Chem. 53, 285 (1905).
4. Brunner, Z. anorg. Chem. 28, 314, 693 (1901).
5. А. Г. Самарцев. Труды ГОИ 9, 16 (1933); ЖФХ 5, 1424 (1934).
6. Fage a. Townend, Proc. Roy. Soc. 135, 434 (1932).
7. Мельин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.
8. Miymoto, Trans. Farad. Soc. 39, 789 (1933).
9. Langmuir, Phys. Rev. 34, 321 (1912).
10. Уокер, Льюис и Мак-Адамс, Типовая химическая аппаратура. Химтеоретиздат, Л., 1935, стр. 29.
11. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1948, стр. 533.
12. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
13. E. Euken, Z. Elektrochem. 38, 341 (1932).
14. М. В. Кирпичев, М. А. Михеев и Л. С. Эйгенсон, Теплопередача, ГЭИ, 1940.
15. Сб. «Современные проблемы гидроаэродинамики», т. I, стр. 122; ИЛ, 1948; T. Karman, Z. angew. Math. u. Mech. 1, 244 (1921).
16. Cochran, Proc. Cambr. Phil. Soc. 30. 365 (1934).
17. В. Г. Левич, ЖФХ 18, 335 (1944); ЖФХ 22, 575 (1948).
18. Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе, Теоретическая гидромеханика, т. II, Гостехиздат, стр. 338 (1948).
19. Г. А. Аксельруд, ЖФХ 27, 10 (1953).
20. Кружилин, ЖТФ 6, 561 (1936).
21. В. Г. Левич и Н. Н. Мейман, ДАН СССР 79, 97 (1951).
22. W. Sutton, Proc. Roy. Soc. 182, 48 (1943).
23. Damkohler, Euken-Jakobs Chemie-Engenierer III, 1, 448 (1937).
24. Г. К. Дьяконов, ДАН СССР 39, 143 (1943); 57, 701 (1947); Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, стр. 473 (1944).
25. Н. М. Жаворонков, Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередачи в скрубберах, Изд. «Сов. наука», 1944.
26. В. М. Рамм. Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, 1951.
27. Leveque, Ann. des Mines (12) 13, 201, 305, 381 (1928).
28. G. Taylor, Proc. Phys. Soc. 67, 85 (1954); Proc. Roy. Soc. A 219, 186 (1954); ibid. 225, 473; 223, 446 (1954).
29. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
30. Ю. В. Цеханская, ЖФХ 30, 2315 (1956).
31. В. Г. Левич, ЖФХ 22, 575 (1948); Acta physicochimica URSS 19, 117 (1944).
32. Сб. «Современные проблемы гидроаэродинамики». т. II, ИЛ, стр. 317.
33. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951, стр. 585; G. Kortüm a. J. Bockris, Textbook of Electrochemistry, v. II, p. 400, 1951.
34. Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич, ЖФХ 32, 592 (1958).
35. Г. Гребер и С. Эрк, Основы учения о теплообмене, 1958.
36. Riddiford a. Gregory, J. Chem. Soc. London, 1956, стр. 3756.

ГЛАВА III

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ

§ 24. Общие закономерности переноса субстанций в турбулентном потоке

До сих пор, рассматривая скорости диффузионных процессов, мы ограничивались случаем ламинарного течения жидкости. На практике, однако, очень часто приходится иметь дело с турбулентным движением жидкости.

При рассмотрении диффузионных проблем, а также родственных им проблем переноса тепла, существенное значение имеет режим течения жидкости вблизи твердых поверхностей, являющихся поверхностями реакции (или охлаждаемыми и нагреваемыми поверхностями в задачах теплопередачи).

Турбулизация течения жидкости в непосредственной поверхности твердого тела имеет место:

1) в условиях внутренней задачи, когда в трубе течет поток жидкости с достаточно большим числом Рейнольдса;

2) в условиях внешней задачи, когда поверхность тела имеет необтекаемую форму (шар, цилиндр) или на поверхности имеются шероховатости и т. п.

3) при течении вдоль тела обтекаемой формы (например, вдоль пластинки или диска), но при очень больших, порядка 10^5, числах Рейнольдса.

Турбулентное течение вблизи твердых поверхностей реакции очень часто встречается на практике.

В §§ 55, 56 будет показано, что в некоторых условиях турбулизация течения у стенки возникает почти всегда, если не принимаются специальные меры для ее предотвращения.

Поскольку кинематическая вязкость жидкости ν обычно мала, течения с большими числами Рейнольдса реализуются очень легко.

Интенсификация гетерогенных превращений требует обычно перехода к турбулентному режиму движения жидкости. Турбулентный режим течения весьма часто встречается в естественных процессах.

Поэтому исследование явлений конвективной диффузии при турбулентном режиме движения имеет существенное практическое значение. Оно дополнительно увеличивается тем, что, как будет видно из дальнейшего, изучение конвективной диффузии существенно для решения проблемы теплопередачи при турбулентном движении жидкости. Наконец, оказывается, что исследование процесса диффузии может дать важные сведения о природе турбулентного движения вблизи твердой поверхности. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса конвективной диффузии в жидкостях представляет существенный интерес для современной теории турбулентности. Поэтому в дальнейшем мы подробно остановимся на вопросе конвективной диффузии в турбулентном потоке. В основу теоретического рассмотрения будет положена современная теория турбулентности, краткое изложение которой было дано в § 4.

Мы видели, что при турбулентном режиме движения происходит весьма энергичное беспорядочное перемешивание жидкости. Турбулентные пульсации переносят импульс жидкости к поверхности обтекаемого твердого тела, что приводит к появлению среднего потока импульса к поверхности.

Наличие среднего потока импульса к твердой поверхности означает, что на эту поверхность действует сила поверхностного трения. Мы видели в § 4, что перенос импульса в жидкости можно характеризовать турбулентной вязкостью $\nu_{\text{турб}}$. Напряжение трения в турбулентном потоке, движущемся вдоль твердой поверхности, выражается формулой (4,8):

$$\tau = \rho \nu_{\text{турб}} \frac{\partial U}{\partial y}.$$

При движении вдоль твердой поверхности можно считать, что изменение скоростей происходит на столь малом расстоянии от нее, что τ имеет постоянное значение, равное напряжению трения на самой стенке.

Аналогичным образом можно считать, что турбулентные пульсации переносят вещество, растворенное в жидкости.

Перенос вещества турбулентным потоком можно характеризовать турбулентным коэффициентом диффузии $D_{\text{турб}}$.

Предположим, что в турбулентно движущемся растворе существует перепад концентрации. Пусть, например, на поверхности реакции поддерживается концентрация вещества $c = 0$, в то время как в растворе она равна c_0. Тогда возникает средний систематический поток вещества к поверхности реакции, который будет пропорционален градиенту средней концентрации $\frac{\partial c}{\partial y}$. Этот поток вещества будет переноситься турбулентными пульсациями, несмотря на их вполне беспорядочный характер.

Перенос вещества беспорядочными турбулентными пульсациями аналогичен переносу вещества при молекулярной диффузии в газе:

наличие градиента концентрации приводит к тому, что на хаотическое движение газовых молекул накладывается систематическое движение в направлении падения концентрации. Точно так же наличие градиента концентрации в хаотически размешиваемой жидкости приводит к появлению систематического переноса вещества в направлении уменьшения концентрации.

Если обозначить через $j_{\text{турб}}$ средний поток вещества на 1 $см^2$ поверхности, переносимый турбулентными пульсациями, то в силу сказанного можно положить:

$$j = D_{\text{турб}} \frac{\partial c}{\partial y}, \tag{24,1}$$

где $\frac{\partial c}{\partial y}$ — градиент средней концентрации и $D_{\text{турб}}$ — коэффициент турбулентной диффузии. Знак плюс в формуле (24,1) соответствует тому, что уменьшение концентрации происходит в отрицательном направлении оси y. Коэффициент пропорциональности $D_{\text{турб}}$ в формуле (24,1) играет ту же роль, что коэффициент диффузии в обычном выражении для потока вещества, переносимого молекулярной диффузией, и имеет ту же самую размерность ($см^2/сек$). Разумеется, коэффициент турбулентной диффузии не имеет ничего общего с коэффициентом молекулярной диффузии. Он характеризует перенос вещества хаотическим турбулентным движением, тогда как коэффициент диффузии характеризует перенос вещества хаотическим молекулярным движением. Турбулентное движение жидкости изменяется с расстоянием от твердой поверхности, поэтому изменяется с расстоянием и перенос вещества турбулентными пульсациями. Таким образом, коэффициент турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ должен зависеть от расстояния до поверхности реакции.

Коэффициент турбулентной диффузии можно связать с величинами, характеризующими турбулентный поток. Именно, поскольку свойства турбулентного движения определяются величинами ρ, ΔU и l и единственной составленной из них величиной, имеющей размерность [$см^2/сек$], является произведение $\Delta U \cdot l$, мы должны положить:

$$D_{\text{турб}} \approx \Delta U l \varepsilon \tag{24,2}$$

Формула (24,2) имеет простой смысл: она является аналогом формулы кинетической теории газов

$$D \approx \lambda v. \tag{24,3}$$

В последней λ — длина свободного пробега, v — средняя скорость теплового движения молекул.

Перепишем выражение для коэффициента турбулентной диффузии в более удобном виде.

Скорости турбулентных пульсаций v' — порядка изменения средней скорости на расстояниях, порядка масштаба турбулентных пульсаций, т. е.

$$v' \approx \Delta U \approx \frac{\partial U}{\partial l} \cdot l. \qquad (24,4)$$

Поэтому для $D_{\text{турб}}$ можно написать:

$$D_{\text{турб}} \approx v' l \approx l^2 \frac{\partial U}{\partial l}. \qquad (24,5)$$

В дальнейшем мы должны будем написать выражение для диффузионного потока в турбулентном пограничном слое, существующем на поверхности твердого тела. Оказывается, что это можно сделать только на основе некоторых гипотез, касающихся характера турбулентности движения в непосредственной близости от поверхности твердого тела.

Сравнивая (4,2) с формулой (4,5) для $\nu_{\text{турб}}$

$$\nu_{\text{турб}} \sim \Delta U l \sim D_{\text{турб}}, \qquad (24,6)$$

мы видим, что коэффициент турбулентной диффузии является аналогом турбулентной вязкости и имеет, вообще говоря, тот же порядок величины. Совершенно такое же положение имеется в кинетической теории газов.

Поскольку $D_{\text{турб}}$ пропорционален макроскопическому масштабу турбулентных пульсаций, в потоке жидкости с развитой турбулентностью он превосходит коэффициент молекулярной диффузии D во много тысяч раз.

Огромное значение $D_{\text{турб}}$ обеспечивает почти полное постоянство концентрации раствора вплоть до весьма малых расстояний от поверхности реакции. Однако на малых расстояниях до твердой поверхности, как мы видели в § 4, начинает сказываться тормозящее действие стенки. Здесь масштаб движения начинает зависеть от расстояния до твердой поверхности по закону, установленному в § 4.

В § 4 мы видели, что уменьшение масштаба турбулентных пульсаций приводит к установлению логарифмического профиля скоростей (4,17).

Аналогично изменение масштаба сказывается и на распределении средней концентрации в пограничном слое.

Совершенно так же происходит перенос тепла в неравномерно нагретой жидкости. Турбулентное перемешивание обеспечивает перенос более нагретых порций жидкости к менее нагретым местам, заменяя молекулярную теплопроводность.

Если в жидкости поддерживается разность температур — например, путем помещения тела с заданной температурой, отличной от температуры жидкости, — в ней возникает систематический поток тепла от более нагретых мест к холодным.

Поток тепла может быть характеризован коэффициентом турбулентного переноса, так же как и поток импульса или вещества. На вопросах переноса тепла мы остановимся более подробно несколько позднее. Здесь же мы ограничимся замечанием о том, что все дальнейшие рассуждения могут быть непосредственно перенесены с явлений диффузии на процесс теплопередачи.

Изменение масштаба движения зависит от расстояния до твердой поверхности по закону (4,14), что приводит к уменьшению коэффициента турбулентной диффузии по закону

$$D_{\text{турб}} \sim l^2 \frac{\partial U}{\partial y} \sim y^2 \frac{\partial U}{\partial y}. \tag{24,7}$$

Соответственно для потока вещества, переносимого турбулентными пульсациями, находим:

$$j = \beta_0 y^2 \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial c}{\partial y}, \tag{24,8}$$

где β_0 — некоторая постоянная.

Рассмотрим простейший случай, когда поток вещества течет от бесконечной плоскости $y = 0$ в бесконечный объем — полупространство $y > 0$ над плоскостью. Влияние конечных размеров поверхности реакции будет учтено ниже. В этом случае поток вещества j не может, очевидно, зависеть от расстояния до плоскости $y = 0$ (от координаты y), так же как и от координаты x. В противном случае был бы нарушен закон сохранения вещества.

Таким образом, в рассматриваемом случае $j = \text{const}$. Подставляя в (24,8) закон распределения средней скорости (4,17), получаем:

$$j = \beta v_0 y \frac{dc}{dy}, \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \beta_0. \tag{24,9}$$

При этом мы пишем знак полной производной, поскольку распределение средней концентрации c не может изменяться вдоль бесконечной плоскости.

Интегрируя (24,9), получаем для распределения средней концентрации в турбулентном потоке

$$c_{\text{II}} = \frac{j}{\beta v_0} \ln y + a_1, \tag{24,10}$$

где a_1 — постоянная интегрирования. Смысл индекса II будет установлен в дальнейшем (см. табл. 2).

Формула (24,10) показывает, что в турбулентном потоке, текущем вдоль бесконечной плоскости, устанавливается логарифмическое распределение средней концентрации в зависимости от расстояния до плоскости. Этот логарифмический закон аналогичен логарифмическому закону распределения средней скорости (4,17). Однако постоянная β, входящая в логарифмический закон для распределения средней концентрации, не имеет ничего общего с постоянной α.

входящей в (4,17). Мы подчеркиваем это обстоятельство потому, что во многих работах по теории теплопередачи, в которых для температуры устанавливался логарифмический закон, аналогичный (24,10), постоянная, без всякого основания, принималась равной $\sqrt{\alpha}$. Логарифмический закон (24,10) был выведен для идеализированного случая жидкости, текущей вдоль бесконечной плоскости $y=0$.

Переходя к случаю внешнего обтекания полубесконечной пластинки ($y=0$, $x\geqslant 0$), мы на основании результатов, приведенных в § 4, можем считать закон (24,10) применимым в области конечных значений y, изменяющихся в пределах турбулентного пограничного слоя, т. е. в интервале $\delta_0 < y < d$, где d — толщина турбулентного пограничного слоя, определенная формулой (4,35), а δ_0 — толщина вязкого подслоя, даваемая формулой (4,16).

За пределами пограничного слоя масштаб движения можно считать не зависящим от расстояния до стенки (область ядра турбулентного течения). В области ядра турбулентного течения скорость, а также и концентрация имеют постоянное значение. Если c_0 — объемное значение концентрации, то при $y=d$ должно выполняться равенство

$$c_{II} = \frac{j}{\beta v_0}\ln d + a_1 = c_0,$$

позволяющее определить значение постоянной интегрирования. Логарифмический профиль скоростей в турбулентном пограничном слое может быть написан в виде

$$c_{II} = \frac{j}{\beta v_0}\ln\frac{y}{d} + c_0. \qquad (24,11)$$

Область турбулентного пограничного слоя мы будем отмечать индексом II, оставляя индекс I для ядра турбулентного течения. Концентрация c_{II} зависит не только от расстояния до поверхности пластинки, но также и от координаты x, отсчитываемой вдоль пластинки. Зависимость c_{II} от x определяется соответствующей зависимостью величин v_0 и d, даваемой формулами (4,13) и (4,35).

§ 25. Диффузионный поток

Как мы видели в § 4, на весьма малых расстояниях от стенки, в вязком подслое, логарифмический закон распределения скоростей теряет силу. Однако, как это будет ясно видно из дальнейшего, при больших значениях числа Прандтля именно эта область играет роль основного диффузионного сопротивления, определяющего величину диффузионного потока. Поэтому вопрос о механизме затухания турбулентности в вязком подслое приобретает основное значение.

В § 4 были разобраны две гипотезы о затухании турбулентности:

1) гипотеза Прандтля — Тейлора [1—3] о полном прекращении турбулентности в вязком подслое,

2) гипотеза Л. Д. Ландау и автора о постепенном затухании турбулентности.

Представление о постепенном затухании турбулентности вблизи стенки развивалось в последние годы различными авторами, главным образом в связи с вопросами теплопередачи (П. Л. Капица, С. Лин). Однако по вопросу о законе затухания единой точки зрения не существует.

Исходя из двух указанных представлений о природе движения в вязком подслое, получаем два различных выражения для характеристики потока вещества в нем. Объединяя решения внутри и вне вязкого подслоя, можно найти предельный диффузионный поток, идущий через пограничный слой.

1. Если считать, что при $y < \delta_0$ турбулентные пульсации полностью исчезают и движение становится ламинарным, а перенос вещества происходит путем молекулярной диффузии, можно положить

$$j = D \frac{\partial c}{\partial y}$$

и, поскольку $j = \text{const}$,

$$c_{\text{ш}} = \frac{j}{D} y + a_2,$$

где a_2 — постоянная интегрирования. Она может быть найдена из условия $c = 0$ при $y = 0$. При этом, очевидно, $a_2 = 0$, так что

$$c_{\text{ш}} = \frac{j}{D} y. \tag{25,1}$$

На границе вязкого подслоя, при $y \sim \delta_0$, распределение (25,1) должно непрерывным образом переходить в распределение (24,10). Именно, при $y \sim \delta_0$ имеем:

$$\frac{j}{\beta v_0} \ln \frac{\delta_0}{d} + c_0 = \frac{j}{D} \delta_0. \tag{25,2}$$

Из уравнения (25,2) можно найти величину предельного потока в виде

$$j = \frac{Dc_0}{\delta_0 - \frac{D}{\beta v_0} \ln \delta_0/d}. \tag{25,3}$$

Заменяя v_0 на $\frac{10\nu}{\delta_0}$, согласно (4,16) получаем:

$$j = \frac{Dc_0}{\delta_0 - \frac{D\delta_0}{10\nu\beta} \ln \delta_0/d} = \frac{Dc_0}{\delta_0 \left(1 - \frac{1}{10\beta \,\text{Pr}} \ln \frac{\delta_0}{d}\right)}. \tag{25,4}$$

При большом значении числа Прандтля

$$j \approx \frac{Dc_0}{\delta_0} = \frac{Dc_0 v_0}{10\nu} \sim \frac{c_0 v_0}{\text{Pr}}. \tag{25,5}$$

В этом случае оказывается, что основное «диффузионное сопротивление» лежит в ламинарном подслое, т. е. поток вещества лимитируется молекулярной диффузией через вязкий подслой. Диффузионный поток пропорционален характерной скорости турбулентных пульсаций v_0 и обратно пропорционален числу Прандтля (т. е. прямо пропорционален коэффициенту диффузии D).

По характеру распределения вещества и скоростей весь поток можно разбить на три области, как указано в табл. 2.

Таблица 2

Номер области	Значение координаты	Характеристика области	Механизм переноса		Закон распределения концентрации
			количества движения	вещества	
I	$y > d$	Развитая турбулентность	Турбулентный	Турбулентный	$c_I = \text{const}$
II	$\delta_0 < y < d$	Турбулентный пограничный слой	То же	То же	$c_{II} = \frac{j}{\beta v_0} \ln \frac{y}{d} + c_0$
III	$0 < y < \delta_0$	Вязкий подслой	Молекулярная вязкость	Молекулярная диффузия	$c_{III} = \frac{j}{D} y$

Пренебрегая зависимостью v_0 от x, не имеющей существенного значения для качественных выводов, можно считать, что формула (25,5) дает плотность диффузионного потока в любой точке пластинки.

В безразмерных критериях (25,5) можно переписать в виде

$$\text{Nu} \sim \text{Re}. \qquad (25,6)$$

Подчеркнем, что (25,5) выражает предельный закон для j, отвечающий большим числам Прандтля $\text{Pr} \gg 1$.

Предельный закон (25,5) показывает, что Nu не зависит от Pr, т. е. не зависит от коэффициента диффузии вещества.

Карман подверг критике представления Прандтля — Тейлора. Он указал на недопустимость введения резкой границы между турбулентным пограничным слоем и ламинарным подслоем. Карман [3] предложил ввести в рассмотрение так называемый буферный слой, при котором течение жидкости вблизи стенки разбивается на три области: 1) турбулентный пограничный слой, в котором количество движения и вещество переносятся турбулентными пульсациями; 2) буферный слой, в котором количество движения и вещество переносятся в рав-

ной мере турбулентными пульсациями и молекулярным механизмом; 3) ламинарный слой, в котором и количество движения и вещество переносятся молекулярным механизмом.

Следует заметить, что в оригинальных работах Прандтля, Тейлора и Кармана рассматривался процесс теплопередачи, а не переноса вещества. Из сказанного ранее (см. также § 36) ясно, что это отличие не имеет принципиального значения.

Концепция Кармана получила особенно широкое распространение в теории теплопередачи. Фактическое выражение для потока при наличии буферного слоя несколько сложнее, чем (25,4). Однако в предельном случае $\mathrm{Pr} \gg 1$ формулы Прандтля и Кармана совпадают. Это совпадение имеет простой смысл: при $\mathrm{Pr} \gg 1$, т. е. малых значениях коэффициента диффузии, как это особенно ясно видно при переходе от (25,3) к (25,5), медленной стадией прохождения вещества является прохождение им ламинарного подслоя. Диффузионное сопротивление турбулентного погранслоя, а также буферного слоя при $\mathrm{Pr} \gg 1$ оказывается меньшим, чем сопротивление ламинарного подслоя. Значение диффузионного числа Прандтля в жидкостях $\mathrm{Pr} \sim 10^3$ фактически достаточно велико для того, чтобы имело место полное совпадение формул Прандтля (25,4) и Кармана.

2. Если принять изложенную выше гипотезу о плавном затухании турбулентного движения в вязком подслое, то структура диффузионного пограничного слоя оказывается более сложной. Именно, при $d > y > \delta_0$ имеет место выведенный выше логарифмический закон распределения концентрации. При $y < \delta_0$ для плотности потока можно написать

$$j = D_{\text{турб}} \frac{\partial c}{\partial y},$$

и считать, как и в верхней части пограничного слоя, что перенос вещества турбулентными пульсациями значительно превышает перенос молекулярной диффузией.

Для нахождения $D_{\text{турб}}$ в вязком подслое мы воспользуемся общим выражением (24,5). Выражая входящие в него величины через v_0, δ_0, y, находим:

$$D_{\text{турб}} \approx \frac{v_0 y^4}{\delta_0^3}. \qquad (25,7)$$

Как и следовало ожидать, $D_{\text{турб}}$ по порядку величины совпадает с $\nu_{\text{турб}}$, определенным формулой (24,26). В вязком подслое $\nu_{\text{турб}}$ меньше, чем молекулярная вязкость ν. Однако, поскольку мы рассматриваем случай $D \ll \nu$, для $D_{\text{турб}}$ и D имеет место обратное соотношение.

Подставляя в выражение для потока значение $D_{\text{турб}}$ по (25,7), мы приходим к выражению для диффузионного потока в вязком подслое

$$j = \gamma v_0 \frac{y^4}{\delta_0^3} \frac{\partial c}{\partial y}, \qquad (25,8)$$

где γ — некоторый неизвестный числовой коэффициент. Мы указывали уже в § 4, что наряду с гипотезой (4,24) о законе затухания турбулентных пульсаций выдвигалось предположение о сохранении закона $l \sim y$ в пределах вязкого подслоя. Это предположение приводит вместо (25,7) к выражению

$$D_{\text{турб}} \sim \frac{v_0 y^3}{\delta_0^2}. \tag{25,9}$$

Интегрируя (25,8), получаем распределение концентрации в области $y < \delta_0$

$$c_{\text{III}} = -\frac{j\delta_0^3}{3\gamma v_0} \cdot \frac{1}{y^3} \cdot + a_2. \tag{25,10}$$

Необходимо, однако, учесть, что это распределение концентрации не может иметь места вплоть до самой стенки $y = 0$. Действительно, коэффициент турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ в вязком подслое быстро, как y^4, убывает с расстоянием до стенки. Поэтому на некотором расстоянии до стенки, равном δ, коэффициент турбулентной диффузии станет столь мал, что будет иметь место равенство

$$D_{\text{турб}}(\delta) = \gamma v_0 \frac{\delta^4}{\delta_0^3} = D. \tag{25,11}$$

При $y < \delta$ коэффициент турбулентной диффузии становится меньше коэффициента молекулярной диффузии. Соответственно при $y < \delta$ механизмом переноса вещества является молекулярная диффузия.

Таким образом, получается, что турбулентный поток имеет четырехслойную структуру, показанную на рис. 27.

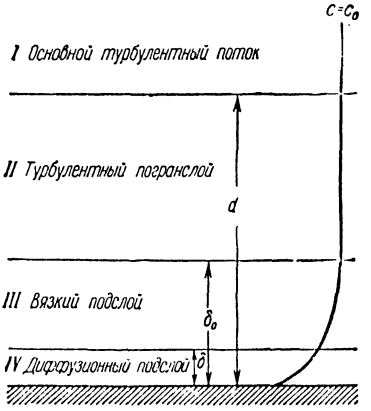


Рис. 27. Распределение диффундирующего вещества в турбулентном потоке.

Вдали от поверхности тела имеется область развитой турбулентности, являющаяся областью постоянной концентрации. Ближе к телу, в турбулентном пограничном слое, происходит медленное, подчиняющееся логарифмическому закону, уменьшение средней скорости и концентрации. В этой области молекулярная вязкость и диффузия не играют заметной роли. Количество движения и вещество переносятся турбулентными пульсациями. Еще ближе к стенке, в вязком подслое, турбулентные пульсации становятся столь малыми, что количество движения, переносимое молекулярной вязкостью, оказывается бо́льшим, чем количество движения, переносимого турбулентными пульсациями. Поскольку, однако, коэффициент диффузии D в тысячу раз

меньше, чем кинематическая вязкость, остатки турбулентных пульсаций переносят все же гораздо больше вещества, чем молекулярная диффузия. Только в самой глубине вязкого подслоя, при $y < \delta$, молекулярный механизм диффузии начинает преобладать над турбулентным.

Здесь

$$j = D \frac{\partial c}{\partial y},$$

откуда

$$c_{IV} = \frac{j}{D} y \qquad (y < \delta). \tag{25,12}$$

Постоянная a_2, входящая в формулу (25,10), находится из условия смыкания выражений для концентрации (25,10) и (25,12). В точке $y = \delta$ формулы (25,10) и (25,12) должны давать одинаковое значение для концентрации

$$a_2 = \frac{j\delta_0^3}{3\gamma v_0} \cdot \frac{1}{\delta^3} + \frac{j\delta}{D},$$

откуда

$$c_{III} = \frac{j\delta}{D} + \frac{j\delta_0^3}{3\gamma v_0}\left(\frac{1}{\delta^3} - \frac{1}{y^3}\right). \tag{25,13}$$

Из условия смыкания распределения c_{II} и c_{III} в точке $y = \delta_0$ находим поток вещества j

$$\frac{j}{\beta v_0} \ln \frac{\delta_0}{d} + c_0 = \frac{j\delta}{D} + \frac{j\delta_0^3}{3\gamma v_0}\left(\frac{1}{\delta^3} - \frac{1}{\delta_0^3}\right), \tag{25,14}$$

откуда

$$j = \frac{Dc_0}{-\frac{D}{\beta v_0} \ln \frac{\delta_0}{d} + \frac{\delta_0^3 D}{3\gamma v_0}\left(\frac{1}{\delta^3} - \frac{1}{\delta_0^3}\right) + \delta}. \tag{25,15}$$

Значение δ находим из (25,11). С учетом (4,16) имеем:

$$\delta = \left(\frac{D\delta_0^3}{\gamma v_0}\right)^{1/4} = \frac{\delta_0}{\mathrm{Pr}^{1/4}\sqrt[4]{10\gamma}} \sim \frac{10^{1/4}\nu}{\mathrm{Pr}^{1/4}\sqrt[4]{\gamma}\, v_0}. \tag{25,16}$$

Согласно (25,16) δ составляет при $\mathrm{Pr} \sim 10^3$ примерно $1/6$ часть от δ_0. Чем больше значение Pr, т. е. чем меньше D, тем меньшую долю δ_0 составляет толщина диффузионного подслоя δ. В модели Прандтля область основного диффузионного сопротивления считалась не зависящей от значения D и всегда равной толщине слоя δ_0.

Преобразуем формулу (25,15), используя значение δ из (25,16):

$$j = \frac{Dc_0}{\delta\left[1 + \frac{1}{30\gamma\,\mathrm{Pr}}\left(\frac{\delta_0^4}{\delta^4} - \frac{\delta_0}{\delta}\right) - \frac{D}{\beta v_0 \delta}\ln\frac{\delta_0}{d}\right]} =$$

$$= \frac{Dc_0}{\delta\left[1 + \frac{1}{30\gamma\,\mathrm{Pr}}\left(10\gamma\,\mathrm{Pr} - \sqrt[4]{10\gamma\,\mathrm{Pr}}\right) - \frac{\delta_0}{10\beta\,\mathrm{Pr}\,\delta}\ln\frac{\delta_0}{d}\right]}.$$

При больших значениях числа Прандтля $\mathrm{Pr} \gg 1$

$$j \approx \frac{Dc_0}{\delta\left[\frac{4}{3} - \frac{\sqrt[4]{\gamma}}{10^{3/4}\beta\,\mathrm{Pr}^{3/4}}\ln\frac{\delta_0}{d}\right]}. \qquad (25,17)$$

Выражение для j содержит две неизвестные постоянные: β и γ. Если предположить, что их значения не очень отличаются от единицы (что впоследствии будет подтверждено опытными данными), то оказывается, что второй член в знаменателе существенно меньше первого (см. следующий параграф). Тогда (25,17) можно написать в виде

$$j = \frac{Dc_0}{\frac{4}{3}\delta} = \frac{c_0 v_0}{\alpha\,\mathrm{Pr}^{1/4}}, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{4}{3}\,10^{3/4}\cdot\gamma^{-1/4}. \qquad (25,18)$$

Выражение (25,17) для диффузионного потока содержит характеристическую скорость турбулентного потока и толщину турбулентного пограничного слоя d. Формула (25,18) отличается от (25,5), прежде всего, различием в степенях числа Прандтля, входящего в обе формулы.

Мы можем выразить v_0 и d через средние величины, характеризующие течение для трех случаев: когда поверхностью реакции служат внутренняя поверхность трубы, гладкая пластинка в потоке и поверхность вращающегося диска. Это будет сделано в следующем параграфе. Здесь же мы приведем еще некоторые общие соображения.

В безразмерном виде для (25,18) имеем:

$$\mathrm{Nu} \sim \frac{v_0 L}{D\,\mathrm{Pr}^{3/4}} \approx \sqrt{k_f}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}^{1/4}. \qquad (25,19)$$

Как и в модели Прандтля, при $\mathrm{Pr} \gg 1$ основное диффузионное сопротивление оказывается сосредоточенным в диффузионном подслое δ, в котором перенос вещества осуществляется диффузией. Однако мы видим, что в нашей схеме диффузионного процесса диффузионный поток j оказывается пропорциональным $D^{3/4}$, а не D, как в схеме Прандтля. Более низкая степень при коэффициенте диффузии имеет определенный смысл (ср. § 14): чем меньше коэффициент диффузии D, тем на меньшем расстоянии от стенки перенос вещества

турбулентными пульсациями преобладает над молекулярной диффузией. Поскольку турбулентный перенос является более эффективным, чем молекулярный, можно сказать, что в нашей схеме учитывается частичная компенсация уменьшения D возрастанием роли турбулентного переноса.

То же самое можно выразить и иначе. При переносе вещества учет роли турбулентных пульсаций в вязком подслое приводит к тому, что зона основного диффузионного сопротивления — диффузионный подслой δ захватывает лишь часть вязкого подслоя δ_0.

Если бы мы придерживались гипотезы о законе затухания $l \sim y$ в области вязкого подслоя и воспользовались выражением (25,9) для коэффициента турбулентной диффузии в этой области, то вместо формул (25,16), (25,18) и (25,19) получили бы соответственно:

$$\delta \sim \delta_0 \, \mathrm{Pr}^{-1/3}, \tag{25,20}$$

$$j = \frac{c_0 v_0}{\text{const} \cdot \mathrm{Pr}^{1/3}} \tag{25,21}$$

и

$$\mathrm{Nu} \sim \sqrt{k_f} \cdot \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}^{1/3}. \tag{25,22}$$

Последние формулы содержат иные степени числа Прандтля. Соотношения (25,20) — (25,22) были получены в работе Лина, Мультона и Патнэма [4] и в работе Фильштиха [5].

В первой из этих работ авторы без каких-либо пояснений вводят в (25,20) определенный числовой коэффициент. В широко цитируемых в химической литературе и литературе по теплопередаче работах Линтона и Шервуда [6], Чильтона и Кольбэрна [7] и Лина и др. [8] указывается, что можно получить согласие теоретических формул с опытом, если принять (25,20) как некоторую эмпирическую формулу.

Нужно признать, что различие между формулами, полученными на основе нашей гипотезы о характере затухания турбулентности и гипотезы $l \sim y$ в вязком подслое, невелико. Оно сводится к изменению значения степени у числа Прандтля в формулах для $D_{\text{турб}}$, δ и j, причем различие в степени составляет всего $\frac{1}{12}$.

Измерения диффузионных, а тем более тепловых потоков не обладают достаточной точностью для того, чтобы можно было однозначно выбрать одну из гипотез затухания турбулентности в вязком подслое.

Недостаточно точны также и измерения распределения концентраций в зависимости от расстояния до стенки. Ясно, однако, что для развития современных представлений о характере турбулентного движения вблизи твердой поверхности существенно не только установление факта проникновения или непроникновения пульсаций в вязкий подслой (различие между формулами (25,5) и (25,18)), но и выбор между двумя гипотезами о характере затухания турбулентности внутри вязкого подслоя (различие между формулами (25,18) и (25,21)).

Опытные данные, обладающие требуемой точностью, были получены из электрохимических измерений.

Измерялась зависимость потока j от коэффициента диффузии D (опыты И. А. Багоцкой), а также температурная зависимость потока j (опыты А. И. Федоровой и Г. Л. Видович, см. § 57). Последняя определяется температурной зависимостью обеих материальных констант, входящих в ток j, — коэффициента вязкости и коэффициента диффузии. Поскольку эти постоянные входят в j в виде безразмерной комбинации $\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{D}$ в различных степенях, температурная зависимость j непосредственно определяется температурной зависимостью Pr в соответствующей степени.

Эти измерения будут подробнее описаны в главе VI. Здесь мы укажем лишь, что результаты измерений однозначно указывают на правильность формулы (25,18), т. е. на правильность предложенной нами гипотезы о характере затухания турбулентных пульсаций в вязком подслое. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только формулы, полученные на основе этой гипотезы.

Интересно еще качественно сравнить формулы для распределения концентраций и диффузионных потоков при ламинарном и турбулентном режиме течения. При турбулентном режиме толщина диффузионного подслоя весьма мала по сравнению с толщиной ламинарного пограничного слоя. Соответственно этому закон распределения концентрации с расстоянием от твердой стенки, выражаемый формулами (25,12) и (25,13), приводит к весьма резкому изменению концентрации вблизи стенки. На расстояниях, превышающих толщину δ_0, концентрация практически слабо зависит от расстояния до стенки (в соответствии с формулой (24,11)). Таким образом, при переходе от ламинарного течения к турбулентному распределение концентрации в зависимости от расстояния должно становиться более крутым. Крутизна распределения должна быстро возрастать с увеличением числа Рейнольдса турбулентного потока. Последнее утверждение лучше всего иллюстрируется фотографиями, приведенными на рис. 28 и 29. Фотографии эти, заимствованные из цитированной выше работы Лина, Мультона и Патнэма, представляют интерферометрическое измерение распределения концентрации вблизи электрода, обтекаемого турбулентным потоком. Электрод представлял часть стенки трубы, через которую прокачивался раствор. Первая фотография относится к числу Рейнольдса $\mathrm{Re} = 2000$, вторая — к $\mathrm{Re} = 7200$.

Переходя к сравнению формул для диффузионного потока при ламинарном и турбулентном течениях, следует, прежде всего, указать на то, что диффузионный поток при турбулентном режиме пропорционален более высокой степени скорости (или числа Рейнольдса), близкой к первой, тогда как при ламинарном режиме он пропорционален корню квадратному из скорости. Далее, из (25,18) видно, что диффузионный поток при турбулентном течении пропорционален

коэффициенту диффузии в степени $^3/_4$ (а не $^2/_3$, как при ламинарном режиме течения). Мы видим, что зависимость диффузионного потока от коэффициента молекулярной диффузии не только не исчезает, но, напротив, оказывается более резко выраженной.

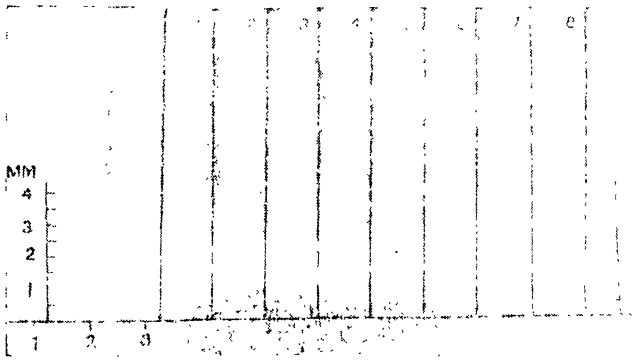


Рис. 28. Распределение скоростей у стенки Re = 2000.

Это имеет, как мы видели выше, простой смысл — улучшение условий размешивания снижает роль удаленных от стенки областей течения в общем диффузионном сопротивлении, которое при $Re \gg 1$

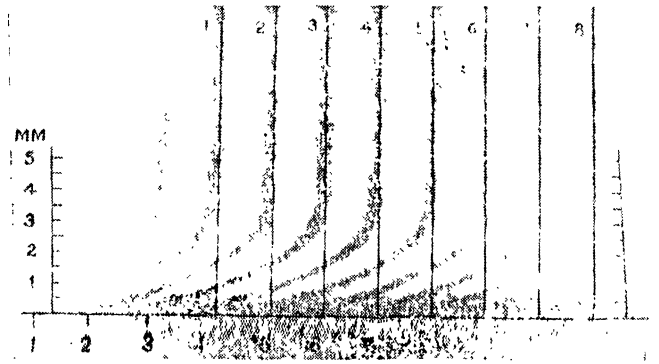


Рис. 29. Распределение скоростей у стенки Re = 7200.

и $Pr \gg 1$ целиком лежит в области диффузионного подслоя. Сходные соображения были высказаны на VIII Менделеевском съезде в Москве (1959 г.) Шервудом (США).

Мы специально подчеркнули этот результат потому, что в литературе до последнего времени продолжают высказываться противоположные взгляды. Именно, часто утверждается, что при развитой турбулентности диффузионный поток перестает зависеть от коэффициента

молекулярной диффузии диффундирующих веществ. Так, например, Д. А. Франк-Каменецкий [9] на стр. 27 своей монографии «Диффузия и теплопередача в химической кинетике» пишет: «Вывод, что в предельной области чистой турбулентности критерий Маргулеса (равный в наших обозначениях отношению $\frac{j}{U_0 c_0}$. — *В. Л.*) должен стремиться к постоянному значению, следует из того, что при этом протекание процесса перестает зависеть от молекулярных констант и определяется только величинами, характерными для турбулентности потока».

Аналогичная точка зрения выражалась в работах В. В. Кафарова [10]. В ряде работ Кольтгофа [11] в пользу этой точки зрения приводились данные, полученные в опытах по диффузии к поверхности реакции весьма малых размеров (так называемый «микроэлектрод»).

Независимость диффузионного потока j от молекулярных констант и, в частности, от коэффициента диффузии D выражала бы тот факт, что основное диффузионное сопротивление лежит в области развитой турбулентности.

Подобный вывод противоречит всей совокупности представлений в турбулентном потоке.

Основное значение области подторможенного движения для диффузионного сопротивления особенно ярко проявляется при относительно малых числовых значениях коэффициентов диффузии (т. е. $\mathrm{Pr} \gg 1$). Следует отметить, что приведенные общие соображения Д. А. Франк-Каменецкого и др. не были подкреплены какими-либо конкретными расчетами.

Что же касается экспериментальных данных Кольтгофа, то они противоречат всей совокупности остальных экспериментальных работ. По-видимому, в эти измерения вкрались какие-то экспериментальные неточности. Следует заметить, что в последние годы новых работ Кольтгофа, связанных с использованием указанной выше методики, более не появлялось.

§ 26. Диффузионный поток на внутренность трубы и на поверхность пластинки

Рассмотрим, прежде всего, случай, когда поверхностью реакции служит внутренняя поверхность трубы, по которой протекает турбулентный поток. В этом случае распределение концентрации можно считать логарифмическим вплоть до центра трубы, т. е. положить $d \sim R$ (см. § 4).

Характеристическую скорость v_0 можно по формуле (4,38) выразить через среднюю скорость течения по трубе U_0:

$$v_0 = U_0 \cdot \sqrt{\frac{k_f}{2}},$$

где k_f — коэффициент сопротивления.

Оценим предварительно роль обоих членов, стоящих в знаменателе формулы (25,17).

Можно, очевидно, написать:

$$\ln\frac{\delta_0}{R}\approx\ln\frac{10\nu}{v_0R}=\ln\left\{\frac{10}{\sqrt{\frac{k_f}{2}}}\frac{\nu}{U_0R}\right\}=\ln\frac{10}{\mathrm{Re}\sqrt{\frac{k_f}{2}}}.$$

Для k_f можно воспользоваться эмпирической формулой

$$k_f=\frac{0{,}32}{\mathrm{Re}^{1/4}},\quad \mathrm{Re}\leqslant 10^6.$$

При

$$\mathrm{Re}\sim 10^5 \text{ имеем } \ln\frac{10}{\mathrm{Re}\sqrt{\frac{k_f}{2}}}\approx\ln 400\sim 6.$$

При $\mathrm{Pr}\sim 10^3$ первый член в знаменателе (25,17) больше второго примерно в 40 раз (если считать постоянные α и $\frac{1}{\beta}$ порядка единицы). Поэтому (25,17) можно написать в виде

$$j=\sqrt{\frac{k_f}{2}}\frac{U_0c_0}{\alpha\,\mathrm{Pr}^{1/4}}. \tag{26,1}$$

При $\mathrm{Re}>10^6$ эмпирическая формула для k_f имеет более сложный вид,

$$k_f=0{,}0032+\frac{0{,}221}{\mathrm{Re}^{0{,}237}}, \tag{26,2}$$

и вычисления по формуле (26,1) становятся несколько более кропотливыми. Однако общий характер зависимости потока от скорости в принципе не изменяется. Плотность потока на внутренность трубы не зависит от координаты, отсчитываемой вдоль трубы, за исключением входного участка, длина которого около 100 диаметров.

Из формулы (26,1) видно, что толщину диффузионного слоя δ при турбулентном потоке можно представить в следующем виде:

$$\delta=\frac{1{,}41\alpha\,\mathrm{Pr}^{1/4}\cdot D}{\sqrt{k_f}U_0}. \tag{26,3}$$

Сравнивая выражение (26,3) с (4,16), видим, что

$$\delta\approx\frac{\alpha\delta_0}{\mathrm{Pr}^{1/4}}. \tag{26,4}$$

Таким образом, толщина диффузионного слоя удовлетворяет неравенству

$$\delta<\delta_0<R.$$

Смысл последнего неравенства ясен: благодаря малости коэффициента диффузии D турбулентное размешивание обеспечивает постоянство концентрации во всей области турбулентного пограничного слоя и частично во внешней части вязкого подслоя. Как будет показано ниже, фактически можно считать, что δ составляет около $^1/_4$ или $^1/_5$ от δ_0.

Аналогичные формулы могут быть написаны для пластинки, обтекаемой турбулентным потоком. Единственным отличием является то, что в случае пластинки коэффициент сопротивления k_f, как и v_0, изменяется от точки к точке вдоль пластинки. Поэтому плотность потока, выражаемая формулой (26,1), в которой теперь k_f относится к пластинке, оказывается медленно изменяющейся функцией координаты x вдоль пластинки.

На опыте обычно измеряется не плотность потока, а самый поток, текущий на всю поверхность реакции,

$$I = \frac{bc_0U_0}{1{,}41\alpha\,\mathrm{Pr}^{1/4}} \int_0^l \sqrt{k_f}\,dx. \tag{26,5}$$

Величина $\sqrt{k_f}$ является медленно изменяющейся функцией координаты вдоль пластинки, определяемой соотношением

$$\frac{1}{\sqrt{k_f}} = 4{,}1 \lg (k_f \cdot \mathrm{Re}) + 1{,}7. \tag{26,6}$$

Наряду с коэффициентом сопротивления в выражении для закона сопротивления пользуются интегральным коэффициентом сопротивления, отнесенным на единицу длины пластинки. Последний определяется как отношение полной силы, действующей на одну сторону пластинки, к напору и длине пластинки, т. е.

$$K_f = \frac{F}{\frac{\rho U_0^2}{2} \cdot l} = \frac{\int_0^l k_f\,dx}{l}.$$

Можно показать [12], что с логарифмической точностью при больших значениях чисел Рейнольдса

$$K_f = k_f\left(1 + \frac{1}{\ln (\mathrm{Re}\, k_f \cdot 4{,}15)}\right), \tag{26,7}$$

значение k_f берется из выражения (26,6) при $x = l$.

Можно показать также, что

$$\sqrt{K_f} = \sqrt{k_f}\left(1 + \frac{1}{\ln 4{,}15 k_f\,\mathrm{Re}}\right). \tag{26,8}$$

Поэтому с логарифмической точностью

$$I = \frac{blc_0\sqrt{K_f}U_0}{1{,}41\varkappa\,\mathrm{Pr}^{1/4}} = \frac{\sqrt{K_f}c_0U_0S}{1{,}41\varkappa\,\mathrm{Pr}^{1/4}}. \qquad (26{,}9)$$

Таким образом, полный диффузионный поток на поверхность пластинки оказывается пропорциональным площади S, U_0 и $\mathrm{Pr}^{-1/4}$. Значение коэффициента сопротивления определяется из выражения (26,7) и при больших значениях числа Рейнольдса приближенно выражается полуэмпирической формулой [13]

$$\sqrt{K_f} = \frac{1}{0{,}8\ln \mathrm{Re}^{1,3}} \approx \frac{0{,}27}{\mathrm{Re}^{0,1}}. \qquad (26{,}10)$$

При турбулентном течении жидкости в пограничном слое диффузионный поток на пластинку зависит от скорости в степени, несколько меньшей единицы (около 0,9). Формула (26,9) показывает, что в отличие от случая ламинарного пограничного слоя [ср. формулу (16,3)] подобие между передачей количества движения и вещества нарушается. Этому отвечает половинная степень при коэффициенте сопротивления K_f. Выражение (26,9) для потока качественно можно применять при турбулентном пограничном слое на теле произвольной формы.

Непосредственная количественная проверка формулы (26,9) для потока на пластинку и применение ее на практике несколько затрудняется следующим обстоятельством: турбулентный пограничный слой появляется не сразу в точке набегания потока на тело, а лишь на некотором расстоянии от нее, когда ламинарный пограничный слой, образующийся на передней части тела, успеет турбулизоваться.

Благодаря этому полный поток на пластинку будет выражаться некоторой комбинацией из потока в ламинарном слое [формула (15, 13)] и потока в турбулентном слое. В степенной зависимости j от скорости потока U_0 будет фигурировать степень n, значение которой колеблется между 0,5 и 0,9.

По мере роста числа Рейнольдса и степени турбулентности потока степень n будет приближаться к 0,9.

Указанная трудность совершенно идентична с известным в гидродинамике осложнением при проверке формулы (4,37).

Найденное выражение для I можно переписать в следующем безразмерном виде:

$$\mathrm{Nu} = \frac{Il}{Dc_0S} = \frac{\sqrt{K_f}}{1{,}41\varkappa}\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}^{1/4}. \qquad (26{,}11)$$

Числовое значение константы $\varkappa$ было определено на опыте.

§ 27. Диффузионный поток на вращающийся диск

Большое удобство для экспериментальной проверки излагаемой теории представляет изучение закономерностей, определяющих диффузионный поток, направленный на вращающийся диск.

Турбулентный пограничный слой на поверхности вращающегося диска подробно изучался экспериментально и теоретически.

Этот слой возникает на очень хорошо отполированном и центрированном диске при значении числа Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{a^2\omega}{\nu} \approx 5 \cdot 10^4.$$

Обычно же турбулентный пограничный слой на диске возникает при $\mathrm{Re} \sim 10^4$.

Для вычисления полного тока удобнее воспользоваться выражением (25,18). В нем пульсационная скорость v_0 является функцией расстояния r до оси вращения.

Если a — радиус диска, то полный поток на его поверхность с одной ее стороны

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^a jr\,dr\,d\varphi = \frac{2\pi c_0}{a\mathrm{Pr}^{1/4}} \int_0^a v_0 r\,dr. \qquad (27,1)$$

Пульсационная скорость v_0 может быть исключена из подынтегрального выражения формулы (27,1) при помощи соотношений, полученных в теории турбулентного пограничного слоя на вращающемся диске [14].

Из теории турбулентного пограничного слоя на вращающемся диске следует, что расстояние до оси вращения r_0, пульсационная скорость v_0, число Рейнольдса и момент сил трения M могут быть выражены через некоторый параметр ξ. При больших числах Рейнольдса соответствующие выражения имеют вид

$$r = \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} e^{\xi/2} \xi^{1/2} \sqrt{3A^3C}, \qquad (27,2)$$

$$v_0 = \frac{\omega r}{A\xi}, \qquad (27,3)$$

$$M = \frac{8\pi AC}{3} \nu\rho a^3 \omega \frac{e^\xi}{\xi}, \qquad (27,4)$$

где A и C — постоянные, а параметр ξ весьма велик по сравнению с единицей. Вводя безразмерный коэффициент момента K_M, определяемый как

$$K_M = \frac{M}{\rho\omega^2 a^5},$$

можем выразить его через ξ,

$$K_M = \frac{8\pi}{9A^2\xi^2}. \tag{27,5}$$

При помощи выражений (27,2) — (27,5) можно вычислить интеграл в формуле (27,1). Подставляя в эту формулу значение пульсационной скорости v_0 согласно выражению (27,3), получаем:

$$I = \frac{2\pi c_0 \omega}{\alpha \,\mathrm{Pr}^{1/4} A} \int_0^a \frac{r^2\, dr}{\xi}. \tag{27,6}$$

Входящее в подынтегральное выражение расстояние до оси вращения r можно заменить его значением, соответствующим большим числам Рейнольдса. Оно дается формулой (27,2).

В дальнейших расчетах мы будем считать, что при $\mathrm{Re} \gg 1$ ξ также велико.

Тогда, исходя из выражений (27,2), (27,4) и (27,5), можно найти

$$\frac{\omega}{A}\int_0^a \frac{r^2\, dr}{\xi} \approx \frac{\mathrm{Re}^{3/2}\sqrt{K_M}}{\sqrt{18\pi}} \cdot \omega^{-1/2}\nu^{1/2}. \tag{27,7}$$

При вычислении выражения (27,7) использовано то обстоятельство, что $\xi \gg 1$, так что, например,

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(e^{\xi/2}\xi^{1/2}\right) \approx \frac{1}{2}\,\xi^{1/2}e^{\xi/2}$$

и

$$\int e^{3\xi/2}\xi^{1/2}\, d\xi \approx \frac{2}{3}\,\xi^{1/2}e^{3\xi/2}.$$

Поэтому окончательно

$$I \approx \frac{2}{\sqrt{18\pi}} \frac{\sqrt{K_M}\, c_0 S\,(a\omega)}{\alpha\,\mathrm{Pr}^{1/4}}. \tag{27,8}$$

Сравнение формулы (27,8) с данными опыта позволяет найти числовое значение постоянной α (см. § 43).

Эта формула совершенно идентична формуле (26,9) по своему общему характеру и отличается лишь тем, что $\sqrt{K_f}$ здесь заменен $\sqrt{K_M}$ и введен числовой коэффициент $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Для коэффициента момента можно написать приближенное выражение [14]

$$K_M = \frac{0{,}1}{\left(\frac{a^2\omega}{\nu}\right)^{1/5}}. \tag{27,9}$$

Поэтому окончательно

$$I \approx \frac{0{,}01 c_0 S}{\alpha \,\mathrm{Pr}^{1/4}} (a\omega) \cdot \left(\frac{\nu}{a^2\omega}\right)^{1/10}, \qquad (27{,}10)$$

или в безразмерной форме

$$\mathrm{Nu} = \frac{Ia}{SDc_0} \approx \frac{0{,}01}{\alpha} \mathrm{Pr}^{1/4} \mathrm{Re}^{0{,}9}. \qquad (27{,}11)$$

§ 28. Диффузионный поток к поверхности тела необтекаемой формы

Выше мы ограничивались вычислением диффузионных потоков на тела обтекаемой формы.

Диффузия к телам необтекаемой формы имеет некоторые особенности, отличающие ее от описанной выше.

В качестве примера рассмотрим диффузионный поток на поверхности цилиндра, ось которого ориентирована поперек потока. Вся поверхность цилиндра может быть разделена на две области, в каждой из которых условия диффузии совершенно различны. Передняя часть цилиндра обтекается ламинарным потоком, образующим пограничный слой. В кормовой области, позади линии отрыва, поверхность цилиндра омывается турбулентным потоком.

Из общих соображений, приведенных в § 9, ясно, что диффузионный поток на переднюю часть цилиндра по порядку величины не отличается от вычисленного нами выше потока на поверхность пластинки. Это подтверждает также и непосредственный расчет, который без труда может быть выполнен для окрестности точки набегания. Здесь решение уравнения пограничного слоя приводит к следующим выражениям для компонентов скоростей:

$$v_t = \frac{4U_0 x}{d}\eta,$$

$$v_n = -\left(\frac{4\nu U_0}{d}\right)^{1/2}\eta^2,$$

где U_0 — скорость невозмущенного потока вдали от цилиндра, d — диаметр цилиндра, x — расстояние от точки набегания и

$$\eta = \left(\frac{4U_0}{\nu d}\right)^{1/2}\frac{y}{2}.$$

Уравнение конвективной диффузии в пограничном слое после подстановки v_t и v_n и введения новой переменной η приобретает вид

$$c'' + \mathrm{Pr}\,\eta^2 c' = 0. \qquad (28{,}1)$$

Решением его, удовлетворяющим условиям

$$\begin{aligned} c &= c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty, \\ c &= 0 \quad \text{при} \quad y = 0, \end{aligned} \qquad (28{,}2)$$

служит:

$$c = \frac{c_0 \int\limits_0^{\eta} \exp\left\{-\mathrm{Pr}\int\limits_0^{\eta}\eta^2\,d\eta\right\} d\eta}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\mathrm{Pr}\int\limits_0^{\eta}\eta^2\,d\eta\right\} d\eta}. \qquad (28,3)$$

Диффузионный поток на поверхность цилиндра равен соответственно

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = D\left(\frac{4U_0}{\nu d}\right)^{1/2} \frac{c_0}{\int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{3}\,\mathrm{Pr}\,\eta^3\right\} d\eta}. \qquad (28,4)$$

Поскольку $\mathrm{Pr} \gg 1$, последнее выражение можно написать приближенно в виде

$$j \approx D\left(\frac{U_0}{\nu d}\right)^{1/2} \frac{c_0}{\mathrm{Pr}^{1/3}}. \qquad (28,5)$$

Имеющийся в этом выражении коэффициент может быть точно вычислен только для окрестности точки набегания; однако по порядку величины формула (28,5) справедлива на всей поверхности, омываемой ламинарным потоком. В кормовой поверхности цилиндра диффузионный поток определяется формулой (26,9). Поэтому полный диффузионный поток на поверхность цилиндра может быть представлен в виде суммы

$$I = C_1 \frac{196}{360} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot D\left(\frac{U_0}{\nu d}\right)^{1/2} \frac{1}{\mathrm{Pr}^{1/3}} + \frac{164}{360} C_2 \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\sqrt{K_f}\,U_0 c_0}{\mathrm{Pr}^{3/4}}. \qquad (28,6)$$

Первое слагаемое выражает здесь поток на переднюю часть цилиндра (до точки отрыва), второе — на заднюю. Постоянные C_1 и C_2 не могут быть очень точно определены. Однако нет оснований считать их существенно отличными от единицы. Формула (28,6) показывает, что диффузионные потоки на переднюю и заднюю части цилиндра сравнимы между собой. Однако по мере роста скорости набегающего потока U_0 первое слагаемое суммы (28,6) растет, как $U_0^{1/2}$, а второе — как $U_0^{0,9}$. Поэтому можно ожидать, что с увеличением скорости удельный вес второй части диффузионного потока будет возрастать. Диффузионный поток на кормовую часть цилиндра становится при достаточно больших скоростях потока больше, чем на переднюю.

Этот вывод кажется парадоксальным потому, что на переднюю часть цилиндра набегает необедненный (или необогащенный в случае растворения) раствор. Нужно помнить, однако, что в зоне турбулентности происходит весьма энергичное размешивание раствора, причем турбулентные пульсации захватывают сравнительно большие объемы жидкости, а струя обедненного раствора уходит от поверх-

ности тела в глубь жидкости и не омывает поверхности цилиндра позади линии отрыва. Полученный нами вывод о распределении диффузионного потока по поверхности цилиндра имеет совершенно общий характер и относится ко всем телам необтекаемой формы. К сожалению, мы не располагаем в настоящее время данными, которые позволили бы подвергнуть его количественной проверке. Можно лишь указать, что он качественно подтверждается данными по теплопередаче от поверхности цилиндра и сферы (см. § 56). Это позволяет рекомендовать использование в качестве поверхности реакции тела необтекаемой формы в тех случаях, когда желательно получить возможно больший диффузионный поток. Хотя выведенные выше количественные выражения потока рассчитаны для конвективной диффузии в жидкости, качественно они могут применяться и для характеристики диффузии в газовой фазе. В частности, полученные результаты могут быть использованы при анализе явления испарения капель. Заметим в связи с этим, что полученный результат принципиально противоречит работе академика Лейбензона [15], вычислявшего диффузионный поток на поверхность сферы, обтекаемой газом ($\mathrm{Re} \gg 1$). В этой работе производится расчет потока только до точки отрыва. При этом неосновательно принимается, что диффузионный поток после точки отрыва не отличается от потока до точки отрыва.

Нужно еще указать, что в расчет диффузионного потока до точки отрыва в цитированной работе вкралась ошибка: в диффузионном уравнении опущен, как малый, член $v_y \frac{\partial c}{\partial y}$. В действительности он имеет тот же порядок величины, что и сохраненный член $v_x \frac{\partial c}{\partial x}$. В этом проще всего убедиться непосредственным вычислением по формуле (20) цитированной работы академика Лейбензона.

Указанное обстоятельство привело к тому, что в формуле, определяющей диффузионный поток до точки отрыва, стоит неправильный показатель степени при U_0.

§ 29. Диффузионный поток на шероховатую поверхность при ламинарном течении. Растворение тела вблизи угла

При вычислении диффузионных потоков мы до сих пор предполагали, что поверхность реакции является гладкой.

Наличие на поверхности реакции шероховатостей существенно изменяет картину обтекания поверхности и соответственно величину диффузионного потока к поверхности. Под шероховатостями мы подразумеваем выступы над поверхностью тела произвольной формы, которые расположены на достаточно больших расстояниях друг от друга. Среднее расстояние между шероховатостями должно быть велико по сравнению с их размерами. Последние мы будем характеризовать высотой h.

При рассмотрении влияния шероховатостей на характер обтекания поверхности следует различать случаи ламинарного и турбулентного течений вблизи поверхности реакции.

Рассмотрим, прежде всего, случай ламинарного течения. Предположим, что размер шероховатости велик по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя δ_0. Тогда шероховатости будут возвышаться над пограничным слоем и обтекаться непосредственно основным, не заторможенным у поверхности потоком жидкости.

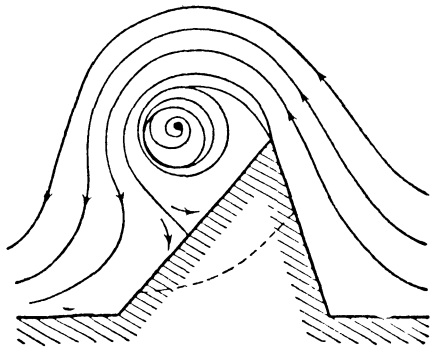


Рис. 30. Обтекание выступа.

Пунктиром показана форма, которую принимает растворяющийся выступ.

Составим число Рейнольдса для этого обтекания. Оно равно, очевидно, $\mathrm{Re}_{\text{шер}} = \frac{U(h)\,h}{\nu}$. Если число Рейнольдса шероховатости $\mathrm{Re}_{\text{шер}}$ будет превышать 20—50, то обтекание шероховатости, как и всякого другого тела необтекаемой формы, будет сопровождаться отрывом и турбулизацией течения.

На рис. 30 схематически изображено обтекание шероховатости. На задней (лежащей ниже по потоку) стороне шероховатости возникает турбулентное течение, тогда как передняя сторона шероховатости обтекается ламинарным потоком жидкости. Турбулентное течение позади шероховатости постепенно затухает, хотя это затухание происходит на расстояниях, существенно превышающих размер шероховатости.

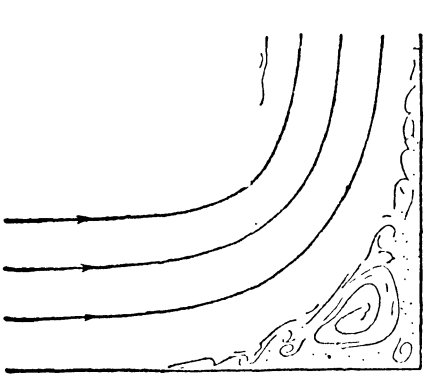


Рис. 31. Образование турбулентности перед углом.

Другой пример шероховатости представлен на рис. 31. Здесь рост давления происходит не только на задней стороне выступа, но также и перед ним — в области угла жидкость оказывается заторможенной, а давление соответственно повышенным. Благодаря этому перед шероховатостью происходит такой же отрыв и, так же как и на задней ее стороне, возникает турбулентное течение[1]). Возникновению турбулентного течения позади шероховатостей отвечает

[1]) Примечание при корректуре. Этот эффект количественно разобран в работе [21].

усиление размешивания жидкости и увеличение диффузионного потока. Порядок величины диффузионного потока на отдельную шероховатость определяется формулой (28,6). Однако, поскольку число шероховатостей, их форма и размеры не могут считаться строго определенными, следует ограничиться лишь качественными выводами:

1) наличие шероховатостей способствует установлению турбулентного течения вблизи поверхности твердого тела и улучшению условий размешивания жидкости;

2) при растворении в жидкостях тел с шероховатой поверхностью растворение шероховатостей должно идти быстрее, чем остальной массы тела.

На рис. 30 пунктиром показан схематически характер изменения формы отдельной шероховатости при растворении тела.

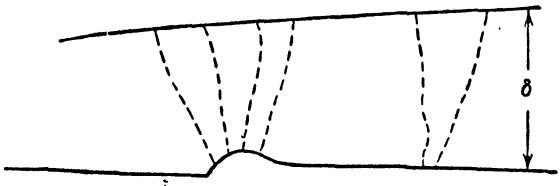


Рис. 32. Пути, проходимые частицами, растворяющимися с шероховатости и с гладкой поверхности.

Лучшие условия перемешивания на шероховатостях должны способствовать их сглаживанию в процессе растворения тела. В таком общем виде этот вывод применим не только к рассмотренным выше крупным шероховатостям, но также и к весьма малым, размеры которых ничтожны по сравнению с толщиной δ эффективного диффузионного слоя. Это показано на рис. 32, где пунктиром изображены пути, проходимые частицами, переходящими в раствор с шероховатости и с участка гладкой поверхности. В последнем случае они, очевидно, длиннее и растворение происходит медленнее, чем в первом. Факт растворения шероховатостей и полировки растворяющихся тел хорошо известен и используется в практике для так называемой анодной полировки металлов.

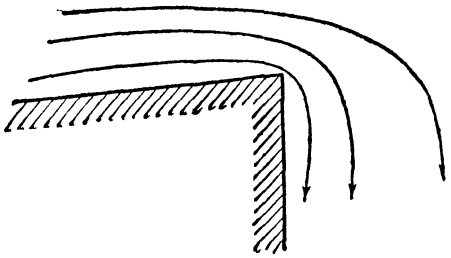


Рис. 33. Линии тока жидкости, обтекающей угол при малых числах Рейнольдса.

Рассмотрим вопрос о растворении тела вблизи выпуклого или вогнутого угла. При медленном течении жидкости вдоль одной из плоскостей, образующих сторону выпуклого угла (рис. 33), поток

жидкости плавно поворачивается около угла, превращаясь в поток, текущий вдоль второй плоскости. Однако при больших числах Рейнольдса картина существенно изменяется. Поток жидкости теперь срывается с твердой поверхности и продолжает распространяться в прежнем направлении, образуя струю, движущуюся относительно неподвижной массы жидкости. Однако подобный режим течения неустойчив. Поверхность, разделяющая движущуюся и неподвижную жидкость, размывается, и ламинарный режим движения заменяется турбулентным. На рис. 34 показана та картина течения, которая

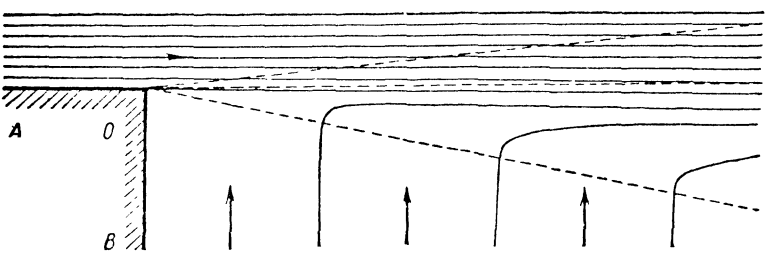


Рис. 34. Линии тока жидкости, обтекающей угол при больших числах Рейнольдса.

Пунктиром показана зона турбулентности.

фактически возникает при срыве жидкости с угла. В области пограничной пунктирными прямыми показано турбулентное течение (турбулентная струя), стрелками вдоль плоскости OB показан поток жидкости, подтекающий в зону турбулентного течения.



Рис. 35. Образование турбулентности внутри углубления.

Приведенные результаты полезны для решения вопроса о растворении углубления в обтекаемом теле. Предположим, что в растворяющемся теле имеется углубление, размер которого h существенно превышает толщину пограничного слоя на теле.

Если имеет место условие $\frac{U_0 h}{\nu} \gg 1$, то в углублении возникает интенсивное перемешивание жидкости, связанное с образованием в нем зоны турбулентности. Этим явлением, по-видимому, вызывается ускорение коррозии металлов в весьма быстром потоке

жидкости при возникновении кавитации. Кавитация изъязвляет поверхность металла, создавая на ней углубления довольно заметного размера (порядка 1 *мм*). Углубления, первоначально образовавшиеся при кавитации, подвергаются особенно быстрому растворению вследствие указанного выше эффекта. Ускорение растворения должно иметь место также и при достаточно быстром течении жидкости возле вогнутого тела (рис. 36). Вначале вблизи угла возникает застойная зона, причем, как всегда, уменьшению скорости потока отвечает повышение давления. Повышенное давление препятствует течению жидкости в пограничном слое. В результате в некоторой точке O возникает отрыв течения от стенки и турбулизация течения. При этом «застойная зона» у вершины угла превращается в зону турбулентного перемешивания. Соответственно растворение в этой зоне начинает происходить не медленнее, а быстрее, чем на плоскости AB. Усиленное растворение (коррозия) металлов в углах наблюдается на опыте. Следует заметить, что описанное явление турбулизации жидкости у вершины угла может иметь место не только при вынужденной, но также и при естественной конвекции.

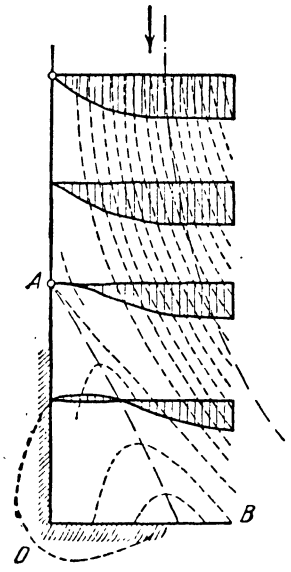


Рис. 36. Течение вблизи угла.

Пунктиром показаны линии тока, сплошными кривыми — профиль скоростей. Зона угла заполнена турбулентным потоком.

§ 30. Диффузионный поток на шероховатую поверхность при турбулентном течении вблизи поверхности

Рассмотрим теперь случай, когда течение жидкости у твердой поверхности имеет характер турбулентного течения.

Если размер шероховатостей велик по сравнению с толщиной пограничного слоя d, то они обтекаются невозмущенным потоком, как отдельные тела необтекаемой формы.

Большой практический интерес представляет, однако, случай шероховатостей, высота которых h мала по сравнению с d, но велика по сравнению с толщиной вязкого подслоя δ_0 (т. е. $\delta_0 \ll h \ll d$).

Наличие шероховатостей существенно влияет на характер турбулентного течения. Именно жидкость будет совершать вокруг шероховатостей турбулентное движение, которое можно охарактеризовать величинами ρ, τ и h (но не будет зависеть от вязкости ν, поскольку, по предположению, $\mathrm{Re}_{\text{шер}} = \frac{v_0 h}{\nu} \gg \frac{v_0 \delta_0}{\nu} \approx 1$). Из соображений размерности ясно, что скорость этого движения, по порядку величины,

будет иметь значение $v_0 \approx \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}$. Таким образом, в турбулентном потоке, текущем вдоль шероховатой поверхности, в отличие от потока, текущего вдоль гладкой поверхности, скорость становится малой (порядка v_0) при $y \approx h$, а не на расстоянии, равном толщине вязкого подслоя $y \approx \delta_0$.

Масштаб турбулентных пульсаций может быть поэтому представлен в виде

$$l \sim y + h.$$

При этом логарифмический закон распределения средней скорости вблизи шероховатой поверхности приобретает вид

$$u = v_0 \ln \frac{y+h}{h}.$$

Вводя новую переменную $y' = y + h$, можем переписать выражение для u в виде

$$u = v_0 \ln \frac{y'}{h}. \tag{30,1}$$

При этом, чтобы не вводить новых обозначений, мы новую координату обозначили через y'.

Изменению распределения скоростей отвечает также изменение закона сопротивления. Простой расчет [16] показывает, что коэффициент сопротивления в случае шероховатой пластинки не зависит от числа Рейнольдса и определяется формулой

$$\sqrt{\frac{0{,}34}{K_f^{\text{шер}}}} = \ln\left(\frac{x}{h}\sqrt{K_f^{\text{шер}}}\right). \tag{30,2}$$

Действительно, исключая v_0 из формул (4,13) и (30,1) для логарифмического профиля вблизи шероховатой поверхности, а также из общего выражения (4,35) для толщины турбулентного пограничного слоя d, мы приходим к формуле (30,2).

Поскольку коэффициент сопротивления при обтекании шероховатой поверхности (пластинки) не зависит от Re, сила сопротивления точно пропорциональна квадрату скорости U^2.

Гидродинамические формулы (30,1), (30,2) хорошо согласуются с опытом. Однако их еще недостаточно для решения интересующей нас задачи о нахождении диффузионного потока. При $\mathrm{Pr} \gg 1$ для нахождения диффузионного потока необходимо рассмотреть распределение скоростей в области $y < h$. Распределение скоростей в этой области раньше не интересовало гидродинамиков и ими не исследовалось. Рассмотрим сперва случай крупных шероховатостей, таких, что $\mathrm{Re}_{\text{шер}} = \frac{hv_0}{\nu} \gg 1$. Для таких шероховатостей естественно сделать

предположение, что в области $y \approx h$ имеется турбулентное движение, масштаб которого определяется размером шероховатости h, т. е.

$$l \approx h. \tag{30,3}$$

В качестве аргументов в пользу такого предположения можно выдвинуть следующие соображения. С поверхности шероховатостей происходит срыв течения, поскольку $\mathrm{Re}_{\text{шер}} \gg 1$. Поэтому движение в области $y \approx h$ должно быть турбулентным. Характер движения в этой области не может зависеть от вязкости ν, но он должен зависеть от размеров шероховатости h. Единственной величиной размерности [*см*] является при этом сам размер h, так что масштаб турбулентных пульсаций должен быть пропорциональным h. Наглядно это можно интерпретировать так: чем больше размеры шероховатостей, тем больше масштаб срывающихся с них вихрей. Масштаб турбулентных вихрей, отрывающихся от шероховатости, должен быть таков, чтобы они захватывали всю область порядка размеров шероховатости (т. е. область турбулентного следа за шероховатостью). Если бы мы предположили, что в области $y \ll h$ масштаб движения $l \approx y$, то мы вновь пришли бы к логарифмическому профилю скоростей и получили бы неверный результат — оказалось бы, что распределение скоростей у шероховатой поверхности имеет такой же вид, как и у гладкой.

Все указанные соображения делают гипотезу (30,3) довольно наглядной и правдоподобной. Однако, поскольку нельзя отвести любой закон вида $l \approx h^n y^{1-n}$, окончательное решение вопроса может быть найдено только из опытных данных.

Приняв гипотезу (30,3), мы можем при помощи общих формул (4,5) и (4,8) составить выражение для эффективного коэффициента турбулентной вязкости в области $y \lesssim h$ и соответствующего напряжения трения в следующем виде:

$$\nu_{\text{турб}} \approx h^2 \frac{\partial U}{\partial y}, \tag{30,4}$$

$$\tau \approx \rho \nu_{\text{турб}} \frac{\partial U}{\partial y} \approx \rho h^2 \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2. \tag{30,5}$$

Распределение средней скорости турбулентного течения в области $y \leqslant h$ получается из (30,5) с учетом условия

$$U \approx v_0 \quad \text{при } y = h. \tag{30,6}$$

Интегрируя выражение (30,5) и выражая τ через v_0, находим с учетом условия (30,6)

$$U = v_0 \frac{y}{h}. \tag{30,7}$$

Распределение скоростей (30,7) справедливо, однако, не при любых $y < h$, но лишь до тех пор, пока соответствующее число

Рейнольдса $\frac{U(\delta_0)\cdot\delta_0}{\nu}$ не станет равным 1. Таким образом, у самой стенки в жидкости всегда возникает вязкий подслой. Толщина вязкого подслоя δ_0 определяется условием

$$\frac{U(\delta_0)\cdot\delta_0}{\nu}=\frac{v_0\delta_0^2}{h\nu}\approx 1,$$

откуда

$$\delta_0\approx\left(\frac{\nu h}{v_0}\right)^{1/2}=\frac{h}{\sqrt{\mathrm{Re}_{\text{шер}}}}. \tag{30,8}$$

Распределение скоростей в турбулентном потоке (30,7) справедливо на расстояниях от стенки, удовлетворяющих неравенству $\delta_0\leqslant y\lesssim h$. При меньших значениях y в вязком подслое распределение этих скоростей будет определяться линейным законом (4.31), но с коэффициентом, зависящим от молекулярной вязкости.

Зная распределение средних скоростей, мы можем обратиться к рассмотрению непосредственно интересующей нас задачи нахождения распределения концентрации. Последняя должна удовлетворять тем же условиям, что и в § 25:

$$\begin{aligned} c&=c_0 \quad \text{при } y\approx d,\\ c&=0 \quad \text{при } y=0. \end{aligned} \tag{30,9}$$

В области $d>y>h$ закон распределения концентрации будет выражаться той же формулой (24,11), что и в случае гладкой поверхности. В области $\delta_0<y<h$, исходя из общих формул (24,3) и (24,4), получим следующее выражение для эффективного коэффициента турбулентной диффузии:

$$D_{\text{турб}}\approx h^2\frac{\partial U}{\partial y}\approx v_0 h, \tag{30,10}$$

и, следовательно, для концентрации в этой области имеем:

$$c=\frac{j}{v_0 h}y+\text{const}. \tag{30,11}$$

В областях $\delta<y<\delta_0$ и $0<y<\delta$ распределение концентрации выражается формулами, выведенными в § 25. Воспользуемся приближенной формулой

$$j\approx\frac{Dc_0}{\delta}\approx\frac{Dc_0\,\mathrm{Pr}^{1/4}}{\delta_0}, \tag{30,12}$$

ранее полученной для значения плотности диффузионного потока на пластинку. При $\mathrm{Pr}\gg 1$, когда основную роль в диффузионном потоке играет перенос вещества, происходящий в глубине вязкого подслоя, изменение закона распределения концентрации вне вязкого подслоя в первом приближении не существенно. Гораздо большую роль играет изменение толщины самого вязкого подслоя, а также

величины v_0. Подставляя в формулу (30,12) значение δ_0 из выражения (30,8), находим

$$j = \frac{Dc_0 v_0^{1/2} \mathrm{Pr}^{1/4}}{\nu^{1/2} h^{1/2}} \approx \frac{c_0 D^{3/4} v_0^{1/2}}{\nu^{1/4} h^{1/2}}. \qquad (30,13)$$

Пользуясь соотношением $v_0 = \sqrt{\frac{K_f^{\text{шер}}}{2}}\, U$, перепишем формулу (30,13) в виде

$$j \approx \frac{\sqrt[4]{K_f^{\text{шер}}}\, U^{1/2} D^{3/4} c_0}{\nu^{1/4} h^{1/2}}. \qquad (30,14)$$

Диффузионный поток оказывается пропорциональным корню квадратному из скорости жидкости.

В безразмерном виде выражение (30,14) запишется так:

$$\mathrm{Nu}_{\text{шер}} \approx \frac{jl}{Dc_0} \approx \sqrt[4]{K_f^{\text{шер}}}\, \mathrm{Re}^{1/2} \mathrm{Pr}^{1/4} \left(\frac{l}{h}\right)^{1/2}. \qquad (30,15)$$

Формула (30,15) показывает, что в случае шероховатой поверхности безразмерный диффузионный поток (отнесенный к единице истинной поверхности) пропорционален $\mathrm{Re}^{1/2}$, $\mathrm{Pr}^{1/4}$ и $\left(\frac{l}{h}\right)^{1/2}$.

Здесь следует отметить, что формула (30,15) допускает следующую погрешность: она определяет поток вещества на «низины» между «возвышенностями» — шероховатостями. При ее выводе не учтено, что сами шероховатости, выдающиеся в пограничный слой, находятся в несколько привилегированном положении в диффузионном отношении. Поэтому формула (30,15) дает несколько заниженное значение для диффузионного потока. Нужно иметь также в виду, что полная истинная поверхность шероховатого тела при значительном числе шероховатостей может быть существенно больше, чем кажущаяся поверхность тела. При вычислении полного потока диффузии следует величину, получаемую по формуле (30,15), умножать на истинную поверхность. При малом числе шероховатостей различие между истинной и кажущейся поверхностями исчезает, но при этом теряет смысл и формула (30,15); в случае очень малого числа шероховатостей на единице площади они не будут влиять на распределение скоростей.

Наряду с разобранным случаем больших шероховатостей следует рассмотреть случай малых шероховатостей $\mathrm{Re}_{\text{шер}} = \frac{hv_0}{\nu} \sim 1$. В этом случае естественно предположить, что спектр турбулентных пульсаций обрывается на уровне $y \sim h$ от стенки. Постепенное затухание, имеющее место у гладкой стенки, искажается действием шероховатостей. В качестве предельного случая можно рассмотреть случай

полного торможения жидкости в углублениях между шероховатостями. Этому предельному случаю отвечает закон переноса вещества, отличающийся от полученного выше. Именно, считая жидкость неподвижной, можно написать распределение (30,11) в области $0 \leqslant y \leqslant h$ и сомкнуть его непосредственно с логарифмическим распределением (24,10). Это дает

$$j = \alpha\gamma v_0 c. \tag{30,16}$$

Следует, однако, подчеркнуть, что последняя формула относится лишь к углублениям между шероховатостями. При интегрировании вдоль поверхности пришлось бы учесть часть поверхности, непосредственно покрытую шероховатостями. В итоге можно ожидать, что диффузионный поток на поверхность, покрытую мелкими шероховатостями, будет выражаться формулой, средней между формулой для гладкой поверхности (26,9) и формулой (30,16). Диффузионный поток будет пропорционален U^n, где n несколько ближе к 1, чем в случае гладкой поверхности. Получение количественной формулы является, однако, затруднительным, поскольку она зависит от точного рельефа поверхности.

Имеющийся экспериментальный материал не позволяет подвергнуть найденные формулы сколько-нибудь убедительному сравнению с опытом. Оно представило бы несомненный интерес. Заметим в заключение, что в выводе формулы (30,15) предположение $\mathrm{Pr} \gg 1$ было весьма существенным. В случае $\mathrm{Pr} \approx 1$ большое значение приобретают процессы переноса вне вязкого подслоя.

§ 31. Об аналогии между конвективной диффузией и поверхностным трением при турбулентном режиме течения жидкости

Мы неоднократно уже указывали на аналогию между переносом импульса и переносом субстанции в движущейся жидкости.

Под переносом субстанции можно при этом понимать как перенос вещества, так и перенос тепла, о котором речь будет идти ниже. Следует, прежде всего, подчеркнуть, что в тех случаях, когда может быть получено конкретное, хотя бы и приближенное, решение задачи о переносе субстанции, пользоваться этим решением предпочтительнее, чем несовершенной аналогией между переносом импульса и переносом субстанции.

Опасность непосредственного использования этой аналогии может быть особенно ярко проиллюстрирована на примере разобранной в § 28 задачи об обтекании тела необтекаемой формы.

Мы видели, что вблизи передней критической точки (точки набегания потока) плотность диффузионного потока оказывалась постоянной (ср. (28,5)). Если вычислить, однако, сопротивление трения в этой области, то оказывается, что оно обращается в нуль

в самой точке набегания, а вблизи точки набегания растет пропорционально расстоянию от нее. Таким образом, здесь нет никакой аналогии между переносом субстанции и импульса.

Сейчас мы обсудим эту аналогию в случае турбулентного режима движения жидкости, когда принято обычно считать аналогию применимой.

Напишем поток субстанции и поток импульса на некоторую бесконечную плоскость в виде

$$j = (D + D_{\text{турб}}) \frac{\partial c}{\partial y} = (D + \beta \overline{lv}) \frac{\partial c}{\partial y}, \tag{31,1}$$

$$\tau = \rho (\nu + \nu_{\text{турб}}) \frac{\partial u}{\partial y} = \rho (\nu + \alpha \overline{lv}) \frac{\partial u}{\partial y}, \tag{31,2}$$

где l — масштаб пульсаций и v — пульсационная скорость, черта означает усреднение и α и β — постоянные, вообще говоря, различные. Вне вязкого подслоя формулы (31,1) и (31,2) приводят к логарифмическому профилю с разными значениями постоянных.

Представление о полном подобии в распределении субстанции и скорости в турбулентном потоке было развито впервые Рейнольдсом в применении к распределению температуры — так называемая аналогия Рейнольдса. Мы видим, что нет теоретических оснований считать эту аналогию справедливой даже при $\mathrm{Pr} = 1$.

Поэтому даже в случае $\mathrm{Pr} = 1$, как видно из приведенных формул, отсутствует полная идентичность в распределении скоростей и концентрации.

Только при малоправдоподобном допущении $\alpha = \beta$ возникает полное подобие этих полей.

При $\mathrm{Pr} \neq 1$ ситуация еще более усложняется.

При $\mathrm{Pr} \approx 1$ можно приближенно считать, что распределение скоростей и концентрации можно представить в виде

$$\left.\begin{aligned} v &= v_0 f\left(\frac{y}{\delta_0}\right), \\ c &= \frac{j}{c_0 v_0} \varphi\left(\frac{y}{\delta_0}\right), \end{aligned}\right\} \tag{31,3}$$

где f и φ — различные функции одного аргумента $\frac{y}{\delta_0}$ (δ_0 — толщина вязкого подслоя).

На основе такой гипотезы можно без труда получить соотношение, связывающее распределения скоростей и вещества друг с другом.

В ряде работ (см., например, [16]) указанной гипотезе приписывался универсальный характер. В действительности уже в самом предположении (31,3) заключено допущение об общности механизма переноса импульса и субстанции.

Мы видели, однако, что при $\mathrm{Pr} \gg 1$ эта общность отсутствует.

При $\mathrm{Pr} \gg 1$ не только нарушается подобие в распределении концентрации и скорости, но это нарушение имеет глубокий характер: имеются области, где вещество и импульс имеют разный механизм переноса. Поэтому нельзя более считать, что распределения скоростей и концентрации зависят, хотя бы и разным образом, от одного аргумента $\frac{y}{\delta_0}$.

Так, из формул § 4 и § 24 видно, что во внешней части пограничного слоя действительно $v = f\left(\frac{y}{\delta_0}\right)$, а $c = \frac{j}{c_0 v_0} \varphi\left(\frac{y}{\delta_0}\right)$. В более глубокой области v по-прежнему зависит только от значения функции $f\left(\frac{y}{\delta_0}\right)$, тогда как c определяется не только отношением $\frac{y}{\delta_0}$, но и значением $\frac{\delta}{\delta_0}$. Поэтому предлагаемые в литературе способы определения расчетным путем распределения температур или концентраций $\left(\text{функции } \varphi\left(\frac{y}{\delta_0}\right)\right)$ по известному из опыта распределению скоростей $\left(\text{функции } f\left(\frac{y}{\delta_0}\right)\right)$ при $\mathrm{Pr} \gg 1$ оказываются непригодными.

Часто представляет интерес сопоставление диффузионных (или тепловых) потоков с силой трения.

В ламинарном потоке, как мы видели в § 16, для тел обтекаемой формы имеет место пропорциональность между этими величинами.

В турбулентном потоке дело обстоит несколько сложнее.

Если распределения скоростей и концентраций имеют тождественный характер, то очевидно, что будет иметь место пропорциональность j и τ.

Однако уже допущения о разных значениях коэффициентов α и β нарушают эту пропорциональность.

Мы ограничимся интересующим нас больше всего случаем $\mathrm{Pr} \gg 1$. В простейшем случае бесконечной пластинки можно сопоставить диффузионный поток с силой трения.

Учитывая (4,38) и (4,13), имеем:

$$j \sim \sqrt{k_f} \frac{U_0 c_0}{\mathrm{Pr}^{2/4}} \sim \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \frac{c_0}{\mathrm{Pr}^{2/4}},$$

где τ — локальное напряжение трения, зависящее от расстояния до края пластинки. С помощью (26,9) можно написать аналогичное соотношение между средним током $\frac{I}{S}$ и средним напряжением трения $\frac{F}{S}$:

$$\frac{I}{S} \sim \sqrt{k_f} \frac{U_0 c_0}{\mathrm{Pr}^{2/4}} \sim \sqrt{\frac{F}{\rho S}} \frac{c_0}{\mathrm{Pr}^{2/4}}.$$

Последнее соотношение справедливо лишь с логарифмической степенью точности.

Мы видим, что I пропорционально $\sqrt{F}$, а не F. Кроме того, коэффициент пропорциональности существенно зависит от Pr.

Указанные обстоятельства существенно снижают целесообразность использования количественной аналогии между конвективной диффузией и трением при $\mathrm{Pr} \gg 1$.

§ 32. Движение частиц, взвешенных в турбулентном потоке

Для ряда задач, которые будут рассмотрены ниже (см. § 33 и § 41), существенный интерес представляет движение частиц, взвешенных (витающих) в турбулентном потоке.

Мы будем предполагать, что число таких частиц в единице объема жидкости достаточно мало для того, чтобы можно было пренебречь их влиянием на движение жидкости.

Частицы, взвешенные в потоке, будут увлекаться турбулентными пульсациями и описывать в жидкости сложные траектории. Турбулентный поток мы будем предполагать однородным и изотропным. Для дальнейшего нам понадобятся некоторые дополнительные характеристики поля скоростей и ускорений однородного и изотропного турбулентного потока.

В § 4 мы рассматривали изменение скорости движения на расстоянии λ, которое дается формулой (4,9)

$$v_\lambda \approx \left(\frac{\varepsilon \cdot \lambda}{\rho}\right)^{1/3} \quad \text{при } \lambda > \lambda_0. \tag{32,1}$$

Величина v_λ представляет вместе с тем скорость турбулентных пульсаций масштаба λ. Скорость v_λ уменьшается с масштабом λ по закону «одной трети».

Движению масштаба λ ($\lambda > \lambda_0$), происходящему со скоростью v_λ, отвечает характерный период T_λ. Период T_λ может зависеть только от масштаба движения λ и характеристики турбулентного потока $\left(\frac{\varepsilon}{\rho}\right)$. Поскольку $\lambda > \lambda_0$, T_λ не может зависеть от вязкости жидкости.

Из величин $\left(\frac{\varepsilon}{\rho}\right)$ и λ можно составить только одну комбинацию размерности времени

$$T_\lambda = \left(\frac{\lambda^2 \rho}{\varepsilon}\right)^{1/3} \sim \frac{\lambda}{v_\lambda}. \tag{32,2}$$

Период растет с масштабом движения, как $\lambda^{2/3}$, так что наибольшими периодами обладают крупномасштабные пульсации. Найдем изменение скорости данного движущегося объема жидкости во времени.

Очевидно, что скорость пульсаций можно представить в виде

$$v_\lambda = \frac{d\lambda}{dT} \sim \frac{\lambda}{T_\lambda}. \tag{32,3}$$

Определим теперь ускорение турбулентных пульсаций масштаба λ. Ускорение можно представить в виде

$$w_\lambda = \frac{dv_\lambda}{dT} \sim \frac{v_\lambda}{T_\lambda} \sim \frac{\lambda}{T_\lambda^2} \sim \left(\frac{\varepsilon}{\rho}\right)^{2/3} \cdot \frac{1}{\lambda^{1/3}}. \tag{32,4}$$

Мы видим, что при уменьшении масштаба пульсаций их ускорение увеличивается.

Значительным ускорением обладают мелкомасштабные пульсации, а наибольшим — пульсации порядка внутреннего масштаба турбулентности λ_0. К ускорению пульсаций масштаба $\lambda \sim \lambda_0$ формула (32,4), разумеется, неприменима, поскольку у таких пульсаций начинает сказываться влияние вязкости. У пульсаций масштаба $\lambda \sim \lambda_0$ скорость по порядку величины равна

$$v_{\lambda_0} \sim \frac{\nu}{\lambda_0}, \tag{32,5}$$

так как $\mathrm{Re}_{\lambda_0} \sim 1$. Период пульсаций масштаба λ_0 равен по порядку величины

$$T_{\lambda_0} \sim \frac{\lambda_0}{v_{\lambda_0}} \sim \frac{\lambda_0^2}{\nu} \sim \left(\frac{\nu}{\varepsilon_0}\right)^{1/2}, \tag{32,6}$$

где обозначено $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{\rho}$.

Ускорение турбулентных пульсаций масштаба λ_0 равно

$$w_{\lambda_0} \sim \frac{\partial v_{\lambda_0}}{\partial t} \sim \frac{v_{\lambda_0}}{T_{\lambda_0}} \sim \frac{v_{\lambda_0}^2}{\lambda_0} \sim \frac{v_{\lambda_0}^3}{\nu} \sim \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{1/4}}. \tag{32,7}$$

Формула (32,7) дает значение ускорения по порядку величины. А. М. Яглом [17] на основе теории локальной изотропной турбулентности А. Н. Колмогорова получил точное выражение для W_{λ_0}, которое оказалось отличающимся от (32,7) числовым множителем $\sqrt{3}$:

$$w_{\lambda_0} = \sqrt{3}\,\frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{1/4}}. \tag{32,8}$$

В области $\lambda \ll \lambda_0$ движение приобретает квазивязкий характер. Квадратичные члены в уравнении Навье — Стокса в области внутреннего масштаба турбулентности малы по сравнению с линейными. Поэтому взаимодействие между отдельными турбулентными пульсациями прекращается и каждая из пульсаций затухает независимо от остальных.

Периоды пульсаций перестают зависеть от масштаба движения ($\lambda < \lambda_0$) и сохраняют значение (32,6). Скорости турбулентных пульсаций зависят от масштаба λ по закону

$$v_\lambda \sim \frac{v_\lambda}{\lambda_0} \cdot \lambda \sim \frac{\lambda}{T_{\lambda_0}}. \qquad (32,9)$$

Соответственно ускорение в области внутреннего масштаба турбулентности

$$w_\lambda \sim \frac{v_\lambda}{T_{\lambda_0}} \sim \frac{v_{\lambda_0}^2}{\lambda_0^2} \cdot \lambda. \qquad (32,10)$$

Ускорения, так же как и скорости, уменьшаются с λ линейно.

Таким образом, наибольшими ускорениями обладают турбулентные пульсации масштаба $\lambda \sim \lambda_0$. Эти пульсации имеют также минимальный период T_{λ_0}.

На основе полученных здесь формул можно исследовать движение частиц, взвешенных в турбулентном потоке.

§ 33. Диффузия к частицам, взвешенным в турбулентном потоке. Элементарный акт процесса экстрагирования

Одним из важных случаев гетерогенных физико-химических процессов является процесс, происходящий на поверхности мелких частиц, взвешенных в турбулентном потоке. В ряде технологических процессов приходится иметь дело с растворением мелких частиц при энергичном взмучивании жидкости вращающимися мешалками. Извлечение растворимой составной части из твердых или жидких веществ методом растворения в жидкости носит название экстракции. В частности, если экстрагирование производится из твердого тела водой, то такой процесс называют также выщелачиванием. При экстрагировании растворимая составная часть переходит из взвешенных твердых или жидких частиц в растворитель. Очевидно, что обычный процесс растворения является предельным случаем экстракции, при котором не остается нерастворимого остатка. Окончательное извлечение растворяющегося вещества из раствора производится путем перегонки или кристаллизации и представляет отдельный процесс.

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда извлечение производится из мелкой суспензии твердых частиц. Вопроса об экстрагировании из жидких частиц мы коснемся в § 72. Экстрагирование из крупных частиц, лежащих неподвижно на дне аппарата и омываемых текущим растворителем, представляет частный случай процесса растворения частиц необтекаемой формы.

Экстрагирование из весьма мелко размолотых частиц, находящихся в растворителе в виде суспензии, встречается особенно часто

в гидрометаллургии. В виде примера можно указать извлечение золота из руды при помощи цианистого раствора, получение растворов алюминия из боксита обработкой серной кислотой и т. п. [18]. Процесс экстракции сахара из стружки сахарной свеклы представляет основной процесс сахарного производства.

Идея технологического оформления процесса экстракции заключается в том, что диспергированные твердые частицы более или менее длительно выдерживаются в энергично размешиваемом растворителе. Поверхность частиц омывается растворителем, и растворяющийся компонент переходит с поверхности твердой частицы в раствор. Обычно медленной стадией процесса является стадия растворения, зависящая от быстроты отвода растворяющегося компонента от поверхности частицы в глубь раствора. Растворение производится из частиц сравнительно больших размеров, значительно бо́льших, чем внутренний масштаб турбулентности.

Другим случаем гетерогенной реакции, идущей на поверхности частиц, взвешенных в турбулентном потоке, является реакция, происходящая на поверхности измельченных частиц катализатора. Примером такой реакции могут служить процессы гидрирования жиров. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва [19], рассмотрев огромный экспериментальный материал в области изучения процесса гидрирования жиров, установили, что реакция гидрирования может протекать как в кинетической, так и в диффузионной области. В частности, при известной концентрации катализатора и скорости размешивания жидкой фазы медленной стадией процесса является диффузия растворенного в жидкой фазе водорода к поверхности частиц катализатора.

При проведении реакции гидрирования и других каталитических реакций в жидкой фазе средние размеры частиц катализатора варьируют в широких пределах (10^2—10^5 *см*).

Таким образом, в различных случаях на практике встречаются самые разнообразные размеры взвешенных частиц.

Перемешивание раствора производится обычно мешалками различных типов. В результате работы мешалок в жидкости, заполняющей реакционный сосуд, устанавливается состояние развитой турбулентности. Максимальные скорости турбулентных пульсаций по порядку величины равны наибольшей скорости движения мешалки: $U_0 \approx \omega R$, где ω — угловая скорость и R — радиус мешалки. Наибольший масштаб турбулентных пульсаций $l \approx R$.

Пульсации крупного масштаба увлекают частицу вместе с прилегающими к ней слоями жидкости, перенося их как целое.

Если, однако, плотность частицы ρ отлична от плотности жидкости ρ_0, то это увлечение не может быть полным. Самые мелкомасштабные движения жидкости не смогут увлекать в свое движение частицу и по отношению к ним частица будет вести себя, как неподвижное твердое тело. Жидкость, принимающая участие в этих

мелкомасштабных движениях, будет обтекать поверхность частицы, и в прилегающей к поверхности частицы жидкости возникнет размешивание соответствующего масштаба. Пульсации промежуточного масштаба будут вовлекать в свое движение частицу не полностью.

Из сказанного ясно, что вопрос об увлечении частицы турбулентными пульсациями в общем случае, т. е. когда плотность частицы отлична от плотности жидкости, подлежит специальному рассмотрению.

Составим уравнение движения жидкости и частицы. Обозначим через $\mathbf{F}$ силу, действующую на частицу со стороны жидкости. Частица и жидкость образуют замкнутую систему. Пусть $\mathbf{v}_1$ — вектор скорости частицы, а $\mathbf{v}_0$ — вектор скорости жидкости в том месте, где находится частица.

Если бы частица полностью увлекалась жидкостью, так что $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_0$, то на частицу действовала бы такая же сила, как и на жидкость, заключенную в том же объеме, т. е. действовала бы сила $\rho_0 V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}$, где ρ_0 — плотность жидкости и V — объем частицы.

При неполном увлечении жидкость будет обтекать частицу, которая при этом может считаться движущейся по отношению к жидкости с относительной скоростью $\mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0$. При этом она испытывает силу сопротивления $\mathbf{F}_{\text{сопр}}$. Поэтому на тело, частично увлекающееся жидкостью, действует суммарная сила $\mathbf{f}$,

$$\mathbf{f} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{\text{сопр}} = \rho_0 V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} + \mathbf{F}_{\text{сопр}}.$$

Уравнение движения частицы имеет вид

$$\rho V \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} = \rho_0 V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} + \mathbf{F}_{\text{сопр}}. \qquad (33,1)$$

Вводя относительную скорость, получим:

$$\rho V \frac{d\mathbf{u}}{dt} = (\rho_0 - \rho) V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} + \mathbf{F}_{\text{сопр}}. \qquad (33,1')$$

Поскольку размеры частицы a велики по сравнению с λ_0, при движении ее в жидкости со скоростями u большими, чем $v_{кр}$, соответствующее число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{ua}{\nu} \gg 1$. Поэтому для $\mathbf{F}_{\text{сопр}}$ можно написать:

$$\mathbf{F}_{\text{сопр}} = -K_f \rho_0 S u \mathbf{u},$$

где S — площадь сечения частицы.

Таким образом, при движении частицы с $\mathrm{Re} \gg 1$ имеем:

$$\rho V \frac{d\mathbf{u}}{dt} = (\rho - \rho_0) V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} - K_f \rho_0 S u^2 \qquad (33,2)$$

(поскольку векторы $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}_0$ параллельны друг другу).

При формулировке уравнения (33,2) мы опустили член, характеризующий дополнительную реакцию на тело, вызванную движением тела относительно жидкости. Как известно [20], последняя пропорциональна относительному ускорению и плотности среды. Оценки показывают, что при малой плотности среды (по сравнению с плотностью вещества частицы) — именно этот случай нас, по существу, и будет интересовать в дальнейшем — этот член мал. Ускорение частицы $\frac{du}{dt}$ можно записать в виде

$$\frac{du}{dt} \sim \frac{u}{T^*}, \tag{33,3}$$

где T^* — период движения частицы, связанный со скоростью u и масштабом движения, совершаемого частицей под действием увлекающей ее турбулентной пульсации λ, соотношением

$$T^* \sim \frac{\lambda}{u}. \tag{33,4}$$

Поэтому для ускорения частицы можно написать:

$$\frac{du}{dt} \sim \frac{u^2}{\lambda}. \tag{33,5}$$

Ускорение пульсации масштаба λ дается формулой (32,4). Подставляя (33,5) и (32,4) в уравнение движения частицы (33,1), находим:

$$\rho V \frac{u^2}{\lambda} \sim (\rho - \rho_0) V \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{2/3} \frac{1}{\lambda^{1/3}} - K_f \rho_0 S u^2. \tag{33,6}$$

Отсюда получаем для скорости относительного движения

$$u \sim [(\rho - \rho_0) V]^{1/2} \frac{\varepsilon^{1/3} \lambda^{1/3}}{\rho_0^{1/3} [\rho V + K_f \rho_0 S \lambda]^{1/2}}. \tag{33,7}$$

При некотором значении λ относительная скорость имеет наибольшее возможное значение $u_{\max}$. Соответствующее значение λ найдется из условия

$$\frac{\partial u}{\partial \lambda} = 0.$$

Простое вычисление дает

$$(\lambda)_{u_{\max}} = \frac{2}{K_f} \frac{\rho}{\rho_0} \frac{V}{S}, \tag{33,8}$$

и максимальная скорость

$$u_{\max} \sim \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho}\right)^{1/2} \left(\frac{V}{S}\right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{1/3} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \left(\frac{2}{K_f}\right)^{1/3}. \tag{33,9}$$

В том случае, когда плотность вещества частицы велика по сравнению с плотностью среды, как это имеет место, например, при

движении твердых частиц или капель в газе, т. е. при $\rho \gg \rho_0$, имеем:

$$u_{\max} \sim \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{1/3} \left(\frac{V}{S}\right)^{1/3} \left(\frac{2}{K_f}\right)^{1/3}. \qquad (33,10)$$

В случае сферических частиц радиуса a формула (33,10) может быть соответственно написана в виде

$$u_{\max} \sim \frac{1}{3^{5/3}\sqrt[3]{K_f}} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} (2a)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{1/3}. \qquad (33,11)$$

Числовой коэффициент в (33,11) вряд ли имеет существенное значение. Он приведен лишь для того, чтобы подчеркнуть отсутствие в этой формуле значительных числовых коэффициентов.

$u_{\max}$ представляет ту предельную относительную скорость, с которой жидкость обтекает взвешенную в ней частицу.

Оценим еще отношение члена $(\rho - \rho_0) V \cdot \frac{dv_0}{dt}$ к неучтенному члену, связанному с дополнительной реакцией, связанной с относительным ускорением. Для сферической частицы последний равен

$$\frac{\rho_0 V}{2} \frac{du}{dt} \sim \frac{\rho_0 V}{2} \left(\frac{u}{T^*}\right)_{\lambda \sim \lambda_{\max}}.$$

Составляя указанное отношение, находим:

$$(\rho - \rho_0) V \frac{dv_0}{dt} : \frac{\rho_0 V}{2} \frac{du}{dt} \sim \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \sim \frac{\rho}{\rho_0} \gg 1,$$

что и оправдывает сделанное нами приближение. При $\rho \gg \rho_0$ можно, таким образом, не учитывать так называемой «присоединенной массы» $\frac{\rho_0 V}{2}$.

При выводе формулы (33,11) мы пренебрегали влиянием поля тяжести на движение частицы.

Интересно сравнить найденное выражение для скорости жидкости по отношению к частице с изменением скорости турбулентных пульсаций на расстоянии λ, равном размеру частицы $2a$. Сравнение (33,11) и (4,9) показывает, что при

$$\rho \sim \rho_0 \qquad u_{\max} \sim v_{\lambda = 2a}. \qquad (33,12)$$

Таким образом, скорости, с которыми жидкость обтекает частицу, из-за наличия инерционных эффектов и из-за изменения турбулентных скоростей оказываются одного порядка величины. Наоборот, при $\rho \gg \rho_0$

$$\frac{u}{v_{\lambda = 2a}} \sim \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3}. \qquad (33,13)$$

Например, в газе при $\rho/\rho_0 \sim 10^3$ u превышает $v_{\lambda=2a}$ на порядок величины. То же можно записать в виде

$$u \sim \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3}\left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{1/3}(2a)^{1/3} \sim v_{\lambda=\lambda_{u_{\max}}}.$$

Таким образом, частицу обтекают пульсации, имеющие не масштаб $2a$, а существенно больший масштаб $\lambda = \lambda_{u_{\max}}$.

Сравним еще периоды движения частицы T^* и турбулентных пульсаций T масштаба $\lambda \sim 2a$. Из определений (32,2), (4,9) и (33,11) следует, что при $\rho \gg \rho_0$ отношение этих периодов равно

$$\frac{T}{T^*} \sim \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{1/3} \sim \frac{v_{\lambda=2a}}{u}.$$

Рассмотрим теперь аналогичную задачу о движении в турбулентном потоке для частиц, размер которых a существенно меньше внутреннего масштаба турбулентности. В этом случае мы можем написать для ускорения $\frac{dv_0}{dt}$ жидкости ее максимальное значение, даваемое формулой (32,8). Очевидно, что именно это ускорение будет давать наибольший вклад в силу, действующую на частицу. Поскольку размер частицы меньше λ_0, а скорость ее относительного движения, как мы увидим ниже, меньше скорости v_λ, число Рейнольдса $\frac{ua}{\nu} < \frac{v_{\lambda_0}\lambda_0}{\nu} \sim 1$.

Поэтому для силы сопротивления, испытываемой частицей в ее относительном движении, можно написать формулу Стокса

$$\bar{F} = -\alpha \cdot a\rho u, \tag{33,14}$$

где α — числовой коэффициент, для сферической частицы равный 6π. Тогда уравнение движения частицы можно написать в виде

$$\rho V \frac{du}{dt} = (\rho - \rho_0) V w_{\lambda_0} - \alpha \cdot a\rho u. \tag{33,15}$$

Оценим по порядку величины входящие в (33,15) члены $\rho V \frac{du}{dt}$ и $(\rho - \rho_0) V w_{\lambda_0}$. Можно, очевидно, написать:

$$\rho V \frac{du}{dt} \sim \rho V \frac{u}{T} \lesssim \rho V \frac{u}{T_\lambda}, \tag{33,16}$$

$$(\rho - \rho_0) V w_\lambda \sim (\rho - \rho_0) V \frac{v_\lambda}{T_{\lambda_0}} \sim \rho V \frac{v_\lambda}{T_{\lambda_0}}. \tag{33,17}$$

Если предположить, что скорость движения жидкости по отношению к частице размером $a < \lambda_0$ мала по сравнению с v_λ, то первый член в (33,15) можно опустить и записать (33,15) в виде

$$\alpha a\rho u \sim (\rho - \rho_0) V w_{\lambda_0} \tag{33,18}$$

или

$$u \sim \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \frac{V}{\alpha \nu a} w_{\lambda_0}. \qquad (33,19)$$

Для сферических частиц

$$u \sim \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0} a^2 \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}}. \qquad (33,20)$$

Формула (33,20) означает, что движение частицы имеет **квазистационарный** характер. Частица движется в поле турбулентных ускорений w_0 с постоянной скоростью совершенно таким же **образом**, как она двигалась бы в каком-либо ином стационарном **поле** ускорений, например в поле тяжести. Разумеется, скорость u **при** этом беспорядочно изменяется по направлениям.

Относительная скорость пропорциональна квадрату **размеров** частиц и разности плотностей $\rho - \rho_0$ вещества частицы и **среды.** Зависимость u от интенсивности турбулентного движения определяется множителем $\varepsilon_0^{3/4}$. По формуле (4,3) это означает, что u **растет** со скоростью макроскопического движения U_0 по закону

$$u \sim U_0^{3/4}. \qquad (33,21)$$

Условием применимости формулы (33,20) служит неравенство $u \ll v_{\lambda_0}$. Подставляя значение u, находим ($\rho_0 \ll \rho$):

$$\frac{\rho}{\rho_0} \frac{a^2 w_{\lambda_0}}{\nu} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{a^2}{\nu} \frac{v_{\lambda_0}^2}{\lambda_0} \ll v_{\lambda_0}, \qquad (33,22)$$

или, поскольку $v_{\lambda_0} \cdot \lambda_0 \sim \nu$,

$$\frac{\rho}{\rho_0} \frac{a^2}{\lambda_0^2} \ll 1. \qquad (33,23)$$

Отсюда следует, что формула (33,20) справедлива при $a < \lambda_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho}}$. Для частиц в газе при $\frac{\rho_0}{\rho} \sim 10^{-3}$ это отвечает $a < \frac{\lambda_0}{30}$.

Следует заметить, что в газовой среде скорость относительного движения может превышать изменение скорости турбулентных **пульсаций** на длине a и для малых частиц.

Сравнивая (33,20) и (32,9), находим:

$$\frac{u}{v_\lambda} \sim \frac{\rho}{\rho_0} \frac{a^2 \nu}{\lambda_0^3} : \frac{v_{\lambda_0}}{\lambda_0} a \sim \frac{\rho}{\rho_0} \frac{a^2}{\lambda_0^3} \nu : \frac{\nu a}{\lambda_0^2} \sim \frac{\rho}{\rho_0} \frac{a}{\lambda_0} > 1,$$

т. е. при $a > \lambda_0 \frac{\rho_0}{\rho} \sim \frac{\lambda_0}{1000}$. В интервале $\frac{\lambda_0}{30} > a > \frac{\lambda_0}{1000}$ скорость относительного движения превышает изменение пульсационной скорости на расстояниях порядка a и выражается формулой (33,20). Зная скорость пульсаций, обтекающих частицу, можно вычислить диффузионный поток на ее поверхность. Именно, можно считать,

что по порядку величины диффузионный поток на поверхность частицы равен диффузионному потоку, переносимому к поверхности неподвижной частицы, обтекаемой жидкостью, движущейся со скоростью u.

Порядок величин диффузионных потоков определяется формулами (25,18) и (14,19) для случая потоков на частицы размером большим и меньшим λ_0 соответственно.

Таким образом, при $a \gg \lambda_0$

$$I \sim \frac{\sqrt{K_f}\, S \cdot u_{\max} c_0}{\mathrm{Pr}^{1/4}} \sim 4\pi \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} (2a)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0}\right)^{1/3} a^2 c_0 \sim$$

$$\sim 4\pi \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \sqrt{2}\, a^{7/3} \sqrt{\frac{u}{L}}\, c_0, \qquad (33,24)$$

при $a \ll \lambda_0$

$$I \sim 8 c_0 D^{2/3} a^{4/3} u_{\max}^{1/3} \sim 8 c_0 D^{2/3} a^2 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \left(\frac{2}{3\sqrt{3}}\right)^{1/3} \frac{\varepsilon_0^{1/4}}{\nu^{5/12}} \sim$$

$$\sim 8 \left(\frac{2}{3\sqrt{3}}\right)^{1/3} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \frac{a^2}{\nu^{5/12}} \sqrt[4]{\frac{u}{L}}\, c_0, \qquad (33,25)$$

где u и L — скорость и масштаб движения размешиваемой жидкости как целого.

К сожалению, имеющийся экспериментальный материал является недостаточно полным для того, чтобы теоретические формулы (33,24) и (33,25) можно было сравнить с опытными значениями диффузионных потоков. На опыте измеряется полный поток на все частицы в реакционном сосуде. Размеры частиц изменяются обычно в широких пределах и имеют разнообразные функции распределения по размерам Кроме того, не всегда турбулентность в реакционном сосуде можно рассматривать как однородную и изотропную. В некоторых измерениях существенную роль играют пристенные области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor, A. R. C. Reports a. Memoranda № 272 (1919).
2. Prandtl, Phys. Zeit. 11, 1072 (1910); 29, 487 (1928).
3. T. Karman, Proc. 4 th Internat. Congress for Applied Mechanics, Cambridge, 1934, стр. 77.
4. C. Lin, R. Moulton a. Putnam, Ind. and Eng. Chem. 45, 636 (1953).
5. W. Vielschtich, Zs. f. Electrochem. 57, 646 (1953).
6. W. Linton a. T. Sherwood, Ind. and Eng. Chem. 26, 516 (1934).
7. T. Chilton a. A. Colburn, Ind. and Eng. Chem. 26, 1183 (1934).
8. C. Lin, E. Denton, H. Gaskill a. G. Putnam, Ind. and Eng. Chem. 43, 2136 (1951).
9. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
10. В. В. Кафаров, Журн. прикл. хим. 29, 40 (1956), Хим. пром., 5 (1953).

11. Kolthoff, JACS 75, 4869 (1953); 76, 5221 (1954).
12. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953, стр. 168.
13. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости, под ред. Гольдштейна, ИЛ, 1948.
14. Goldstein, Proc. Camb. Phil. Soc. 31, 232 (1935); Karman, Z. angew. Math. u. Mech. 1, 247 (1921); J. Aeronapht. 1, 1 (1934).
15. Л. С. Лейбензон, Изв. АН СССР, серия геофиз., 285 (1940).
16. Современное состояние аэродинамики больших скоростей, под ред. Хоуарта, т. II, ИЛ, 1955.
17. А. М. Яглом, ДАН СССР 67, № 5 (1949).
18. Бэджер и Мак-Кэб, Основные процессы и аппараты химических производств, Госхимиздат, 1933, стр. 314.
19. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изв. АН СССР, 1943.
20. Л. Прандтль, Гидроаэродинамика, ИЛ, 1954.
21. Ю. Б. Иванов, статья в сб. «Некоторые вопросы теоретической физики». Труды МИФИ, 1958.

ГЛАВА IV

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ЖИДКОСТЯХ

§ 34. Теплопередача в жидкостях

Процессы теплопередачи в жидкостях имеют важнейшее значение для современной техники. Поэтому они привлекали и продолжают привлекать внимание большого числа исследователей. С экспериментальной стороны теплопередача весьма тщательно изучена в самых разнообразных, в том числе и весьма сложных условиях. Однако разработка теоретических представлений и нахождение количественных значений тепловых потоков в потоке жидкости пока далеки от завершения.

Процесс переноса тепла в движущейся жидкости во многих отношениях сходен с процессом конвективной диффузии. Тепло, как и диффундирующее вещество, можно рассматривать как некоторую субстанцию, переносимую конвективным и молекулярным механизмом. Однако, как это будет особенно ясно из дальнейшего, наряду со сходством имеется существенное различие между обоими процессами.

Найдем, прежде всего, дифференциальное уравнение, описывающее поле температур в движущейся жидкости.

Полный вывод этого уравнения является довольно громоздким. Поэтому, отсылая читателя, интересующегося этим выводом, к книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Механика сплошных сред», мы ограничимся здесь некоторым упрощенным рассуждением, приводящим, впрочем, к правильным результатам. Рассмотрим некоторую неравномерно нагретую жидкость, характеризующуюся переменной температурой $T(x, y, z)$. В такой жидкости возникает поток тепла, переносимого молекулярной теплопроводностью. Величина потока тепла q, отнесенного к 1 $см^2$ в 1 *сек*, будет, очевидно, зависеть от того, как изменяется от точки к точке температура жидкости. Если градиент температуры достаточно мал, то для потока тепла с большой степенью точности можно написать:

$$q = -\varkappa \cdot \operatorname{grad} T. \qquad (34,1)$$

Поскольку поток тепла направлен от мест с более высокой к местам с более низкой температурой, коэффициент теплопроводности $\varkappa$ является величиной существенно положительной. Теплопроводность $\varkappa$ зависит, вообще говоря, от температуры и физико-химических характеристик жидкости. В жидкости с переменной температурой плотность ρ, зависящая от температуры, также является переменной от точки к точке. Поэтому в качестве термодинамических переменных, характеризующих жидкость, следует выбирать, кроме температуры, давление в жидкости.

Выделим мысленно в жидкости некоторый объем V и запишем баланс теплосодержания $H(p, T)$, зависящий от температуры и давления, для этого объема. Изменение теплосодержания выделенного объема можно написать в виде

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt}\int \rho c_p T\, dV = \int \rho c_p \frac{dT}{dt}\, dV,$$

где c_p — теплоемкость.

Изменение теплосодержания в объеме V обусловлено:

1) наличием потока тепла, выходящего из этого объема, и

2) наличием диссипации энергии, связанной с движением жидкости в рассматриваемом объеме.

Диссипация энергии в единице объема $\dot{E}$ дается формулой (1,15). Диссипация энергии приводит к выделению тепла.

Поэтому можно написать:

$$\int \rho c_p \frac{dT}{dt}\, dV = -\oint \mathbf{q}\, d\mathbf{s} + \int \dot{E}\, dV = \oint \varkappa \operatorname{grad} T d\mathbf{s} + \int \dot{E}\, dV,$$

или, переходя к объемному интегралу,

$$\int \rho c_p \frac{dT}{dt}\, dV = \int \operatorname{div}(\varkappa \nabla T)\, dV + \int \dot{E}\, dV,$$

откуда

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \operatorname{div}(\varkappa \nabla T) + \dot{E}.$$

Расписывая полную производную с учетом конвекции, находим:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial t} =$$
$$= \frac{\partial T}{\partial t} + v_x\frac{\partial T}{\partial x} + v_y\frac{\partial T}{\partial y} + v_z\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\operatorname{grad})\, T.$$

Поэтому окончательно

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\operatorname{grad})\, T\right) = \operatorname{div}(\varkappa \operatorname{grad} T) + \dot{E}. \qquad (34,2)$$

Полученное уравнение, определяющее распределение температуры в жидкости, имеет весьма сложный характер, поскольку входящие

в него характерные величины — плотность, теплоемкость и теплопроводность — зависят от температуры. На практике, однако, приходится обычно не учитывать эту зависимость и считать все три величины постоянными. Пренебрежение изменением материальных констант с температурой становится законным, если изменение температуры жидкости от точки к точке было достаточно медленным. На опыте, в особенности при больших тепловых потоках, это условие не выполняется. Однако учет зависимости материальных констант от температуры существенно усложняет уравнения теплопередачи. В подавляющем большинстве задач приходится довольствоваться приближением, в котором все материальные константы считаются не зависящими от температуры. Однако их значения следует относить не к температуре граничной поверхности, а к некоторой средней температуре жидкости. Пренебрегая зависимостью материальных констант от температуры и, следовательно, от координат, имеем, очевидно,

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,T \right) = \\ = \varkappa \,\mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,T) + \dot{E}$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,T = \chi \Delta T + \frac{\dot{E}}{\rho c_p}, \qquad (34,3)$$

где через χ обозначена величина

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho c_p}, \qquad (34,4)$$

именуемая температуропроводностью.

Таблица 3

Числа Прандтля $\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{\chi}$ для некоторых типичных жидкостей

Жидкость	Pr
Воздух	0,733
Вода	6,75
Спирт	16,6
Глицерин	7250
Ртуть	0,024
Натрий	0,007

Сравнивая (34,3) с уравнением конвективной диффузии, мы видим, что между обоими уравнениями имеется весьма значительное сходство. Однако наряду с этим сходством необходимо отметить:

1) в уравнение (34,3) входит диссипативный член, отсутствующий в уравнении диффузии (8,6);

2) температуропроводность жидкости χ изменяется в более широких пределах, чем коэффициент диффузии D. Благодаря этому тепловое число Прандтля, определяемое как

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{\chi}, \qquad (34,5)$$

также может иметь самые разнообразные значения. В табл. 3 приведены числа Прандтля для некоторых типичных жидкостей;

3) наконец, следует указать, что приближение, в котором материальные константы можно считать не зависящими от температуры,

далеко не всегда является достаточным. Напротив, зависимость коэффициента диффузии от концентрации раствора не имеет сколько-нибудь существенного практического значения.

В большинстве случаев оказывается возможным пренебречь в уравнении (34,3) диссипируемым теплом. Для этого необходимо, чтобы движение жидкости происходило достаточно медленно (поскольку $\dot{E}$ пропорциональна квадратам производных от скоростей), а разности температур были достаточно велики. Тогда разности температур, возникающие в жидкости из-за вязкой диссипации энергии, будут малы по сравнению с имеющимися перепадами температуры. Пренебрегая диссипативным членом, можно переписать уравнение (34,3) в гораздо более простом виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,T = \chi \Delta T.$$

Последнее уравнение формально совпадает с уравнением для распределения концентрации (8,6). В дальнейшем нас будут интересовать лишь стационарные задачи.

Распределение температур в стационарном случае определяется уравнением

$$(\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,T = \chi \Delta T. \qquad (34,6)$$

Граничные условия, встречающиеся обычно в тепловых задачах, имеют следующий характер.

На поверхности тела:

а) нагреваемого или охлаждаемого, температура должна иметь заданное постоянное значение;

б) перенос тепла с поверхности тела отсутствует. В этом случае поток тепла по нормали к поверхности тела должен быть равен нулю;

в) задано значение теплового потока.

Вдали от тела:

а) температура должна иметь заданное значение в случае внешнего обтекания;

б) в случае течения по трубе задается температура жидкости у входа.

Таким образом, граничные условия тепловых задач имеют точно такой же характер, как и граничные условия диффузионных задач. Это позволяет перенести на тепловые задачи некоторые общие результаты, полученные нами ранее. Именно, можно утверждать, что безразмерный тепловой поток — число Нуссельта — в условиях вынужденной конвекции является функцией двух безразмерных критериев — числа Рейнольдса и числа Прандтля (теплового). Аналогично при естественной конвекции число Нуссельта определяется критериями Грассгофа и Прандтля. Однако вид этих функциональных зависимостей в случае теплопередачи может существенно отличаться от выражений, полученных выше для диффузионных задач. Общая причина

этих различий связана с тем, что, как подчеркивалось выше, в тепловых задачах число Прандтля может иметь не только большие по сравнению с единицей значения, но также иметь порядок единицы или быть малым по сравнению с единицей в случае жидких металлов. Чтобы уяснить, к каким физическим следствиям это приводит, сравним, например, теплопередачу и массопередачу в жидкости с числом Прандтля $\mathrm{Pr}_T \sim 1$, которая обтекает пластинку, двигаясь ламинарно при $\mathrm{Re} \gg 1$.

У поверхности пластинки образуется гидродинамический и, соответственно, диффузионный или тепловой подслой. Благодаря большому значению числа Прандтля при диффузии мы могли считать толщину диффузионного подслоя малой по сравнению с толщиной гидродинамического слоя и пользоваться для скоростей первыми членами разложений. Это обеспечивало возможность получения выражений для распределения концентрации в аналитическом виде. В тепловой задаче подобный прием становится, вообще говоря, неприменимым, так как при числах Прандтля порядка единицы тепловой подслой имеет ту же толщину, что и гидродинамический, а при малых числах Прандтля тепловой слой может иметь протяженность существенно большую, чем толщина пограничного слоя. Поэтому не удается получить общие выражения для распределения температуры и аналитические выражения для тепловых потоков. Даже в простейших случаях, например при обтекании нагретой пластинки охлаждающей жидкостью, для нахождения распределения температуры приходится проводить численное интегрирование уравнения (34,6). В более сложных задачах, например в случае турбулентного потока, различие в числах Прандтля также делает неприменимыми результаты, относящиеся к теории диффузии.

В задачу данной книги не входит систематическое изложение теории теплопередачи в движущейся жидкости. Она достаточно подробно освещена в ряде уже имеющихся руководств. Мы ограничимся лишь тем, что приведем решение некоторых типических задач, на которых можно особенно наглядно продемонстрировать сходство и различие между процессами теплопередачи и диффузии в жидкостях. Кроме того, более подробно будут разобраны специально вопросы теории теплопередачи в жидких металлах. Будет также показано, как, комбинируя данные по диффузии и теплопередаче в жидких металлах, можно получить общую интерполяционную формулу, охватывающую процесс переноса субстанции при всех числах Прандтля.

§ 35. Простейшие задачи конвективной теплопередачи

Первым из вопросов теории теплопередачи, который интересно рассмотреть для сравнения с теорией диффузии, является вопрос о теплопередаче, осуществляемой жидкостью в условиях внутренней задачи.

а) Рассмотрим ламинарный поток жидкости по трубе, стенки которой поддерживаются при определенной температуре T_1. Жидкость, входящая в трубу, имеет температуру T_0. Мы будем предполагать, что труба имеет круговое сечение, радиус трубы обозначим через R.

Уравнение для распределения температуры запишется в цилиндрических координатах (r, θ, x) в виде

$$v\frac{\partial T}{\partial x}=\chi\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right). \tag{35,1}$$

При этом учтено, что температура не зависит от угла θ.

Граничные условия:

$$T=T_1 \quad \text{при} \quad r=R, \quad x>0, \tag{35,2}$$

$$T=T_0 \quad \text{при} \quad x=0, \quad r<R. \tag{35,3}$$

Скорость v жидкости вдоль трубы имеет различное значение во входном участке и в области установившегося пуазейлевого течения. В первой области задача оказывается идентичной с диффузионной задачей, рассмотренной в § 15.

Однако, поскольку коэффициент температуропроводности сравним по порядку величины с вязкостью жидкости ν, длины h_v и h_T, на которых происходит установление пуазейлевого профиля скоростей и стационарного режима распределения температур соответственно, имеют один порядок величины

$$h_v \sim h_T \sim \mathrm{Re}\cdot R.$$

Рассмотрим [1] теперь участок трубы, на котором установление пуазейлевого профиля скоростей уже произошло (т. е. область $x > h_v$). При этом (35,1) запишется в виде

$$v_0\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial T}{\partial x}=\chi\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right). \tag{35,4}$$

Предполагая, что число Пекле

$$\mathrm{Pe}=\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}=\frac{v_0 R}{\chi}$$

велико по сравнению с единицей, можно считать, что конвективный перенос тепла вдоль трубы превышает молекулярный. Иными словами, можно опустить в уравнении член $\chi\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ по сравнению с членом в левой части. Значение v_0 выражается через среднюю по сечению скорость $\bar{v}$ $(v_0=2\bar{v})$.

Тогда имеем:

$$v_0\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial T}{\partial x}=\chi\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right). \tag{35,5}$$

Уравнение (35,5) представляет уравнение с разделяющимися переменными. Легко видеть, что его решением служит ряд

$$T = T_1 + \sum (T_0 - T_1) A_n \exp\left\{-\beta_n^2 \frac{\chi x}{v_0 R^2}\right\} \Psi_n(r), \qquad (35,6)$$

где A_n и β_n — произвольные постоянные, а функция $\Psi_n(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2\Psi_n}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\Psi_n}{dr} + \frac{\beta_n^2}{R^2}\left[1 - \frac{r^2}{R^2}\right]\Psi_n = 0$$

при граничном условии

$$\Psi_n = 0 \qquad \text{при } r = R.$$

Функции Ψ_n могут быть представлены в виде бесконечного ряда, не имеющего особенности в начале координат,

$$\Psi_n = 1 - \frac{1}{4}\left(\frac{r}{R}\right)^2 \beta_n^2 + \left(\frac{r}{R}\right)^4 \frac{3}{2\,(4!)} \beta_n^4 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\beta_n^2}\right) + \ldots$$

Граничное условие (35,2) дает:

$$\Psi_n(R) = 0.$$

Последнее уравнение имеет бесконечное число корней, первыми из которых являются

$$\beta_1 = 2{,}705, \quad \beta_2 = 6{,}66, \quad \beta_3 = 10{,}6.$$

Постоянные A_n, отвечающие этим корням, можно найти путем подстановки ряда (35,6) в граничное условие (35,3). Они имеют следующие значения:

$$A_1 = 1{,}48, \quad A_2 = -0{,}81, \quad A_3 = 0{,}38.$$

С помощью этих постоянных распределение температуры в трубе можно написать в виде (рис. 37)

$$T = T_1 + 1{,}48\,(T_0 - T_1) \exp\left\{-3{,}65 \frac{\chi x}{v_0 R^2}\right\} \Psi_0\left(\frac{r}{R}\right) -$$

$$- 0{,}81\,(T_0 - T_1) \exp\left\{-22{,}18 \frac{\chi x}{v_0 R^2}\right\} \Psi_1\left(\frac{r}{R}\right) - \ldots$$

Исходя из последней формулы, можно найти тепловой поток вдоль трубы

$$q = -\rho c_p \chi \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=R}.$$

Ход q в зависимости от координаты x вдоль трубы изображен на рис. 38.

На этом рисунке по оси абсцисс отложено значение $\frac{\chi}{2v_0R}\cdot\frac{x}{2R}=\frac{x}{2R}\frac{1}{\mathrm{Pe}}$, по оси ординат — значение критерия Нуссельта для трубы. Мы видим, что на расстоянии $x\approx 0{,}05\,(2R)\,\mathrm{Pe}$ от входа в трубу устанавливается асимптотическое значение критерия Нуссельта

$$\mathrm{Nu}=3{,}66. \tag{35,7}$$

б) Основной интерес представляет конвективная теплопередача при больших числах Рейнольдса. Поскольку в задачах теплопередачи

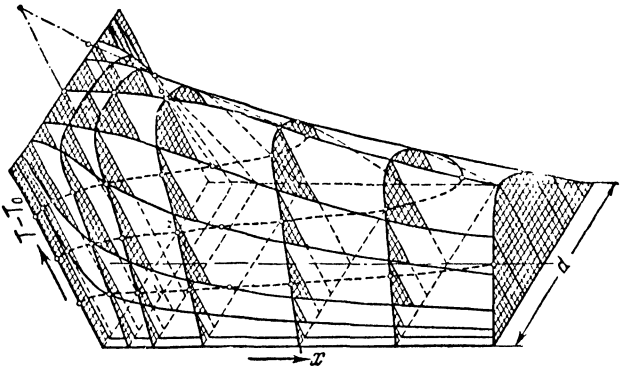


Рис. 37. Распределение температуры в трубе. Профили температур, вычерченные сплошными линиями, соответствуют значениям $\frac{\chi x}{2v_0R^2}=0{,}005$; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08.

обычно можно считать число Прандтля порядка единицы и во всяком случае не превышающим 100, случаи, подобные рассмотренному в § 14, когда $\mathrm{Re}\ll 1$, а $\mathrm{Pe}\gg 1$, в теории теплопередачи не встречаются. Чаще встречаются случаи, когда число Рейнольдса велико по сравнению с единицей.

Основной для технических приложений случай теплопередачи в турбулентном потоке будет рассмотрен ниже. Здесь мы кратко рассмотрим некоторые случаи теплопередачи в пограничном слое при ламинарном движении.

1. Теплопередача у поверхности вращающегося диска. Решение задачи о теплопередаче у поверхности диска было получено С. З. Кибелем [2] с учетом тепла, выделяющегося вследствие диссипации. Если пренебречь последним эффектом, решение тепловой задачи идентично с проведенным в § 11 решением диффузионной задачи.

Распределение температуры дается формулой

$$T = \frac{(T_0 - T_1)\int\limits_0^{\sqrt{\frac{\omega}{\nu}}y} \exp\left\{\int\limits_0^{\xi}\frac{1}{\chi}v_y(\xi')\,d\xi'\right\}d\xi}{\int\limits_0^{\infty}\exp\left\{\int\limits_0^{\xi}\frac{1}{\chi}v_y(\xi')\,d\xi'\right\}d\xi} + T_1, \qquad (35,8)$$

где ξ — безразмерная координата

$$\xi = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}\,y \quad \text{и} \quad v_y = \sqrt{\nu\omega}H(\xi),$$

так что

$$v_y\,dy = \nu \cdot H(\xi)\,d\xi.$$

Однако в отличие от случая диффузии величина χ, вообще говоря, сравнима с вязкостью жидкости, так что числовой коэффициент во-

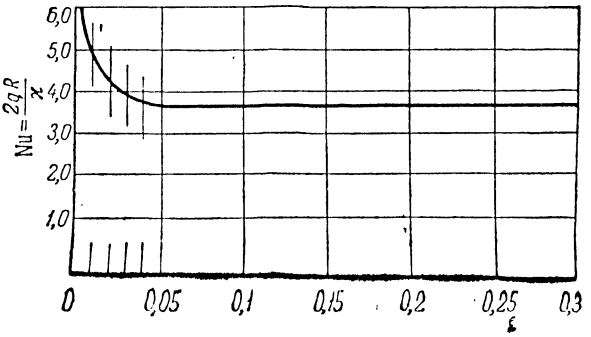


Рис. 38. Изменение критерия Нуссельта при ламинарном течении.

внутреннем интеграле $\frac{\nu}{\chi} \sim 1$. По этой причине нельзя воспользоваться для $H(\xi)$ разложением при малых значениях ξ, как это было сделано в § 11.

Вычисление интеграла необходимо проводить численно, задаваясь конкретным значением отношения $\mathrm{Pr}_T = \frac{\nu}{\chi}$. Тепловой поток выражается формулой

$$q_{\text{теп}} = \frac{\chi(T_0 - T_1)}{\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\int\limits_0^{\infty}\exp\left\{\int\limits_0^{\xi}\mathrm{Pr}H(\xi')\,d\xi'\right\}d\xi}. \qquad (35,9)$$

содержащей тот же интеграл.

Величина δ_T, выражающаяся интегралом

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \int_0^\infty \exp\left\{ \mathrm{Pr} \int_0^\xi H(\xi')\, d\xi' \right\} d\xi, \tag{35,10}$$

представляет толщину теплового пограничного слоя.

2. Гладкая пластинка, обтекаемая ламинарным потоком. Распределение температуры определяется уравнением

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{35,11}$$

при граничных условиях

$$\left.\begin{aligned} T &= T_1 \quad \text{при} \quad y = 0, \quad x > 0, \\ T &\to T_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \end{aligned}\right\} \tag{35,12}$$

Задача о теплопередаче, таким образом, идентична с задачей о распределении концентрации, рассмотренной в § 15. Однако и здесь, как в случае диска, нельзя воспользоваться разложением v_x и v_y в ряд, с сохранением первых членов разложения. Польгаузен [3] решил эту задачу числовыми методами.

Заменой переменных, указанной в § 3, уравнение для распределения скоростей в пограничном слое приводится к виду (3,24). Этой же подстановкой уравнение для распределения температуры в пограничном слое (35,11) сводится к следующему:

$$T'' + \mathrm{Pr}\, f T' = 0, \tag{35,13}$$

где f определено формулой (3,27).

Решением уравнения (35,13), удовлетворяющим граничным условиям (35,12), служит:

$$T = T_1 + (T_0 - T_1) \frac{\int_0^{\sqrt{\frac{u_0}{\nu x}}\, y} \exp\left\{ -\mathrm{Pr} \int_0^t f\, dt' \right\} dt}{\int_0^\infty \exp\left\{ -\mathrm{Pr} \int_0^t f\, dt' \right\} dt}. \tag{35,14}$$

Соответственно тепловой поток

$$q_{\text{тепл}} = \chi \frac{(T_0 - T_1) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{u_0}{\nu x}}}{\int_0^\infty \exp\left\{ -\mathrm{Pr} \int_0^t f\, dt' \right\} dt}. \tag{35,15}$$

Вычисление интегралов в формулах (35,14) и (35,15) может быть выполнено только численно, поскольку параметр $\mathrm{Pr} \sim 1$.

Значение интеграла

$$\delta_T = 2\left[\int_0^\infty \exp\left\{-\mathrm{Pr}\int_0^t f\,dt'\right\}dt\right]\sqrt{\frac{\nu x}{u_0}} \qquad (35{,}16)$$

выражает толщину теплового пограничного слоя. Его зависимость от координаты x вдоль пластинки и скорости потока u_0 такая же, как у диффузионного пограничного слоя.

Числовое значение интеграла

$$\alpha = \int_0^\infty \exp\left\{-\mathrm{Pr}\int_0^t f(t')\,dt'\right\}dt$$

для различных чисел Прандтля приведено в табл. 4.

Таблица 4

Pr	α (Pr)	Pr	α (Pr)	Pr	α (Pr)
0,6	0,55	0,9	0,64	7	1,29
0,7	0,58	1	0,66	10	1,46
0,8	0,61	1,1	0,69	15	1,67

Числовое значение коэффициента в δ_T изменяется с изменением числа Прандтля довольно существенно. При $\mathrm{Pr} > 20$ можно пользоваться формулами, выведенными для диффузии в предположении $\mathrm{Pr} \gg 1$ с точностью до 2%. Погрешность, возникающая от неучтенной зависимости материальных констант ν и χ от температуры, по-видимому, превышает эту неточность.

§ 36. Теплопередача в турбулентном потоке

Первоначальный вариант теории переноса тепла турбулентным потоком, предложенный Тейлором и Прандтлем, который был рассмотрен нами в § 25, представлялся не вполне удовлетворительным с самого начала. Действительно, наличие резкой границы между ламинарным подслоем и областью турбулентного движения вызывало принципиальные сомнения. Кроме того, путем подбора единственной постоянной, входящей в выражение для теплового потока, не удавалось добиться хорошего согласия между теорией и экспериментом в тепловой области. В связи с этим был предложен ряд усовершенствований теории Тейлора и Прандтля.

Карманом была предложена теория ламинарного подслоя с зоной сопряжения (буферным слоем). Предполагается, что в зоне сопряжения

совершается постепенный переход движения жидкости от турбулентного к строго ламинарному. Для получения наблюдающегося на опыте профиля скоростей Карман принимает для распределения скоростей в зоне сопряжения логарифмический закон типа (4,12), но с постоянными, отличающимися от постоянных, входящих в логарифмический закон распределения скоростей в области развитой турбулентности. Введение дополнительного логарифмического выражения в распределение скоростей, содержащего две произвольные постоянные, увеличивает полное число постоянных, входящих в распределение скоростей, до пяти.

Находя из распределения скоростей значение турбулентной вязкости, равной согласно (4,5) $\nu_{\text{турб}} \approx \overline{vl} \approx \text{const} \cdot l^2 \frac{\partial u}{\partial y} = \alpha l^2 \frac{\partial u}{\partial y}$, можно вычислить тепловой поток по формулам

$$q = \rho c_p (\chi + \chi_{\text{турб}}) \frac{\partial T}{\partial y} \tag{36,1}$$

и

$$\chi_{\text{турб}} \sim \overline{vl} \approx \text{const} \cdot l^2 \frac{\partial u}{\partial y} = \alpha l^2 \frac{\partial u}{\partial y}. \tag{36,2}$$

При этом, однако, не удается добиться достаточно хорошего согласия с опытом.

Как было подчеркнуто Рейхардом [4], нет никаких оснований считать, что постоянные, входящие в формулы (4,5) и (36,2) для турбулентной вязкости и температуропроводности соответственно, должны иметь одно и то же числовое значение. Напротив, как мы указывали уже ранее, на примере турбулентной диффузии, эти постоянные могут иметь совершенно различные значения. Поэтому формулу (36,2) для турбулентной температуропроводности, следуя Рейхарду, нужно написать:

$$\chi_{\text{турб}} = \gamma \alpha l^2 \frac{du}{\partial y} = \gamma \alpha v_0 y, \tag{36,3}$$

где γ — некоторая постоянная, отличная от единицы. В этом случае удается добиться лучшего согласия теории с опытом, так как распределение температур будет определяться не только распределением скоростей, но содержать еще одну постоянную γ, которой можно распорядиться по произволу [1]).

Оценивая теорию Кармана — Рейхарда, следует заметить, что введение зоны сопряжения и логарифмического закона для распределения средней скорости в этой зоне нельзя считать сколько-нибудь

[1]) Заметим, что при не очень больших числах Прандтля в полное тепловое сопротивление вносят вклад все области пограничного слоя. Напротив, как мы видели выше, при очень больших числах Прандтля основная часть сопротивления сосредоточена в пределах диффузионного (или теплового) подслоя.

обоснованным теоретически. В данном случае согласие теории с опытом само по себе не может считаться подтверждением теории. С одной стороны, теоретические формулы содержат значительное количество произвольных постоянных, что позволило произвести подгонку теоретических формул к опытным кривым. С другой стороны, опытные данные по теплопередаче в жидкостях имеют сравнительно невысокую степень точности. Существенная погрешность, возникающая в этих измерениях, связана с изменением материальных констант жидкости с температурой. Так, например, в воде число Прандтля при температуре 0°С равно 12,5, при 50°С оно падает до 3,5, а при 100° — до 1,7. Следует иметь в виду также и то обстоятельство, что каждая из величин, входящих в число Прандтля — вязкость и температуропроводность жидкости, — изменяется с температурой по разным законам. Все это создает условия, отличные от тех, для которых производился вывод теоретических формул. В известной работе Игла и Фергюсона [5] опытные данные экстраполировались на бесконечно малую разность температур между охлаждаемой поверхностью и охлаждающей жидкостью. Степень точности получающихся при этом результатов достаточно удовлетворительна. Однако опыты Игла и Фергюсона проводились только с водой, в весьма узком интервале изменения чисел Прандтля ($3 \leqslant \mathrm{Pr} \leqslant 10$). Поэтому сравнение теории с опытом имеет ограниченный характер. Оно не дает достаточного основания для того, чтобы считать теорию Кармана — Рейхарда убедительно подтвержденной опытом. Однако прямые измерения профиля скоростей и температур вне вязкого подслоя позволили установить постоянные в логарифмических профилях. Это дало для γ значение 1,25 (величина $\alpha = 0{,}17$, как указывалось ранее).

Получение теоретически обоснованной универсальной формулы, справедливой при любых числах Прандтля, принципиально затруднительно: при различных числах Прандтля механизм переноса тепла может быть существенно различным. Поэтому нам казалось целесообразным пойти по другому пути. В дальнейшем мы попытаемся получить формулу для теплопередачи в жидкостях при любых значениях числа Прандтля, исходя из следующих соображений:

а) Выше было получено выражение для потока и распределения субстанции в движущейся жидкости (в III главе переносимой субстанцией являлось диффундирующее вещество) при турбулентном режиме для $\mathrm{Pr} \gg 1$.

б) Аналогичным образом в следующем параграфе нами будет найден поток и распределение «субстанции» при $\mathrm{Pr} \ll 1$. Последний случай реализуется при теплопередаче в жидких металлах.

в) Наличие формул для потоков тепла при $\mathrm{Pr} \gg 1$ и $\mathrm{Pr} \ll 1$ позволит получить общее выражение для потока тепла при любых значениях числа Прандтля путем интерполяции между обеими предельными формулами.

§ 37. Теория конвективной теплопередачи в жидких металлах

Вопрос о переносе тепла при помощи жидких (обычно расплавленных) металлов в последние годы подробно изучался экспериментально и теоретически в связи с использованием жидких металлов как теплоносителей в атомных реакторах.

Отличительной особенностью жидких металлов как теплоносителей является их высокая теплопроводность. Механизм теплопроводности жидких металлов, как и твердых металлов, в основном электронный. Напротив, вязкость жидких металлов не отличается по порядку величины от вязкости обычных легкоподвижных жидкостей. Благодаря этому характерные значения чисел Прандтля у жидких металлов лежат в интервале $6 \cdot 10^{-3}$—10^{-2}.

С формальной точки зрения перенос тепла жидкими металлами представляет обратный предельный случай ($\mathrm{Pr} \ll 1$) по сравнению с переносом вещества в движущейся капельной жидкости ($\mathrm{Pr} \gg 1$).

В связи с этим представляет интерес нахождение предельных законов переноса субстанции при весьма больших и весьма малых значениях числа Прандтля.

Зная предельные законы, можно получить универсальную интерполяционную формулу, справедливую во всем интервале чисел Прандтля от 10^{-3} до 10^{5}, встречающихся на практике.

Теоретическое рассмотрение процесса переноса тепла жидкими металлами имеет и общий интерес.

Следует подчеркнуть, что при дальнейшем рассмотрении мы не будем пытаться учесть такие эффекты, как неполное смачивание металлом охлаждаемой поверхности или влияние на теплопередачу пленок окислов, часто образующихся на обтекаемых жидкими металлами поверхностях.

Гидродинамические свойства жидких металлов были исследованы в большом числе работ. Оказалось, что гидродинамическое поведение жидких металлов ничем не отличается от поведения обычных капельных жидкостей, если только имеет место достаточно хорошее смачивание стенок текущим металлом. Поэтому все гидродинамические соотношения можно непосредственно применять к рассмотрению движения жидких металлов.

Изменение физико-химических констант (вязкости, плотности, температуропроводности и т. п.) с температурой у жидких металлов сравнительно невелико и при наличии перепада температур можно с успехом пользоваться значениями этих величин, отнесенными к некоторой средней температуре.

Перенос тепла в жидких металлах также изучался в большом числе экспериментальных работ. При малых скоростях течения металла перенос тепла происходит при помощи кондукционного механизма. Конвективный перенос тепла в жидких металлах может

играть существенную роль только при достаточно больших числах Рейнольдса, бо́льших примерно $5 \cdot 10^3$.

Поэтому в дальнейшем мы ограничимся лишь рассмотрением турбулентного потока жидкого металла [1]).

Предположим, что движение металла происходит в трубе радиуса R. Эффектами кривизны, для простоты, будем пренебрегать. Распределение скоростей в жидком металле будет выражаться обычной формулой логарифмического закона (4,12). Ввиду медленного изменения функции $\ln y$ логарифмический закон распределения скоростей будем применять и к центру трубы, как это было пояснено в § 4.

Мы будем считать, что стенки трубы поддерживаются при постоянной температуре, так что имеет место граничное условие

$$T = T_0 \quad \text{при} \quad r = R. \tag{37,1}$$

На оси трубы температуру металла будем считать фиксированной, т. е. будем полагать, что имеет место условие

$$T = T_R \quad \text{при} \quad r = 0. \tag{37,2}$$

При переходе к сравнению теории с опытными данными температура в центре трубы будет выражена через среднюю температуру потока. Изменением с температурой материальных констант — вязкости ν и температуропроводности χ — мы в дальнейшем будем пренебрегать. При сравнении полученных формул с экспериментом для этих величин будут взяты значения, отнесенные к средней температуре. Перенос тепла турбулентными пульсациями мы будем характеризовать некоторой турбулентной температуропроводностью $\chi_{\text{турб}}$, зависящей, вообще говоря, от расстояния до стенки трубы. Поток тепла, переносимый турбулентными пульсациями, дается при этом формулой (36,1). Следует еще раз подчеркнуть, что нельзя представлять турбулентную пульсацию как некоторый объем («моль» по терминологии некоторых авторов), который изотермически, и не взаимодействуя с другими частями жидкости, переносит тепло из одной точки в другую. Попытка рассмотрения изолированных, не взаимодействующих между собой пульсаций противоречила бы современным представлениям о природе турбулентного движения. Поток тепла (36,1) переносится всеми турбулентными пульсациями, имеющимися в жидкости. Мы будем предполагать, что число Рейнольдса достаточно велико для того, чтобы, по крайней мере в области вблизи центра трубы, перенос тепла турбулентными пульсациями преобладал над переносом тепла путем теплопроводности (кондукции).

---

1) Примечание при корректуре. Излагаемая ниже теория принадлежит автору данной книги и публикуется впервые. В кратком виде она была включена в доклад С. С. Кутателадзе, В. И. Субботина, В. М. Боришанского и П. Л. Кириллова на Второй Международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях [10], за что автор выражает указанным лицам свою благодарность.

Иными словами, мы будем считать, что в центральной области трубы имеет место неравенство

$$\chi_{\text{турб}} \gg \chi \qquad \text{при } r \sim 0. \tag{37,3}$$

Неравенство (37,3) означает, что если мысленно провести в центральной части трубы контрольную поверхность, коаксиальную со стенками трубы, то суммарный поток тепла, переносимый всеми турбулентными пульсациями, больше потока тепла, обусловленного обычной теплопроводностью металла.

В той области жидкости, в которой выполнено неравенство (37,3), мы можем для потока тепла написать формулу (36,1) и для $\chi_{\text{турб}}$ формулу (36,3). Считая поток тепла q постоянным по радиусу трубы (т. е. пренебрегая, для простоты, кривизной стенок трубы), можем написать логарифмический закон распределения температуры

$$T = \frac{q}{\gamma \alpha \rho c_p v_0} \ln y + \text{const}, \tag{37,4}$$

где y — расстояние до стенки трубы.

Постоянные γ и α, найденные из измерений профиля температур и скоростей в трубе, для жидкостей с $\text{Pr} \sim 1$ можно использовать в (37,4), поскольку эта формула относится только к области чисто турбулентного переноса тепла. Тогда

$$\alpha = 0{,}4, \quad \gamma = 1{,}2.$$

Поскольку $\ln y$ — медленно изменяющаяся функция с логарифмической точностью, профиль температур (37,4) применим вплоть до центра трубы, где $y \sim R$, и в силу (37,2) можно получить для const значение

$$\text{const} = T_R - \frac{q}{\gamma \alpha \rho c_p v_0} \ln R.$$

Таким образом, логарифмический закон распределения температур приобретает вид

$$T = T_R + \frac{q}{\gamma \alpha \rho c_p v_0} (\ln y - \ln R). \tag{37,5}$$

Распределение температур (37,5) оказывается, однако, неприменимым в той области течения, в которой неравенство (37,3) более не выполняется.

Именно, в силу того, что $\chi_{\text{турб}}$ убывает по мере приближения к стенке трубы по закону (36,3), на некотором расстоянии δ'_T от поверхности неравенство (37,3) заменяется приближенным равенством

$$\chi_{\text{турб}} \approx \chi \qquad \text{при } y \approx \delta'_T. \tag{37,6}$$

При $y < \delta_T$ турбулентная температуропроводность оказывается меньше, чем металлическая. Воспользовавшись для $\chi_{\text{турб}}$ формулой (36,3) и логарифмическим профилем скорости (4,12), находим:

$$\gamma \alpha v_0 \delta'_T \sim \chi$$

или

$$\delta'_T = b \frac{\gamma}{v_0}, \tag{37,7}$$

где b — некоторый числовой коэффициент. Величину δ'_T можно назвать толщиной теплового подслоя. При малых числах Прандтля $\chi \gg \nu$ и толщина теплового подслоя δ'_T велика по сравнению с толщиной вязкого подслоя. При $y < \delta'_T$ можно пренебречь турбулентной температуропроводностью по сравнению с металлической.

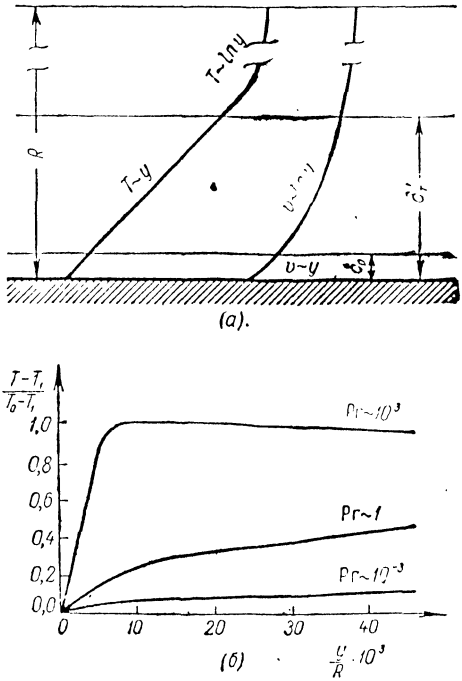


Рис. 39. *а* — Распределение температур и скоростей у стенки. *б* — Профиль температур при разных значениях числа Pr.

Мы видим, что при достаточно большой температуропроводности картина существенно отличается от диффузионной. Перенос тепла конвекцией оказывается меньшим, чем перенос тепла теплопроводностью уже в той области турбулентного потока, в которой влияние вязкости еще пренебрежимо мало (рис. 39).

По аналогии с формулой (25,12) мы можем при $y < \delta'_T$ написать для распределения температуры простой закон

$$T = \frac{q}{\rho c_p} \frac{y}{\chi} + T_1, \tag{37,8}$$

при этом граничное условие на стенках трубы (37.1) удовлетворено.

В точке $y \approx \delta'_T$ мы должны сомкнуть распределения (37,5) и (37,8). Тогда имеем:

$$q = \frac{\rho c_p (T_R - T_1)}{\left[\frac{1}{\alpha\gamma v_0} \ln \frac{R}{\delta'_T} + \frac{\delta'_T}{\chi}\right]} = \frac{\rho c_p (T_R - T_1)}{\left[\frac{1}{\gamma a v_0} \ln \frac{R v_0}{b\chi} + \frac{b}{v_0}\right]} =$$

$$= \frac{\rho c_p (T_R - T_1)\gamma a v_0}{\left[\ln \frac{R v_0}{\nu} + \ln \frac{\nu}{\chi} - \ln b + \gamma a b\right]} = \frac{0{,}5 \rho c_p (T_R - T_1) v_0}{\left[\ln \frac{R v_0}{\nu} + \ln \mathrm{Pr} - \ln b + \gamma a b\right]}. \quad (37{,}9)$$

Заметим, что выражение (37,9) для теплового потока записано так, чтобы охлаждению поверхности ($T_1 > T_R$) отвечал отрицательный, а нагреванию ($T_R > T_1$) — положительный поток q. Это сделано для сохранения симметрии между потоком тепла q и потоком вещества j, определенных в предыдущих главах. Характерную скорость v_0, входящую в (37,9), можно выразить через среднюю скорость потока $\bar{u}$ по формуле

$$v_0 = \frac{\sqrt{\lambda_f}}{2\sqrt{2}} \bar{u}. \quad (37{,}10)$$

Вводя число Рейнольдса для течения в трубе

$$\mathrm{Re} = \frac{2\bar{u}R}{\nu}$$

и определив безразмерный тепловой поток соотношением

$$\mathrm{Nu} = \frac{2qR}{\rho c_p (T_R - T_1 \chi)}, \quad (37{,}11)$$

можно переписать (37,9) в виде

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}18\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\sqrt{\lambda_f}}{\lg \mathrm{Re} + \lg \mathrm{Pr} + \lg 0{,}35\sqrt{\lambda_f} + A}, \quad (37{,}12)$$

или

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}18 \cdot \mathrm{Pe} \cdot \sqrt{\lambda_f}}{\lg \mathrm{Pe} + \lg 0{,}35\sqrt{\lambda_f} + A}, \quad (37{,}13)$$

где Pe — число Пекле

$$\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr} = \frac{2R\bar{u}}{\chi}$$

и

$$A = \frac{\gamma a b - \lg b}{2{,}3} = 0{,}2b - \lg b. \quad (37{,}14)$$

Постоянная b может быть определена, исходя из следующих соображений [1]):

при $\mathrm{Pr} = 1$ должно иметь место полное подобие между распределениями скоростей и температур в турбулентном потоке. Поэтому в формулах (37,7) и (4,16) должен стоять один и тот же числовой коэффициент. Иными словами, можно считать, что

$$b \approx 11{,}7. \tag{37,15}$$

Формула (37,12) представляет предельный закон теплопередачи при весьма больших числах Рейнольдса и малых значениях числа Прандтля. Именно (37,13) применима только при достаточно больших значениях числа Пекле $\mathrm{Pe} > \mathrm{Pe}_{кр}$.

Переписав (37,7) в виде

$$\delta'_T = 11{,}7\,\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda_f}}\,\frac{\nu}{2\bar{u}R}\,\frac{\chi}{\nu}\,R \approx \frac{66}{\sqrt{\lambda_f}}\,\frac{R}{\mathrm{Pe}}, \tag{37,16}$$

мы видим, что по мере снижения числа Пекле величина δ'_T увеличивается и при $\mathrm{Pe} = \mathrm{Pe}_{кр}$ имеет место равенство

$$\delta'_T \approx R.$$

Очевидно, что

$$\mathrm{Pe}_{кр} \approx \frac{66}{\sqrt{\lambda_f}}. \tag{37,17}$$

При $\mathrm{Pe} < \mathrm{Pe}_{кр}$ $\delta'_T > R$ и переносом тепла турбулентными пульсациями можно пренебречь.

Приведем значения Re и $\mathrm{Pe}_{кр}$, ниже которых формула (37,13) теряет свою применимость:

Re	$0{,}5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$
$\mathrm{Pe}_{кр}$	$3{,}4 \cdot 10^2$	$3{,}7 \cdot 10^2$	$4{,}5 \cdot 10^2$

Переходя к вопросу о сравнении формулы (37,13) с опытными данными, следует заметить, что число Нуссельта в формуле (37,13) было отнесено нами к максимальному перепаду температур $(T_R - T_1)$.

[1]) На которые указал автору С. С. Кутателадзе.

На опыте измеряются величины, отнесенные к средней разности температур $(T_{ср} - T_1)$, где

$$T_1 - T_{ср} = \frac{2}{R^2}\int_0^R [T_1 - T(r)]\, r\, dr. \qquad (37,18)$$

При вычислении среднего нужно иметь в виду, что при $r > \delta'_T$ распределение температуры с логарифмической точностью дается формулой (37,5), а при $r < \delta'_T$ — формулой (37,8).

Вычисление дает:

$$(T_{ср} - T_1) = (T_R - T_1) f\left(\frac{\delta'_T}{R}\right), \qquad (37,19)$$

где

$$f\left(\frac{\delta'_T}{R}\right) = 1 + \frac{\left(\frac{\delta'_T}{R}\right)^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma ab}{3}\right) - \frac{1}{2}}{\gamma ab - \ln\left(\frac{\delta'_T}{R}\right)}. \qquad (37,20)$$

Поскольку $\frac{\delta'_T}{R} < \frac{66}{\sqrt{\lambda_f}} \frac{1}{\mathrm{Pe}}$, при больших Pe множитель $f\left(\frac{\delta'_T}{R}\right)$ фактически не очень сильно отличается от единицы и можно считать $(T_{ср} - T_1) \approx (T_R - T_1)$.

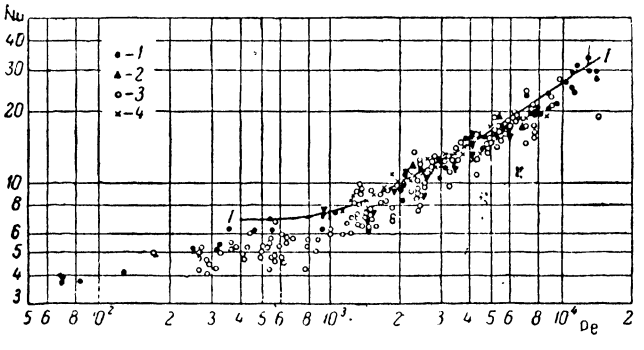


Рис. 40. Результаты опытов по теплоотдаче к сплаву свинец — висмут и к свинцу.

1 — Pb — Bi; *2* — Sn (Михеев, Баум, Воскресенский, Федынский); *3* — Pb — Bi (Боришанский, Кутателадзе, Шнейдерман, Иващенко); *4* — Pb (Ибрагимов, Субботин); *1* — расчетная кривая.

Формула (37,12) не содержит каких-либо неизвестных величин и может непосредственно сопоставляться с опытными данными. Это сопоставление было выполнено С. С. Кутателадзе. Рис. 40 заимствован из указанного выше доклада С. С. Кутателадзе и др.

Опытная кривая включает измерения ряда авторов и хорошо совпадает с расчетной кривой [1]). Учитывая отсутствие каких-либо неизвестных постоянных, следует прийти к выводу, что предложенная простая схема разделения потока на две области достаточно правильно передает характерные особенности теплопередачи в жидких металлах.

§ 38. Общая интерполяционная формула для потока тепла в жидкости при любых значениях числа Прандтля

Мы располагаем теперь необходимыми данными для построения интерполяционной формулы для потока тепла, которая была бы справедливой в любой жидкости.

Действительно, мы можем написать для турбулентного потока на стенку трубы два соотношения:

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}17\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\sqrt{k_f}}{0{,}17a\,\mathrm{Pr}^{3/4} + \ln \mathrm{Re} + \ln 0{,}2\sqrt{k_f}}, \tag{38,1}$$

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}17\sqrt{k_f}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}}{\ln \mathrm{Re} + \ln \mathrm{Pr} + A + \ln 0{,}2\sqrt{k_f}}. \tag{38,2}$$

Первое из них было выведено нами для переноса субстанции при весьма больших числах Прандтля (формула (25,17)). Из опытов по диффузии было найдено значение единственной неизвестной величины, входящей в (38,1), — постоянной a. Согласно приводимым в § 55 опытам И. А. Багоцкой $a = 2{,}6$.

Вторая формула была получена для весьма малых чисел Прандтля (формула (37,10)). Значение постоянной $A = 2{,}4$ было найдено из других, совершенно независимых измерений. При выводе обеих формул предполагалось, что материальные константы теплоносителя не зависят от температуры.

Учитывая структуру обеих формул, нетрудно заметить, что следующая интерполяционная формула переходит в (38,1) и (38,2) при $\mathrm{Pr} \gg 1$ и $\mathrm{Pr} \ll 1$ соответственно:

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}17\sqrt{k_f}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}}{\ln \mathrm{Re} + \ln 0{,}2\sqrt{k_f} + (\ln \mathrm{Pr} + 2{,}4) + 0{,}5\,\mathrm{Pr}^{3/4}}. \tag{38,3}$$

Поскольку в знаменателе формулы (38,3) содержатся $\ln \mathrm{Pr}$ и $\mathrm{Pr}^{3/4}$, точность интерполяции довольно велика: например, при $\mathrm{Pr} \sim 10^{-2}$

[1]) Отметим, что впервые измерения теплопередачи жидкими металлами были проведены на ртути в работе М. А. Стыриковича и П. Е. Семеновкера [11].

первое слагаемое по модулю порядка ~ 5, второе — порядка $\sim 0{,}03 \ll 5$. При $\mathrm{Pr} \sim 10^2$ имеет место обратное неравенство.

Полученную интерполяционную формулу (38,3) можно сравнить с опытными данными для промежуточной области, т. е. для чисел Прандтля порядка единицы. Формула (38,3) не содержит каких-либо произвольных постоянных. Обе постоянные A и a подобраны из независимых измерений на двух пределах: $\mathrm{Pr} \ll 1$ и $\mathrm{Pr} \gg 1$ соответственно.

На рис. 41 изображена в логарифмической шкале формула (38,3). Крестиками показаны данные из цитированной работы Игла и Фергюсона [5], которые заслуживают полного доверия и являются наиболее точными.

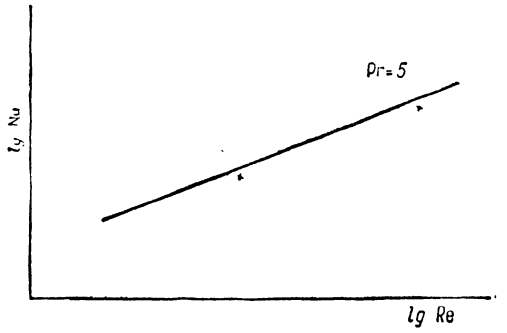


Рис. 41. Сравнение интерполяционной формулы для Nu с опытом.

Для сравнения с теорией были взяты совершенно произвольно те данные, которые относились к значению числа Прандтля $\mathrm{Pr} = 5$.

В пределах точности, допускаемой логарифмической шкалой, согласие формулы (38,3) с опытными данными Игла и Фергюсона оказывается вполне хорошим. Это позволяет надеяться, что интерполяционная формула (38,3) обладает достаточной точностью и правильно передает зависимость Nu от Re и Pr во всем интервале чисел Прандтля.

Достоинством этой формулы является то, что оба ее предельных значения являются теоретически обоснованными.

Аналогичную формулу можно написать для внешнего обтекания пластинки.

Интерполяционная формула (38,3) применима для турбулентного потока и притом для таких чисел Рейнольдса, для которых выполнено неравенство

$$\mathrm{Re} > \left(\frac{140}{\mathrm{Pr}}\right)^{7/3}. \qquad (38{,}4)$$

При $Pr \gg 1$ последнее неравенство не играет роли, так как возникновение турбулентности отвечает значительно большему значению Re. При $Pr \ll 1$ неравенство (38,4) весьма существенно.

При пользовании интерполяционной формулой для теплового потока следует брать средние значения материальных констант. Дальнейшая экспериментальная проверка этой формулы представила бы большой интерес.

На рис. 39, *б* схематически представлено распределение температур при различных числах Pr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Гребер и С. Эрк, Основы учения о теплообмене, ОНТИ, 1936.
2. С. З. Кибель, Прикладная математика и механика, 11, 611 (1947).
3. Pohlhausen, Z. f. angew. Math. u. Mech. 1, 115—120 (1921).
4. H. Reichhardt, ZAMM, 297 (1940).
5. Eagle, Ferguson, Proc. Roy. Soc. A127, 540—566 (1930).
6. М. А. Михеев, В. А. Баум, К. Д. Воскресенский, О. С. Федынский, Реакторостроение и теория реакторов, Изд. АН СССР, 1950, стр. 139.
7. И. И. Новиков, А. Н. Соловьев, Е. М. Хабахпашева, В. А. Груздев, А. И. Приданцев и М. Я. Васенина, Атомная энергия 1, 92 (1956).
8. Dwyer, Nucleonics 12, 30 (1954).
9. H. Johnson, I. Hartnett, W. Glabauch, Trans. ASME 76, 513 (1954).
10. С. С. Кутателадзе, В. И. Субботин, В. М. Боришанский, П. Л. Кириллов, Теплообмен при течении жидкого металла в трубах. Доклад на Второй Международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях.
11. М. А. Стырикович, И. Е. Семеновкер, ЖТФ 10, 1324 (1940).

ГЛАВА V

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ДВИЖУЩИХСЯ ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

§ 39. Теория Смолуховского

Явление коагуляции дисперсных систем, т. е. слияния дисперсных частиц с образованием более крупных агрегатов, оседающих из жидкости или газа, представляет важнейшее явление физико-химии коллоидных систем и аэрозолей.

В задачи данной книги, разумеется, не может входить освещение сложных явлений коагуляции. Мы ограничимся лишь теми вопросами теории коагуляции, которые тесно связаны с теорией конвективной диффузии. Речь идет о теории коагуляции дисперсных систем, диспергированных в движущихся средах. Как будет пояснено ниже, перемешивание является мощным фактором коагуляции. Лишь для справок мы приведем краткие сведения по общим вопросам теории коагуляции.

Дисперсные системы, встречающиеся на практике, состоят из частиц, размеры которых изменяются в довольно широких пределах — от 10^{-4} (грубодисперсные суспензии) до 10^{-7} *см* (молекулярно-дисперсные системы).

Дисперсные частицы испытывают броуновское движение, тем более интенсивное, чем меньше размер частиц. В результате случайных блужданий некоторые частицы сближаются на малое расстояние друг от друга. На весьма малых расстояниях благодаря ван-дер-ваальсовскому взаимодействию частицы интенсивно притягиваются друг к другу. Силы Ван-дер-Ваальса настолько велики, что тепловое движение может нарушать установившиеся связи только в случае дисперсных частиц самых малых ($\sim 10^{-7}$ *см*) размеров. Если не приняты специальные меры для стабилизации дисперсной системы, каждое сближение частиц на расстояние порядка их размеров ведет к их слипанию, т. е. коагуляции. Такая коагуляция, при которой каждое сближение частиц эффективно, носит название быстрой коагуляции.

Стабилизирующее действие могут оказывать:

1) диффузионные ионные оболочки (внешние обкладки двойных слоев), окружающие частицы лиофобных золей [1].

Электростатическое отталкивание ионных оболочек при некоторых условиях оказывается достаточно большим для того, чтобы предотвратить сближение частиц до расстояний, на которых ван-дер-ваальсовское притяжение начинает преобладать;

2) защитные оболочки, образованные слоем структурированной жидкости [2].

Защитные оболочки создаются некоторыми веществами — стабилизаторами и обладают весьма большой вязкостью, а по отношению к кратковременно действующим возмущениям, возможно, и эффективной упругостью;

3) заряды, а возможно, и диполи [3] на поверхности аэрозольных частиц.

Наличие тех или иных стабилизирующих факторов приводит к тому, что только часть, иногда пренебрежимо малая, встреч частиц оказывается эффективной в смысле их слипания.

Коагуляция при наличии стабилизирующих факторов носит название медленной коагуляции.

В дальнейшем будем рассматривать лишь теорию быстрой коагуляции. Мы не ставим себе целью изложение теории коагуляции и стабилизации дисперсных систем. Нас будет интересовать лишь влияние движения жидкости на число встреч, испытываемых взвешенными частицами.

Для разбора интересующих нас явлений коагуляции в движущихся средах весьма полезно сравнение их с коагуляцией в неподвижной среде. К краткому изложению теории последнего эффекта, разработанной М. Смолуховским [4], мы и переходим.

Рассмотрим дисперсионную среду, содержащую в единице объема N_0 шарообразных частиц одинакового размера. Число частиц N_0 предполагается достаточно малым, для того чтобы вероятность тройных, четверных и т. д. встреч являлась пренебрежимо малой. Дисперсионная среда (жидкость или газ) считается неподвижной. Нас будет интересовать вероятность встречи двух дисперсных частиц в результате их броуновского движения.

Для вычисления этой вероятности проще всего воспользоваться эквивалентностью броуновского движения и диффузии. Одну из частиц мы будем считать неподвижной. Проведя вокруг этой частицы сферу радиуса R, мы будем считать, что всякая частица, входящая в эту сферу, захватывается и соединяется с выделенной частицей. Это означает, что на сферической поверхности радиуса R концентрация частиц поддерживается равной нулю. Поэтому вблизи этой поверхности возникает градиент концентрации и соответствующий ему диффузионный поток частиц. Диффузионный поток на поверхности радиуса R равен среднему числу частиц, пересекающих эту поверхность вследствие броуновского движения. Это равенство будет иметь место только при достаточно малой концентрации дисперсных частиц, когда встречи можно считать попарными. Очевидно, что в случае

невзаимодействующих частиц радиус коагуляции $R = a$, где a — диаметр частицы.

Для нахождения диффузионного потока рассмотрим распределение частиц, диффундирующих к сфере R. Концентрация n этих частиц удовлетворяет, очевидно, диффузионному уравнению

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\frac{\partial n}{\partial r}\right), \tag{39,1}$$

где D — коэффициент броуновской диффузии дисперсных частиц (в тех случаях, когда коэффициент броуновской диффузии может быть смешан с коэффициентом молекулярной диффузии, мы будем обозначать его через $D_{бр}$), при граничных и начальном условиях

$$\begin{aligned} &n = n_0 \quad \text{при} \quad r > R,\ t = 0,\\ &n = 0 \quad \text{при} \quad r = R,\ t > 0,\\ &n = n_0 \quad \text{при} \quad r \to \infty. \end{aligned} \tag{39,2}$$

Решением уравнения (39,1) при условиях (39,2) является

$$n = n_0\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{R}{r}\int\limits_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} \exp\{-z^2\}\,dz\right]. \tag{39,3}$$

Поток частиц на поверхность сферы равен

$$j = D\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{Dn_0}{R}\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right]. \tag{39,4}$$

Полное число частиц, пересекающих поверхность $r = R$ в единицу времени, т. е. полное число актов коагуляции в единицу времени, равно, очевидно,

$$M = \int j\,dS = D \cdot 4\pi n_0 R\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right]. \tag{39,5}$$

Формула (39,5) в силу сказанного выше дает искомое число встреч, т. е. число актов быстрой коагуляции, с выделенной частицей в единицу времени.

Мы будем предполагать, что процесс коагуляции рассматривается по прошествии такого времени t с его начала, что выполняется условие $t \gg \frac{R^2}{D}$. При обычных размерах частиц это означает, что время, прошедшее с момента начала процесса коагуляции, превышает 10^{-3}—10^{-4} *сек*. Число встреч с выделенной частицей за единицу времени оказывается равным

$$M = 4\pi DRn_0. \tag{39,6}$$

При получении выражения для числа встреч следует учесть движение выделенной частицы. Легко показать, что в случае одинаковых частиц учет движения приводит к удвоению коэффициента диффузии. Тогда полное число встреч в единице объема в единицу времени равно

$$N = 8\pi DRn_0^2 = 8\pi Dan_0^2, \tag{39,7}$$

где a — диаметр частицы.

Для скорости коагуляции получаем:

$$\frac{dn}{dt} = -8\pi DRn^2. \tag{39,8}$$

Интегрирование (39,8) дает для убыли числа частиц во времени, вызванной их коагуляцией:

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}, \tag{39,9}$$

где

$$T = \frac{1}{8\pi DRn_0} \tag{39,10}$$

носит название времени коагуляции. Обратная величина

$$k = \frac{1}{T} = 8\pi DRn_0 \tag{39,11}$$

называется константой коагуляции. Следует подчеркнуть, что приведенное выше нестрогое рассуждение приводит к тем же результатам, что и строгий вывод, основанный на решении соответствующей стохастической проблемы, предложенный А. Н. Колмогоровым и М. А. Леонтовичем [5].

Для сравнения с теорией коагуляции в движущейся среде нам достаточно ограничиться приведенным выше рассуждением. Изложение обобщения его на случай частиц различных размеров [4], а также на случай полидисперсных систем [6] не входит в задачи данной книги.

В заключение сделаем еще следующие замечания.

1) Коэффициенты *броуновской диффузии частиц коллоидов и аэрозолей* весьма малы по сравнению с молекулярными коэффициентами диффузии. Если рассчитывать (что вполне допустимо для порядковых оценок) коэффициент диффузии по известной формуле Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu a},$$

то для коллоидных частиц в воде при комнатной температуре получается:

$$D \approx \frac{1{,}1 \cdot 10^{-13}}{a}; \tag{39,12}$$

для частиц аэрозоля в воздухе при нормальных условиях

$$D \approx \frac{1 \cdot 10^{-13}}{a} \frac{10^{-2}}{0{,}15 \cdot 10^{-3}} = \frac{1{,}3 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot a}.$$

Составив отношение кинематической вязкости среды к коэффициенту диффузии, т. е. аналог числа Прандтля, находим для воды

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{D} = \frac{10^{-2}}{1 \cdot 10^{-13}} \cdot a = 2{,}5 \cdot 10^{10} a$$

и для воздуха

$$\mathrm{Pr} = \frac{0{,}15a}{2 \cdot 0{,}13 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{10} a.$$

Даже для самых маленьких частиц число Прандтля оказывается весьма большим по сравнению с единицей как в воде, так и в воздухе. Это обстоятельство делает возможным применение развитых выше методов рассмотрения конвективной диффузии при больших числах Прандтля к изучению диффузионных явлений в дисперсных системах.

2) Вместе с тем, наличие у дисперсных частиц значительной массы обусловливает проявление у них инерционных эффектов, отсутствующих при чисто диффузионных процессах. Тяжелая частица, взвешенная в движущейся жидкости, может не следовать за линией тока, а покидать ее, двигаясь по инерции по прямой. Последнее обстоятельство, впервые изученное И. Лангмюром, играет важную роль в поведении аэрозолей, частицы которых имеют плотность существенно большую, чем плотность среды. Инерционные эффекты будут кратко обсуждены нами ниже.

§ 40. Градиентная коагуляция

Рассмотрим дисперсионную среду — жидкость или газ, находящуюся в движении, при котором градиент скорости отличен от нуля. Простейшим примером такого движения может служить ламинарное течение у твердой стенки. Нетрудно видеть, что наличие градиента скорости приводит к встречам частиц конечных размеров. Действительно, частица, находящаяся дальше от стенки, движется с большей скоростью, чем частица, расположенная ближе к стенке. Если при этом расстояние между частицами не превышает суммы их радиусов, то частицы могут встретиться друг с другом. При количественном расчете числа встреч мы сделаем следующие упрощающие предположения:

1) будем считать, что влиянием взаимной броуновской диффузии частиц навстречу можно пренебречь;

2) не будем учитывать гидродинамическое взаимодействие между частицами и, в частности, вызванное этим взаимодействием искривление траекторий, по которым происходит движение частиц.

Рассмотрим две частицы радиусами R_1 и R_2, находящиеся в ламинарном потоке, параллельном стенке (вдоль оси x). Пусть расстояние между их траекториями по перпендикуляру к стенке равно Δy. Считая в силу сделанных предположений движение частиц происходящим по прямолинейным траекториям, совпадающим с линиями тока, можем принять, что одна из них неподвижна, а другая движется относительно первой со скоростью $v_x(\Delta y)$, где Δy — расстояние между частицами.

При малых значениях Δy всегда можем написать:

$$v_x(\Delta y) \approx \frac{\partial v_x}{\partial y}\Delta y = \Gamma \Delta y, \qquad (40,1)$$

где Γ — градиент скорости в жидкости.

Встреча между частицами возможна, если расстояние между ними по оси y не превышает величины

$$\Delta y \leqslant (R_1 + R_2)\sin\theta.$$

Число встреч, происходящих за одну секунду, равно числу частиц, достигающих со всех сторон поверхности сферы радиуса $(R_1 + R_2)$. Оно равно, очевидно,

$$M = n_0 \int v_x \cdot 2(R_1 + R_2)\cos\theta d\,\Delta y =$$

$$= 4n_0\Gamma(R_1 + R_2)^3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta = \frac{4}{3} n_0 \Gamma (R_1 + R_2)^3.$$

В случае одинаковых частиц $R_1 = R_2 = R$ полное число встреч равно

$$N_{\text{град}} = \frac{32}{3} n_0^2 \Gamma R^3 = \frac{32}{3} n_0^2 \Gamma a^3. \qquad (40,2)$$

Отличительной особенностью формулы (40,2), полученной впервые М. Смолуховским, является получаемый на основе ее быстрый рост числа встреч с размером дисперсных частиц.

Относительное коагулирующее действие перемешивания по сравнению с броуновским движением определяется по порядку величины значением отношения

$$\beta = \frac{N_{\text{град}}}{N_{\text{бр}}} = \frac{4\Gamma a^3}{3\pi D},$$

где $N_{\text{бр}}$ — число встреч, вызванных броуновским движением, даваемое формулой (39,7), а $N_{\text{град}}$ дается формулой (40,2). Оно растет пропорционально кубу размеров частиц $\left(D = \frac{2{,}13 \cdot 10^{-13}}{a}\ см^2/сек\right)$, а также градиенту скорости потока.

При размере частиц $R \sim 10^{-4}$ $см$ в воде

$$\beta \sim \frac{10^{-12}}{10^{-12}}\Gamma = \Gamma.$$

При сравнительно небольших значениях Γ, скажем при $\Gamma \sim 10$ *1/сек*, $\beta > 1$, т. е. коагулирующее действие размешивания является преобладающим над броуновским. Однако уже для частиц размером 10^{-6} *см* для этого требуются в 1000 раз большие градиенты.

В случае аэрозолей, у которых коэффициент диффузии примерно в 100 раз больше, все соотношения сдвинуты в сторону больших размеров или градиентов скорости.

Следует подчеркнуть, что формула (40,2) остается в силе не только в случае ламинарного потока жидкости в трубе, но и всюду, где выполнимо разложение (40,1), т. е. в любом потоке, в котором градиент скорости достаточно мал для того, чтобы можно было на расстояниях порядка диаметра дисперсной частицы считать скорость изменяющейся по линейному закону (40,1). В частности, формула (40,2) применима к коагуляции частиц в турбулентном потоке, движущемся вдоль твердой поверхности.

В таком потоке существует средний градиент скорости, зависящий, в отличие от ламинарного потока, от расстояния y до твердой поверхности. Дифференцируя по y формулу (4,17), получаем:

$$\Gamma \sim \frac{v_0}{y}. \tag{40,3}$$

Последняя формула показывает, что наибольшее значение градиента скорости имеется вблизи твердой поверхности, в вязком подслое. Здесь градиент скорости в силу линейной зависимости скорости от расстояния до стенки имеет постоянное значение. Численная величина его определяется из (40,3), в которой y следует положить равным δ_0. Тогда имеем:

$$\Gamma \sim \frac{v_0}{\delta_0} \sim \frac{v_0^2}{\nu}. \tag{40,4}$$

При этом для числа встреч получаем:

$$N_{\text{град}} \sim \frac{32}{3} n_0 R^3 \frac{v_0^2}{\nu} = \frac{32}{3} n_0 \cdot a^3 \frac{v_0^2}{\nu}. \tag{40,5}$$

Градиент скорости в турбулентных потоках может достигать очень больших величин. Так, в воде при скорости течения порядка 15 *м/сек* $v_0 \sim 100$ *см/сек*, а $\Gamma \sim 10^6$.

Однако суммарное коагулирующее действие, ограниченное весьма тонким пристенным слоем, зависит от длительности контакта дисперсной системы со стенками. Оно может быть велико при прогоне по длинным трубам или при развитой поверхности контакта твердой поверхности и дисперсионной среды. Полученные формулы можно было бы обобщить на случай полидисперсных систем.

При современном состоянии эксперимента в этой области уточнение формул не представило бы интереса.

§ 41. Теория коагуляции коллоидов в турбулентном потоке жидкости

Рассмотренный в предыдущем параграфе механизм встреч частиц, взвешенных в ламинарном потоке, на практике имеет весьма ограниченное применение.

При обычном размешивании жидкости движение имеет турбулентный характер. При турбулентном движении частота встреч частиц существенно увеличивается по сравнению с числом встреч в неподвижной среде и в ламинарном потоке. Как будет показано ниже, увеличение числа встреч в турбулентном потоке может быть обусловлено двумя независимыми и существенно различными механизмами. Один из них проявляется лишь при значительном различии в плотности дисперсных частиц и среды; иными словами, он проявляется при турбулентном перемешивании газа, содержащего аэрозоль, и, как показывают оценки, играет при этом доминирующую роль. Он будет поэтому рассмотрен в следующем параграфе.

Здесь мы рассмотрим [7] более общий механизм коагуляции дисперсных систем при турбулентном перемешивании, который проявляется и при коагуляции коллоидов в жидкой среде и аэрозолей в газовой среде (хотя в последнем случае обычно играет второстепенную роль). В связи с последним обстоятельством мы будем говорить здесь о коагуляции коллоидов.

Рассмотрим коллоид в турбулентном потоке жидкости и предположим, что выполнены следующие допущения:

1) радиус коагуляции частиц R весьма мал по сравнению с внутренним масштабом турбулентности λ_0. Поскольку размер коллоидных частиц в среднем составляет обычно $10^{-5} — 10^{-6}$ *см*, а величина λ_0 даже при очень энергичном размешивании около $10^{-2} — 10^{-3}$ *см*, это условие фактически выполняется всегда;

2) имеет место полное увлечение коллоидных частиц турбулентными пульсациями того масштаба, который играет основную роль в механизме встреч взвешенных частиц.

Это предположение с достаточно хорошей степенью точности выполняется у коллоидных частиц, так как плотность вещества коллоидных частиц не очень сильно — в два-три раза — отличается от плотности жидкости. В случае частиц аэрозолей, плотность которых примерно в 10^3 раз больше плотности воздуха, полного увлечения частиц не происходит. С наличием инерционных эффектов связан упомянутый выше второй механизм коагуляции.

Предположим, что частицы коллоида взвешены в турбулентном потоке со средней концентрацией (числом частиц в единице объема) n. Поскольку размер коллоидных частиц мал по сравнению с внутренним масштабом турбулентности, можно считать, что их перенос осуществляется изотропной турбулентностью. Коллоидные частицы, увлекаемые турбулентными пульсациями, хаотически перемещаются

по объему жидкости, так что их движение сходно с броуновским движением.

Пульсационное движение частиц можно поэтому охарактеризовать некоторым турбулентным коэффициентом диффузии $D_{\text{турб}}$. Задачу о коагуляции коллоидных частиц, перемещаемых турбулентными пульсациями, как и задачу о броуновском движении в неподвижной среде, можно свести к некоторой диффузионной задаче. Именно, можно считать, что к сфере радиуса R происходит диффузия частиц, распределение которых характеризуется диффузионным уравнением

$$\operatorname{div}(D_* \operatorname{grad} n) = 0. \tag{41,1}$$

При написании уравнения (41,1) было учтено, что n представляет среднюю концентрацию, после временного усреднения удовлетворяющую стационарному уравнению диффузии. D_* означает полный эффективный коэффициент диффузии. Как будет ясно из дальнейшего, в области больших расстояний диффузия частиц осуществляется переносом их турбулентными пульсациями. Здесь D_* представляет коэффициент турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$. В области малых расстояний происходит обычная броуновская диффузия и D_* сводится к коэффициенту броуновской диффузии дисперсных частиц $D_{\text{бр}}$.

Поскольку $D_{\text{турб}}$ — величина, зависящая от масштаба пульсации и изменяющаяся от точки к точке, D_* — также, вообще говоря, переменная величина.

Граничными условиями служат:

$$n = 0 \quad \text{при} \quad r = R, \tag{41,2}$$

$$n = n_0 \quad \text{при} \quad r \to \infty. \tag{41,3}$$

Учитывая, что решение краевой задачи может зависеть только от радиуса-вектора r, можно проинтегрировать уравнение (41,1), написав:

$$D_* r^2 \frac{\partial n}{\partial r} = \text{const}.$$

Коэффициент турбулентной диффузии рассматривался нами выше в связи с проблемой переноса вещества в диффузионном пограничном слое. Сейчас нам следует получить соответствующее выражение для $D_{\text{турб}}$ в случае однородной и изотропной турбулентности.

Написав для $D_{\text{турб}}$ соотношение (24,5) и учитывая (32,1) и (32,9), находим:

$$D_{\text{турб}} \sim v_\lambda \cdot \lambda \sim \begin{cases} \alpha (\varepsilon_0 \lambda)^{1/3} \lambda & \text{при} \quad \lambda > \lambda_0, \\ \beta \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}} \lambda^2 & \text{при} \quad \lambda < \lambda_0. \end{cases} \tag{41,4}$$

Верхняя из полученных формул, относящаяся к области пульсаций, превышающих внутренний масштаб турбулентности, показывает, что $D_{\text{турб}}$ растет с масштабом λ, как $\lambda^{4/3}$. При этом значение $D_{\text{турб}}$ на-

столько превышает коэффициент молекулярной диффузии D, что основная область диффузионного сопротивления лежит в области малых масштабов λ, меньших λ_0. Иными словами, интенсивное турбулентное перемешивание жидкости обеспечивает постоянство концентрации частиц в области $\lambda > \lambda_0$.

Мы рассмотрим поэтому распределение концентрации n только в области $\lambda < \lambda_0$.

В этой области $D_{\text{турб}}$ уменьшается с уменьшением масштаба турбулентных пульсаций λ по квадратичному закону. Совершенно очевидно, что могут найтись такие малые масштабы λ_1, при которых $D_{\text{турб}}$ станет меньше $D_{\text{бр}}$. Именно, при $\lambda = \lambda_1$ таком, что

$$\beta \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}\,\lambda_1^2 = D_{\text{бр}},$$

величины $D_{\text{турб}}$ и $D_{\text{бр}}$ равны друг другу, а при $\lambda < \lambda_1$ $D_{\text{турб}} < D_{\text{бр}}$.

Однако — и в этом состоит различие между диффузией растворенных частиц молекулярных размеров и диффузией макроскопических коллоидных частиц — столь малые масштабы могут вообще не реализоваться.

Если радиус коагуляции R таков, что $R > \lambda_1$, то во всей области расстояний, в которой совершается диффузия, коэффициент турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ превышает коэффициент броуновской диффузии $D_{\text{бр}}$.

Рассмотрим сперва случай

$$R > \lambda_1 = \sqrt[4]{\frac{D_{\text{бр}}^2}{\beta^2}\frac{\nu}{\varepsilon_0}}.$$

Тогда можно всюду положить

$$D_* = D_{\text{турб}},$$

и уравнение (41,1) приобретает вид

$$r^2 D_{\text{турб}} \frac{dn}{dr} = c_1.$$

Подставляя значение $D_{\text{турб}}$ по формуле (41,4), находим:

$$\beta \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}\, r^4 \frac{dn}{dr} = c_1 \qquad \text{при} \quad r < \lambda_0, \tag{41,5}$$

$$\alpha \sqrt[3]{\varepsilon_0}\, r^{1/3} \frac{dn}{dr} = c_2 \qquad \text{при} \quad r > \lambda_0. \tag{41,6}$$

Интегрируя уравнения (41,5) и (41,6), воспользовавшись граничными условиями (41,2) и (41,3), а также учитывая непрерывность n на поверхности $r = \lambda_0$, находим:

$$n \approx \frac{n_0}{1 + \frac{2}{7}\frac{R^3}{\lambda_0^3}}\left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right), \qquad r < \lambda_0.$$

Поток частиц на 1 $см^2$ поверхности сферы коагуляции $r = R$ равен

$$j = D_*\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r=R} = D_{\text{турб}}\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r=R} =$$

$$= \frac{3n_0}{1+\frac{2}{7}\frac{R^3}{\lambda_0^3}}\frac{R^3}{R^4}\beta\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}R^2 = \frac{3n_0R\beta\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}}{1+\frac{2}{7}\frac{R^3}{\lambda_0^3}}.$$

С точностью до $\left(\frac{R^3}{\lambda_0^3}\right)$ можно написать j в виде

$$j = 3n_0R\beta\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}. \tag{41,7}$$

Это означает, что с точностью до величин порядка $\left(\frac{R}{\lambda_0}\right)^3$ концентрацию частиц в области $r > \lambda_0$ можно считать постоянной.

Основное диффузионное сопротивление лежит в области $r < \lambda_0$. Смысл последнего утверждения вполне ясен: сравнительно крупномасштабные пульсации $\lambda > \lambda_0 \gg R$ настолько энергично размешивают жидкость, что обеспечивают равномерное распределение коллоидных частиц в объеме жидкости. Полное число актов коагуляции в единицу времени, обусловленных турбулентным перемешиванием, или скорость коагуляции, согласно формуле (41,7) равна

$$N_{\text{турб}} = 4\pi R^2 j n_0 = 12\pi\beta\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}R^3n_0^2. \tag{41,8}$$

Выражая ε через скорость потока жидкости v и масштаб крупномасштабных движений L, можно переписать (41,8) в виде

$$N_{\text{турб}} \sim \frac{R^3n_0^2v^{3/2}}{\sqrt{\nu L}} \sim R^3\nu n_0^2\frac{\mathrm{Re}^{3/4}}{L^2}. \tag{41,9}$$

Формулы (41,8) или (41,9) показывают, что скорость коагуляции, как и в случае ламинарного перемешивания, пропорциональна кубу радиуса коагуляции R. Кроме того, $N_{\text{турб}}$ растет с характерной скоростью потока, как $v^{3/2}$, и сравнительно слабо зависит от масштаба крупномасштабных пульсаций и вязкости жидкости. Формула (41,9) справедлива для монодисперсной системы при таком размере частиц, когда

$$R > \sqrt[4]{\frac{D_{\text{бр}}^2\nu}{\beta^2\varepsilon_0}}.$$

При сравнении (41,7) с аналогичным выражением для диффузионного потока растворенных частиц молекулярного размера сразу бросается в глаза весьма существенное различие между ними. Именно, в то время как в выражение для потока растворенных частиц всегда

входит коэффициент молекулярной диффузии, в формуле (41,7) коэффициент броуновской диффузии отсутствует. Совершенно очевидна причина различия в структуре обеих формул. В случае растворов, когда размер диффундирующих частиц пренебрежимо мал по сравнению с макроскопическими масштабами, всегда существует область молекулярной диффузии. При этом, как было показано в § 25, именно эта область определяет основное диффузионное сопротивление. Напротив, в случае достаточно больших коллоидных частиц область броуновской диффузии полностью отсутствует и в выражение для j не входит коэффициент броуновской диффузии.

Обратимся теперь к рассмотрению малых частиц, для которых $R < \sqrt[4]{\frac{D_{бр}^2}{\beta^2}\frac{\nu}{\varepsilon_0}}$. В этом случае в области $r < \lambda_1 = \sqrt[4]{\frac{D_{бр}^2}{\beta^2}\frac{\nu}{\varepsilon_0}}$ броуновская диффузия преобладает над турбулентной. Простые вычисления, совершенно аналогичные только что приведенным, дают для потока на 1 $см^2$ поверхности коагуляции

$$j = \frac{D_{бр} n_0}{R\left[1 + \frac{2}{7}\frac{R^3}{\lambda_1^3}\right]} \approx \frac{D_{бр} n_0}{R}.$$

Таким образом, с точностью до величин порядка $\frac{R^3}{\lambda_1^3}$ формула для j совпадает с формулой Смолуховского. Это означает, что основное диффузионное сопротивление сосредоточено в области малых расстояний $r < \lambda_1$. Благодаря этому скорость коагуляции N не зависит от размешивания жидкости.

Итак, в случае частиц, для которых $R > \lambda_1$, скорость коагуляции в турбулентном потоке определяется числом встреч частиц, переносимых турбулентными пульсациями. Скорость коагуляции частиц, для которых $R < \lambda_1$, даже в турбулентном потоке определяется в основном процессом броуновской диффузии.

Для количественного сравнения скорости коагуляции, обусловленной турбулентным перемешиванием и броуновской диффузией, интересно составить отношение $N_{турб}$ и $N_{бр}$. Согласно (41,9) и (39,8) имеем:

$$\frac{N_{турб}}{N_{бр}} \sim \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\nu}}\frac{R^2}{D_{бр}}.$$

В воде при комнатной температуре это отношение равно (если R выражено в сантиметрах)

$$\frac{N_{турб}}{N_{бр}} \sim 5 \cdot 10^{-13}\sqrt{\varepsilon_0}\, a^3.$$

При этом мы учли зависимость $D_{бр}$ от a по формуле (39,12).

В обычных условиях размешивания величина ε может достигать значений порядка 10^3—10^4 и более.

При значениях ε_0 порядка 10^3—10^4 величина $R > \lambda_1$ и соответственно $N_{\text{турб}} > N_{\text{бр}}$ для частиц, размер которых превышает 10^{-5}—10^{-6} *см*.

Коагуляция более мелких частиц обусловлена в основном броуновской диффузией.

При интенсификации движения жидкости турбулентное перемешивание становится ответственным за коагуляцию все более и более мелких частиц.

Скорость коагуляции растет со скоростью крупномасштабных движений быстрее, чем в ламинарном потоке.

Как и в ламинарном потоке, весьма резкая зависимость $N_{\text{турб}}$ от радиуса частиц приводит к появлению латентного периода.

Изложенная теория относится главным образом к дисперсным частицам, взвешенным в жидкой фазе, т. е. к коллоидам.

В случае аэрозолей условие $R > \sqrt[4]{\frac{D^2\nu}{\beta^2\varepsilon_0}}$ накладывает (при том же значении ε_0) более жесткие требования на размер частиц, так как в газе при обычных давлениях коэффициент диффузии D существенно больше, чем в жидкостях. Вместе с тем, предположение о полном увлечении частиц турбулентными пульсациями в газе оказывается несправедливым.

В следующем параграфе будет рассмотрена коагуляция дисперсных частиц, взвешенных в турбулентном потоке газа.

Следует отметить, что до публикации нашей работы вопросу о влиянии турбулентных пульсаций на коагуляцию коллоидов и аэрозолей был посвящен ряд работ.

В работе Виганда и Франкенбергера [8] при попытке учета влияния турбулентности на коагуляцию аэрозолей эффективный градиент скорости в турбулентном потоке принимался равным $\frac{v}{4}$, где v — средняя скорость потока. Ввиду полной произвольности этого предположения эта попытка не может здесь обсуждаться.

§ 42. Второй механизм коагуляции частиц аэрозоля в турбулентном потоке

Рассмотренный в § 41 диффузионный механизм встречи частиц, взвешенных в турбулентном потоке, приводит к коагуляции частиц аэрозоля, так же как и коллоидных частиц. Однако наряду с диффузионным механизмом существенную роль в процессе коагуляции аэрозолей может играть другой механизм встречи частиц [9].

Именно, благодаря существенному различию в плотности среды и аэрозольных частиц последние не полностью увлекаются турбулентными пульсациями.

Скорости, приобретаемые частицами аэрозоля, существенно зависят от массы частиц. Поэтому частицы разных размеров движутся

с различными скоростями и благодаря этому сталкиваются друг с другом.

Как показывает расчет, число встреч, обусловленных этим механизмом, в полидисперсном аэрозоле может существенно превышать число встреч, связанных с диффузионным механизмом. Таким образом, в полидисперсном аэрозоле разбираемый ниже механизм коагуляции является в основном механизмом, определяющим общую скорость процесса. Мы по-прежнему будем считать, что размер частиц аэрозоля мал по сравнению с размером внутреннего масштаба турбулентности λ_0.

Как мы видели в § 33, в газе частицы размером $a \lesssim \lambda_0$ движутся по отношению к газу со скоростью, определяемой формулой (33,19).

Для коагуляционного действия турбулентности существенна зависимость относительной скорости частиц u от размеров частиц a. Поскольку более крупные частицы в поле ускорений w приобретают большие скорости, они перемещаются относительно мелких частиц.

Число встреч, испытываемых частицей размером a с частицами радиусом r в единицу времени, равно, очевидно,

$$n_0 \pi (a+r)^2 (a^2 - r^2) \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}},$$

где $\pi (a+r)^2$ — площадь, $(a^2 - r^2) \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}}$ — высота цилиндра, вырезаемого частицей радиуса a в ее движении по отношению к частице радиуса r, n_0 — среднее число частиц в единице объема.

Число встреч, испытываемых частицей размером a со всеми частицами размером $r \leqslant a$, равно

$$\int_0^a \pi (a+r)^2 (a^2 - r^2) n_0 f(r) \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}} dr,$$

где $f(r)$ — функция распределения частиц аэрозоля по размерам.

Полное число встреч, испытываемых в единицу времени в 1 $см^3$ частицами аэрозоля (скорость коагуляции), равно

$$N_{\text{ускор}} = \pi \frac{\rho}{\rho_0} n_0^2 \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}} \overline{(a+r)^2 (a^2 - r^2)}, \qquad (42,1)$$

где черта означает усреднение по размерам частиц в аэрозоле. Индекс при N указывает механизм, приводящий к коагуляции.

Рассмотренный механизм приводит к коагуляции только в случае полидисперсного аэрозоля. Фактическое значение среднего

$$\overline{(a+r)^2 (a^2 - r^2)}$$

существенно зависит от вида функции распределения частиц аэрозоля по размерам.

Не задаваясь конкретным видом этой функции, можно лишь положить:

$$\overline{(a^2+r^2)(a^2-r^2)} = \beta\bar{a}^4, \qquad (42,2)$$

где $\bar{a}$ — средний размер частиц.

Подставляя (42,2) в (42,1), находим для скорости коагуляции

$$N_{\text{ускор}} \sim \frac{\rho}{\rho_0} n_0^2 \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}} \bar{a}^4. \qquad (42,3)$$

Выражая ε через основную скорость турбулентного потока по формуле (4,3), находим:

$$N \sim v^{9/4},$$

т. е. скорость коагуляции весьма быстро растет со скоростью v.

Разумеется, наряду с рассмотренным здесь механизмом встреч аэрозольных частиц действует и механизм турбулентной и броуновской диффузии.

Сравним скорость коагуляции $N_{\text{ускор}}$ со скоростями $N_{\text{турб}}$.

Составив отношение $\frac{N_{\text{ускор}}}{N_{\text{турб}}}$ по (42,3) и (41,8), находим:

$$\frac{N_{\text{ускор}}}{N_{\text{турб}}} \sim \frac{\rho}{\rho_0}\frac{\bar{a}}{\lambda_0} \sim 10^3 \frac{\bar{a}}{\lambda_0}.$$

Мы видим, что преобладание одного из конкурирующих механизмов коагуляции определяется, с одной стороны, средним размером частиц, а с другой — интенсивностью турбулентного размешивания.

Вообще говоря, механизм ускорений преобладает у более крупных частиц. При $\lambda_0 \sim 10^{-1}$—10^{-2} *см* механизм ускорений приобретает преобладающее значение для частиц размером большим $\bar{a} > 10^{-4}$—10^{-5} *см*.

Более мелкие аэрозольные частицы, размером $< 10^{-5}$ *см*, коагулируют преимущественно из-за турбулентной диффузии.

Броуновская диффузия преобладает для частиц размером порядка 10^{-6} *см*.

В заключение необходимо сделать следующее существенное замечание: в формуле (42,1) мы молчаливо предполагали, что каждая встреча частиц аэрозоля эффективна и ведет к коагуляции. Иными словами, мы не учитывали эффективность столкновений по Ланг-мюру. Вопрос об эффективности соударений будет рассмотрен особо в § 43.

§ 43. Осаждение аэрозолей и коллоидов

Весьма важной с теоретической и практической точки зрения является проблема осаждения аэрозолей и коллоидов. Под осаждением мы будем понимать процесс установления непосредственного контакта между дисперсной частицей и каким-либо телом, размер которого существенно превышает размер частицы.

Мы не можем в рамках этой книги подробно разбирать все разнообразные вопросы, связанные с проблемой осаждения аэрозолей; они освещены, например, в монографии Н. А. Фукса [10].

Нас будет интересовать лишь специальный случай диффузионного осаждения дисперсных частиц.

Однако, прежде чем перейти к обсуждению вопросов диффузионного осаждения, мы должны будем рассмотреть кратко эффект так называемого инерционного осаждения, играющий весьма важную роль в осаждении сравнительно крупных дисперсных частиц. Пусть в ламинарном потоке, обтекающем некоторое тело, взвешены дисперсные частицы, имеющие настолько большие размеры, что их броуновской диффузией можно пренебречь. Взвешенные частицы следуют за линиями тока жидкости, обтекающей тела. Поэтому дисперсные частицы не

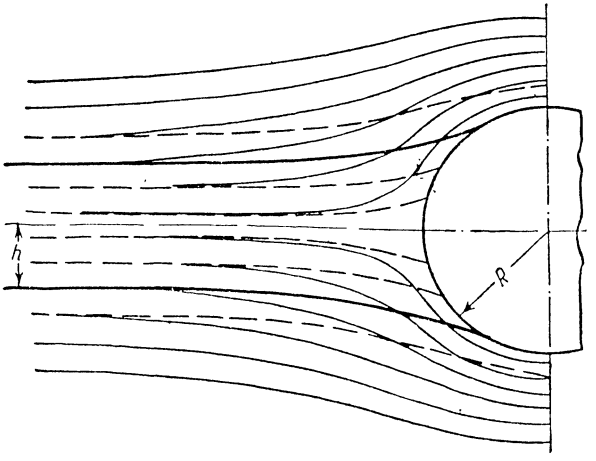


Рис. 42. Инерционное осаждение частиц.

могли бы достигнуть поверхности, если бы они не обладали, с одной стороны, инерцией, а с другой стороны, если бы они не имели конечных размеров.

Инерция частиц приводит к отклонению их от линий тока (сплошные линии), спрямляя траектории частиц (пунктирные линии) в тех точках течения, в которых происходит изгиб линий тока (рис. 42).

Таким образом, благодаря силам инерции поверхности тела достигают дисперсные частицы, которые, двигаясь вдоль линий тока, обогнули бы тело и не вошли бы в контакт с его поверхностью. Эффективность осаждения частиц на теле может характеризоваться величиной E, определяемой как отношение числа частиц, достигающих тела, к числу частиц, которые попадали бы на поверхность тела, если бы они двигались прямолинейно, а не следовали по линии тока.

Для нахождения коэффициента осаждения необходимо найти траектории тяжелых частиц, увлекаемых потоком, обтекающим тело.

Если определены крайние траектории частиц, достигающих поверхности тела (изображены на рис. 42 жирными линиями), то коэффициент осаждения E определится отношением площади поперечного сечения трубки тока, образованной крайними траекториями, к миделевому сечению тела.

Например, для шара

$$E = \frac{\pi h^2}{\pi R^2},$$

где h — «прицельное» расстояние (рис. 42).

Траектория частицы, увлекаемой потоком, определяется уравнением (33,1)

$$\rho V \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} = \rho_0 V \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} + \mathbf{F}_{\text{сопр}}.$$

Если среда совершает стационарное движение, а частица достаточно мала, чтобы для $\mathbf{F}_{\text{сопр}}$ можно было пользоваться формулой Стокса, то последнее уравнение можно записать в виде

$$\rho V \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = 6\pi\mu a\left(\mathbf{v}_0 - \frac{d\mathbf{r}}{dt}\right), \tag{43,1}$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор частицы.

Уравнение (43,1) удобно записать в безразмерном виде

$$\mathrm{Stk}\,\frac{d^2\boldsymbol{\rho}}{d\tau^2} + \frac{d\boldsymbol{\rho}}{d\tau} = \mathbf{V}_0(\boldsymbol{\rho}), \tag{43,2}$$

где $\boldsymbol{\rho} = \frac{\mathbf{r}}{R}$ — безразмерная координата частицы, R — характерный размер обтекаемого тела, $\mathbf{V}_0$ — безразмерная скорость жидкости $\mathbf{V}_0 = \frac{\mathbf{v}_0}{v_\infty}$, v_∞ — скорость жидкости вдали от обтекаемого тела, τ — безразмерное время $\tau = \frac{v_\infty}{R} t$, Stk обозначена безразмерная величина

$$\mathrm{Stk} = \frac{4v_\infty \rho a^2}{18\mu R} = \frac{v_\infty m}{6\pi\mu a R} = \frac{2\mathrm{Re}\,\rho a^3}{9\rho_0 R^2}, \tag{43,3}$$

именуемая критерием Стокса (m — масса частицы). Критерий Стокса является единственным критерием подобия задачи.

Распределение скоростей жидкости $V_0(\rho)$ считается заданной функцией координат.

Это означает, что размеры частицы предполагаются достаточно малыми по сравнению с размерами тела. При этом можно пренебречь влиянием частицы на поток жидкости, обтекающей тело.

Интегрирование уравнения (43,2) позволяет в принципе найти траекторию частицы $\rho(t)$ и найти, в частности, крайние траектории, пересекающие поверхность тела.

Из (43,3) и (43,2) видно, что при $\mathrm{Stk}=0$ (у частиц с малой массой) скорость частицы $\mathbf{V}_0 \approx \frac{d\rho}{dt}$, т. е. частица точно следует за линией тока и никогда не достигает поверхности тела. При достаточно малом значении безразмерного числа Стокса частица также не может достигнуть поверхности тела.

Имеется некоторое минимальное значение числа Стокса, при котором инерция частицы преодолевает увлечение ее жидкостью и частица достигает поверхности тела (или, точнее, проходит на расстоянии от поверхности, меньшем, чем собственный размер частицы).

При $\mathrm{Stk} < \mathrm{Stk}_{\text{крит}}$ захват вовсе невозможен, при $\mathrm{Stk} > \mathrm{Stk}_{\text{крит}}$ захват частицы в принципе возможен.

Существование критического значения числа Стокса, ниже которого инерционное осаждение оказывается невозможным, было впервые установлено Лангмюром [11].

Интегрирование системы уравнений (43,2) в общем случае до настоящего времени не проведено; рассмотрены лишь некоторые упрощенные случаи.

1) Случай, когда внешний поток обтекает шар в условиях вязкого режима $\mathrm{Re} \ll 1$, но при пренебрежении размером осаждающейся частицы $\left(\frac{a}{R} \to 0\right)$.

При всяком обтекании тела линии тока жидкости искривляются на сравнительно большом расстоянии от тела — порядка его размеров. В этой области движение жидкости подторможено и линии тока его огибают. Поэтому осаждение частицы на поверхности тела требует сравнительно больших инерционных эффектов — большого значения числа Стокса.

Интегрирование (43,2) проведено числовыми методами, и получена кривая для зависимости коэффициента осаждения E от числа Стокса. Критическое значение числа Стокса оказывается равным $\mathrm{Stk} \approx 1{,}2$.

Полученные формулы обладают сравнительно узкой областью применимости, поскольку размеры шара должны быть велики по сравнению с размером частицы, но последняя должна быть еще достаточно велика для того, чтобы ее диффузией можно было пренебречь.

2) Лангмюр и Блоджетт [12] путем численного интегрирования рассчитали значение E для случая потенциального обтекания шара и кругового цилиндра. Эти авторы вовсе не учитывали существования

пограничного слоя у поверхности тела, считая, что поток идеальной жидкости движется непосредственно вдоль поверхности твердого тела. Численные расчеты этих авторов аппроксимируются формулой

$$E = \begin{cases} \dfrac{(\mathrm{Stk})^2}{(\mathrm{Stk}+0{,}06)^2}, & \mathrm{Stk} > \mathrm{Stk}_{\text{крит}} = 0{,}08, \\ 0, & \mathrm{Stk} < \mathrm{Stk}_{\text{крит}} = 0{,}08. \end{cases}$$

В ходе вычислений предполагалось также, что $\frac{a}{R} \to 0$, так что размером захватываемой частицы можно пренебречь.

На рис. 43 изображена зависимость коэффициента осаждения E от числа Стокса Stk при потенциальном и вязком обтекании [1]).

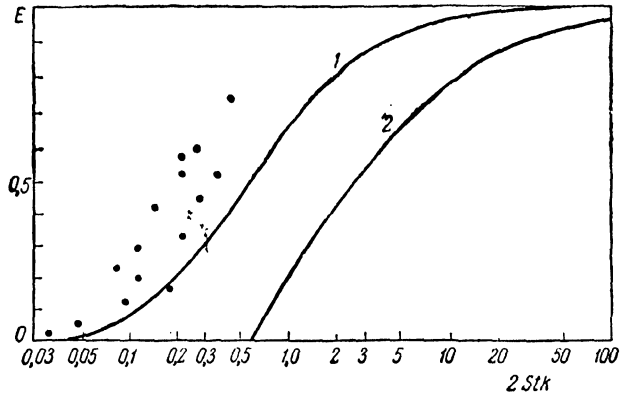


Рис. 43. Эффективность инерционного осаждения на шаре.

1 — потенциальное обтекание, *2* — вязкое обтекание; точки — опыты Ранца и Уонга.

При потенциальном обтекании область вытеснения, в которой линии тока изгибаются, отклоняясь от поверхности тела, существенно меньше размеров тела. Поэтому коэффициент захвата выше, а критическое число Стокса меньше при потенциальном обтекании, чем при вязком.

Л. М. Левин [13] получил аналитическое решение уравнения (43.2) при потенциальном обтекании тел различной формы вблизи точки набегания потока. Вблизи точки набегания скорость жидкости может быть написана в виде разложения

$$v_{0y} = -ay,$$

$$v_{0x} = bx,$$

где a и b — постоянные, координата x отсчитывается вдоль поверхности тела от точки набегания.

[1]) Рис. 43 заимствован из монографии Н. А. Фукса [10].

В частности, из (43,3) и приведенной ниже формулы (82,12) в случае сферы находим:

$$v_{0y} = -3y,$$

т. е. $a = 3$.

Уравнение движения частицы, движущейся на центральной линии в направлении к критической точке, имеет вид

$$\mathrm{Stk}\frac{d^2y}{d\tau^2} + \frac{dy}{d\tau} + ay = 0,$$

откуда

$$y = Ae^{\lambda_{1,2}\tau}, \tag{43,4}$$

где λ_1 и λ_2 — корни характеристического уравнения, равные

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2\mathrm{Stk}}\left(1 \pm \sqrt{1 - 4a\,\mathrm{Stk}}\right). \tag{43,5}$$

Если $\mathrm{Stk} > \mathrm{Stk}_{крит} = \frac{1}{4a}$, то корни $\lambda_{1,2}$ комплексные.

В точке набегания $y = 0$ частица окажется в момент времени τ_0, определяемый условием

$$Ay_1(\tau_0) + By_2(\tau_0) = 0. \tag{43,6}$$

Последнее уравнение имеет решение, отвечающее конечному значению времени τ_0 при любых вещественных конечных значениях A и B. Следовательно, частица, у которой $\mathrm{Stk} > \frac{1}{4a}$, движущаяся вдоль центральной линии, может достигнуть поверхности тела за конечное время.

Если же $\mathrm{Stk} < \frac{1}{4a}$, корни $\lambda_{1,2}$ оказываются вещественными. При этом, как показывает анализ, уравнение (43,6) не имеет решения при конечном времени τ_0. Частица не может достигнуть поверхности тела даже на центральной линии. Тем более, она не попадет на поверхность тела в других точках, поскольку точка набегания является наиболее легко достижимой — на центральной линии поток не обладает никакой тангенциальной слагающей скорости. В частности, для сферы $\mathrm{Stk}_{крит} = \frac{1}{12}$, что совпадает с вычислениями Лангмюра и Блоджетта.

Таким образом, инерционные эффекты не могут обеспечить осаждение достаточно малых частиц на больших телах. Так, например, при падении капли радиуса $R = 100$ микрон в воздухе капельки, меньшие $R = 4\mu$, на ее поверхность не попадают. Этот вывод приводил к серьезным трудностям, например, в вопросе о росте капель в дождевом облаке.

В вычислениях Лангмюра и Блоджетта, а также Л. М. Левина и других авторов, как указывалось, имеются три погрешности: пренебрежение влиянием пограничного слоя, собственным размером захватываемой частицы и переносом частиц турбулентным потоком после точки отрыва.

Случай частиц конечного размера был рассмотрен Н. А. Фуксом [10]. Если пренебречь инерционными эффектами и считать, что траектория частицы точно следует за линиями тока, то частица входит в контакт с поверхностью тела, когда траектория проходит на расстоянии, равном ее радиусу. Таким образом, коэффициент осаждения оказывается отличным от нуля и тогда, когда инерционное осаждение отсутствовало бы.

Это было названо Н. А. Фуксом эффектом зацепления. Простой расчет показывает [10], что при прохождении частицы размером a около шара радиуса R, следующей за линией тока потенциального течения,

$$E_{\text{зац}} = \left(1+\frac{a}{R}\right)^2 - \frac{1}{1+\frac{a}{R}} \approx 3\frac{a}{R}. \qquad (43,7)$$

Естественно, что такое определение $E_{\text{зац}}$ законно лишь при столь малых $\frac{a}{R}$, когда можно пренебрегать инерционными эффектами. В обратном случае предельно большого значения инерционных эффектов, когда траектория оседающей частицы прямолинейна,

$$E_{\text{зац}} = 1+\left(\frac{a+R}{R}\right)^2 \approx 1+2\frac{a}{R}. \qquad (43,8)$$

Таким образом, учет эффекта зацепления устраняет указанную выше трудность: $E_{\text{зац}}$ отлично от нуля при любом значении $\frac{a}{R}$.

Если размеры частиц малы по сравнению с толщиной пограничного слоя δ, приближение потенциального течения является недостаточным. Поскольку, однако, δ при больших числах Рейнольдса мала, частицы размером $a \ll \delta$ будут обладать значительными коэффициентами диффузии.

Большее значение может иметь осаждение частиц из турбулентного потока ниже точки отрыва.

Этот эффект также следует отнести к эффектам диффузионной природы.

Если обе встречающиеся частицы имеют близкие размеры, допущение о том, что одна из частиц движется в потоке, обтекающем другую, уже несправедливо.

Рассмотреть всю картину гидродинамического взаимодействия двух частиц одинаковых размеров весьма трудно. На больших (по сравнению с размерами частиц) расстояниях картина гидродинамического взаимодействия, в общем, установлена. Однако для взаимного захвата частиц существенно движение на малых расстояниях. Здесь картина течения весьма сложна и теоретически не изучена.

Можно лишь качественно утверждать, что отклонение коэффициента захвата E от значения, отвечающего геометрическому соприкосновению частиц при неискаженных траекториях при движении малых

частиц в вязкой жидкости, мало, поскольку при этом все возможные гидродинамические взаимодействия весьма малы.

Наряду с рассмотренными выше эффектами осаждения, инерционным и связанным с зацеплением, существует также и диффузионное осаждение частиц. Диффузионное осаждение частиц играет существенную роль в случае высокодисперсных частиц, а также при осаждении частиц из турбулентного потока.

Рассмотрим сперва диффузионное осаждение из ламинарного потока. К процессу диффузионного осаждения можно применить формулы, полученные выше для молекулярной диффузии.

Для сравнения с инерционным осаждением, а также с осаждением из-за эффекта зацепления, удобно ввести эффективный коэффициент осаждения E^*; мы определим его как отношение диффузионного потока к тому потоку осаждающихся частиц, который имел бы место при прямолинейном движении частиц

$$E^* = \frac{I}{\pi R^2 v_0 n_0}. \tag{43,9}$$

Рассмотрим, например, случай осаждения на сфере. Для I можно при этом подставить его значение по формуле (14,19). Тогда имеем:

$$E' \approx 3\left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3} \frac{1}{\mathrm{Re}^{1/2}}. \tag{43,10}$$

В отличие от инерционного осаждения E^* растет с уменьшением размера осаждающихся частиц. Поэтому диффузионное осаждение представляет основной интерес для случая высокодисперсных частиц.

Аналогичный расчет для важного случая осаждения на поверхность цилиндра, обтекаемого поперечным к его образующей потоком, был произведен Г. Л. Натансоном [14].

Как и для сферы, уравнение диффузии при $\mathrm{Pe} \gg 1$ и $\mathrm{Pe} \ll 1$ приводится к виду (14,10), где функция тока

$$\psi = 2w\frac{y}{a}\sin\theta \quad \text{и} \quad t = \int_0^\theta (8uaD^2\sin\theta)^{1/3}\, d\theta,$$

a — радиус цилиндра и $w = \frac{u}{2(2 - \ln \mathrm{Re})}$ (см., например, [15]).

Интегрирование (14,10) при граничных условиях (14,6) — (14,8) дает

$$c = \frac{3}{\Gamma(1/3)}\left(\frac{4}{9}\right)^{1/3} c_0 \int_0^u e^{-\frac{1}{9}u^3}\, du, \tag{43,11}$$

где

$$u = \frac{\sqrt{\psi}}{t^{1/3}}.$$

Диффузионный поток, отнесенный на единицу длины цилиндра, равен

$$J = 2\int_0^{\pi} D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} a\, d\theta = \frac{6}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\left(\frac{4}{9}\right)^{1/3} 2{,}71 c_0 (uaD^2)^{1/3}. \qquad (43{,}12)$$

Соответственно коэффициент осаждения E^* равен

$$E^* = \frac{J}{2av_0c_0} = 2{,}32\left(\frac{u}{v_0}\right)^{1/3}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3}\cdot\frac{1}{\mathrm{Re}^{1/2}}, \qquad (43{,}13)$$

где $(2av_0c_0)$ — поток частиц при прямолинейном движении на единицу длины цилиндра.

Сравним эффект диффузионного осаждения с осаждением из-за зацепления. Для сферы, например, имеем из (43,10) и (43,7)

$$\frac{E^*}{E_{\text{зац}}} \sim \left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3}\frac{R}{\mathrm{Re}^{1/3}a}. \qquad (43{,}14)$$

Формула (43,11) показывает, что коэффициент диффузионного осаждения E^* существенно больше $E_{\text{зац}}$ при $R \gg a$ и при малых абсолютных значениях a и R. Так, например, при свободном падении в воздухе с нормальной плотностью частицы радиусом $R = 10^{-3}$ *см*, на которую оседают частицы с $a = 10^{-5}$ *см*, имеем $\mathrm{Re} \sim 10^{-2}$, $\frac{E^*}{E_{\text{зац}}} \sim 1$. Если падение происходит на высоте 2000 *м*, $\frac{E^*}{E_{\text{зац}}} \sim 5$. В случае частиц с радиусом $a = 10^{-6}$ *см* соотношение становится более выгодным для диффузионного осаждения.

Еще более существенное значение имеет диффузионное осаждение в турбулентном потоке. В этом случае для вычисления диффузионного потока дисперсных частиц на поверхность можно пользоваться соотношениями, найденными в главе III. В частности, формула (26,11) определяет диффузионный поток частиц, осаждающийся на внутренность трубы, по которой движется жидкость или газ, содержащие дисперсные частицы.

К диффузионному осаждению на поверхности тела необтекаемой формы относится все сказанное в § 28. В частности, в кормовой области число осаждающихся на 1 *см*^{2} частиц может превышать число частиц, осаждающихся на переднюю часть тела.

В связи с осаждением из турбулентного потока остановимся специально на одном вопросе, имеющем отношение к механизму коагуляции аэрозолей.

В § 42 при определении числа встреч между более крупными частицами аэрозоля и более мелкими мы отождествляли между собой акт встречи и акт коагуляции. Между тем учет искривления линий тока потребовал бы введения в формулу для числа актов коагуляции коэффициента осаждения. На это, в частности, было указано Н. А. Фуксом. В действительности, однако, это не так. В турбулент-

ном потоке частицы аэрозоля увлекаются беспорядочными турбулентными пульсациями, т. е. всегда участвуют в турбулентной диффузии, рассмотренной в § 41.

Поэтому более точную картину захвата крупными частицами мелких, рассмотренную в § 42, можно представить так: мимо частицы радиусом R движутся со средней скоростью $\mathrm{const}\,(R^2 - r^2)$ меньшие частицы. Проходя мимо большей частицы, они диффундируют на нее.

Оценим коэффициент осаждения, считая для простоты, что $r \ll R$. Имеем, очевидно,

$$E^*_{\text{турб}} = \frac{4\pi R^2 j_{\text{турб}}}{\pi R^2 u(R)\, n_0},$$

где $j_{\text{турб}}$ дается формулой (41,7), а $u(R)$ — формулой (33,19).

Подставляя значения этих величин, имеем:

$$E^*_{\text{турб}} \sim 30\beta \frac{\rho_0}{\rho} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\sqrt{\beta}}{\varepsilon_0}}. \qquad (43,15)$$

При $\beta \approx 1$, $\frac{\rho_0}{\rho} \sim 10^{-3}$, $\varepsilon_0 \sim 10^3$, $R \sim 10^{-4}$—10^{-3} *см* величина $E^*_{\text{турб}} \sim 1$.

Таким образом, эта грубая оценка показывает, что благодаря весьма большому значению турбулентной диффузии эффект искривления траекторий не имеет значения при оседании на частицах размером $\ll 10^{-3}$ *см*.

Физический смысл этого вывода весьма прост: интенсивное турбулентное движение сильней искажает линии тока, чем влияние инерции мелких взвешенных частиц. Поэтому при рассмотрении турбулентной коагуляции мы можем считать, что каждая встреча, рассчитанная на основе прямолинейных траекторий, приводит к фактической встрече и коагуляции частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, Trans. Far. Soc. 36, 730 (1940); Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 15, 663 (1945); Б. В. Дерягин и В. Г. Левич, ДАН 98, 985 (1954).
2. П. А. Ребиндер, Предисловие к книге Клейтона «Эмульсии», ИЛ, 1950; В. Г. Левич, ДАН СССР 103, 453 (1955).
3. Н. А. Толстой, ДАН СССР 100, 893 (1955).
4. М. Смолуховский, Сб. Броуновское движение, ОНТИ, 1936.
5. М. А. Леонтович, Статистическая физика, Гостехиздат, Москва, 1944.
6. Сб. «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, 1936, стр. 61.
7. В. Г. Левич, ДАН СССР 99, 809 (1954).
8. Wigand u. Frankenberger, Physik. Z. 31, 204 (1930).
9. В. Г. Левич, ДАН СССР 99, 1041 (1954).
10. Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955.
11. И. Ленгмюр, Сб. Физика образования осадков, ИЛ, 1951, стр. 147.
12. I. Langmuir, K. Blodgett, Army Air Force, Techn. Rep., № 5418 (1946).
13. Л. М. Левин, ДАН СССР 91, 1329 (1953).
14. Г. Л. Натансон, ДАН СССР 112, 100 (1957).
15. Г. Лэмб, Гидродинамика, Гостехиздат, 1947.

ГЛАВА VI

ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКОВ ЧЕРЕЗ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 44. Квазиравновесное состояние электролитической ячейки

Обсуждение механизма прохождения тока через растворы электролитов, строго говоря, лежит вне круга вопросов физико-химической гидромеханики. Мы сочли, однако, полезным кратко остановиться на этих вопросах по следующим причинам: как будет ясно из дальнейшего, гидродинамические факторы играют весьма существенную роль в процессе прохождения тока через раствор. Кроме того, при рассмотрении вопроса об экспериментальной проверке изложенной выше теории нам в дальнейшем понадобится ряд электрохимических соотношений.

Нужно также указать, что вопросы электролиза в жидкостях в последние годы в значительной мере выпали из поля зрения физиков. Принятая в электрохимической и физико-химической литературе форма изложения и терминология весьма непривычна для физиков. Изложение проводится обычно на конкретном химическом материале, что загромождает изложение деталями, не имеющими прямого отношения к существу процессов. Ниже мы сделаем попытку кратко изложить вопрос о прохождении тока через растворы электролитов в форме, более доступной для физиков. Необходимо подчеркнуть, что сложность и разнообразие процессов, происходящих при электролизе, не дает возможности вести изложение в такой форме, которая охватывала бы все возможные случаи и процессы, происходящие на разнообразных электродах.

Мы не будем стремиться к полноте изложения, но будем стараться выделить главные и наиболее важные стороны картины.

В дальнейшем мы будем рассматривать систему из двух электродов, разделенных жидкостью с ионной проводимостью, которая может представлять водный или неводный раствор электролита или расплав электролита.

Такую систему, состоящую из двух электродов, соединенных жидкостным проводником, называют электролитической ячейкой (иногда ее называют электролизером или гальванической ванной).

Если через электролитическую ячейку протекает электрический ток, вызванный внешней э. д. с., то говорят, что в ячейке происходит процесс электролиза.

Целью дальнейшего изложения будет рассмотрение механизма электролиза.

Прежде всего, следует остановиться на двух вопросах, касающихся равновесия в электролитической ячейке [1].

Раствор электролита как в отсутствие тока, так и при прохождении тока в первом приближении можно считать электронейтральным. Только непосредственно на поверхности раздела раствор — металл (или какая-либо другая фаза, в том числе воздух) имеется весьма тонкий слой жидкости, в котором преобладают ионы одного знака — положительные или отрицательные, в зависимости от знака заряда на поверхности металла (отрицательного или положительного) — так называемая ионная часть двойного электрического слоя.

Ионная часть двойного слоя ничем, кроме геометрической формы, не отличается от дебаевского ионного облака и имеет эффективную толщину, равную дебаевскому радиусу. Двойной слой играет существенную роль в некоторых случаях электролиза (см. § 47), а также и в других процессах, в частности в электрофоретических и электрокапиллярных явлениях (см. главу IX). Однако для термодинамических вопросов, которые будут рассматриваться в этом параграфе, свойства двойного слоя несущественны. Ионы, находящиеся в объеме раствора, мы будем характеризовать парциальными химическими потенциалами μ_i, где индекс i обозначает сорт иона. Величина парциальных потенциалов ионов зависит не только от состава раствора, но также и от его электрического потенциала. Последнее утверждение требует пояснения: строго говоря, при заданном составе раствора значения всех парциальных потенциалов ионов, находящихся в растворе, точно определены. Однако уже пренебрежимо малое изменение состава раствора может существенно влиять на имеющиеся в ячейке разности потенциалов. В этом смысле можно говорить об изменении разностей потенциалов в ячейке, не сопровождающемся изменением состава раствора в ней. Сформулируем условия равновесия на границе раздела металл — раствор. Рассмотрим, прежде всего, раствор вида M^+X^-, где M^+ обозначает ионы металла (катионы), а X^- — анионы раствора, в который погружен металл M. Границу раздела металл — раствор будем считать непроницаемой для ионов X^-, но она всегда проницаема для ионов M^+: на границе раздела металл M — раствор происходят процессы разряда ионов M^+ с превращением их в атомы, входящие в кристаллическую решетку металла, и переход ионов металла из решетки в раствор. Таким образом, граница раздела фаз служит мембраной [1]), *проницаемой*

[1]) Мембраной в термодинамике называется поверхность раздела фаз, проницаемая только для части компонентов, входящих в состав фаз.

для ионов M^+ и непроницаемой для ионов X^-. В стационарных условиях в системе, содержащей мембрану, устанавливается частичное равновесие по отношению к компоненту, проникающему через мембрану, в данном случае по отношению к ионам M^+.

Условие термодинамического равновесия по отношению к ионам M^+ может быть написано в виде

$$\mu_M = \mu_{M^+},$$

где μ_M и μ_{M^+} — парциальные химические потенциалы частиц в металле и ионов в растворе. Поскольку частицы, проходящие через границу металл — раствор, заряжены, на этой границе имеется электрическое поле, так что парциальные потенциалы могут быть представлены в виде

$$\mu_M = \mu_M^{(0)} + nF\varphi_M; \quad \mu_{M^+} = \mu_{M^+}^{(0)} + nF\varphi_p,$$

где $\mu_M^{(0)}$ и $\mu_{M^+}^{(0)}$ — парциальные потенциалы, которые имели бы незаряженные частицы, φ_M и φ_p — электрические потенциалы в соответствующих фазах, n — валентность ионов металла, F — число Фарадея. Вводя обозначение $\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_p$ — разность потенциалов на границе металл — раствор (межфазный скачок потенциала), переписываем условие равновесия на границе раздела фаз в виде

$$\mu_M^{(0)} = \mu_{M^+}^{(0)} - nF\,\Delta\varphi. \tag{44,1}$$

В случае достаточно низких концентраций раствора в формуле (44,1) для $\mu_{M^+}^{(0)}$ можно подставить парциальный химический потенциал вещества в разбавленном растворе [1])

$$\mu_{M^+}^{(0)} = RT \ln c_{M^+} + \psi(p, T)$$

и переписать (44,1) в виде

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln c_{M^+} + \frac{1}{nF}\left[\left(\psi(p, T) - \mu_M^{(0)}\right)\right] = \frac{RT}{nF} \ln c_{M^+} + \varphi_0^{(0)}, \tag{44,2}$$

где c_{M^+} — концентрация ионов металла в растворе, ψ не зависит от концентрации и $\varphi_0^{(0)} = \frac{1}{nF}\left[\psi(p, T) - \mu_M^{(0)}\right]$.

Формула (44,2) определяет связь между концентрацией и разностью потенциалов на границе металл — раствор. В состоянии равновесия эта формула имеет простой кинетический смысл, выражая баланс числа ионов, пересекающих границу фаз в обоих направлениях.

---

[1]) В концентрированных растворах следует заменять концентрацию активностью.

Из формулы (44,2) следует, что концентрация раствора вблизи электрода выражается формулой Нернста

$$c_{M^+} = \text{const}\, e^{\frac{n\Gamma\Delta\varphi}{RT}}. \qquad (44,3)$$

Знак межфазного скачка потенциала в формуле (44,2) выбран так, что $\Delta\varphi$ отрицательно, если на электроде происходит разряд ионов металла (на катоде), и положительно, если ионы металла переходят в раствор (на аноде).

Слова «вблизи электрода» следует понимать в макроскопическом смысле: концентрация c_{M^+} означает концентрацию нейтрального раствора за пределами двойного слоя, а $\Delta\varphi$ — разность потенциалов между металлом и этой точкой раствора. В пределах двойного слоя концентрация и химический потенциал изменяются от точки к точке.

Одним из часто встречающихся является амальгамный электрод. Это — раствор металла M в некотором индифферентном металле, не растворяющемся в растворе. Обычно таким индифферентным металлом является ртуть. В этом случае химический потенциал металла μ_M^0, входящий в условие равновесия, может быть написан в виде

$$\mu_M^{(0)} = RT \ln \gamma + \psi_{\text{ам}},$$

где γ — концентрация металла M в амальгаме и $\psi_{\text{ам}}$ относится к амальгаме. Тогда формулу (44,2) для межфазного скачка потенциала можно переписать в виде

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF}\left[\ln c_{M^+} - \ln \gamma\right] + \varphi_0^{(0)},$$

где константа $\varphi_0^{(0)} = \left[\psi(p, T) - \psi_{\text{ам}}\right] \cdot \frac{1}{nF}$.

Следует подчеркнуть, что фактически задается или измеряется не разность потенциалов на одной границе раздела $\Delta\varphi$, а некоторая разность потенциалов или э. д. с. между двумя электродами в ячейке. Поэтому следует написать соотношение, аналогичное (44,2), для системы, состоящей из двух электродов. Рассмотрим несколько простейших примеров таких систем. Пусть, например, электрод из металла M погружен в раствор ионов M^+X^-. Вторым электродом служит электрод N, погруженный в раствор ионов N^+X^-. При этом предположим, что прохождение тока не сопровождается непосредственным переносом ионов металла через границу раздела жидких растворов. Для разности потенциалов между этими электродами (э. д. с. соответствующей цепи) можно, очевидно, написать:

$$V = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \frac{RT}{n_M F} \ln c_{M^+} - \frac{RT}{n_N F} \ln c_{N^+} + \varphi_1^{(0)} - \varphi_2^{(0)}, \qquad (44,4)$$

где $\varphi_1^{(0)}$ и $\varphi_2^{(0)}$ — неизвестные константы, относящиеся к обоим электродам.

Для доказательства выражения (44,4) достаточно рассмотреть схему, представленную на рис. 44. Здесь через M обозначен первый металл, MN — контакт между первым и вторым металлами (мембрана, проницаемая для электронов ε). Подписи под стрелками обозначают сорта ионов, для которых соответствующие границы представляют проницаемую мембрану. Из схемы видно, что вся цепь представляет совокупность четырех мембран. Последовательно формулируя условия мембранного равновесия (44,2) и исключая промежуточные границы, непосредственно приходим к выражению (44,4).

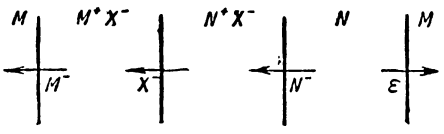


Рис. 44. Схема цепи с четырьмя мембранами.

На практике принято относить все разности потенциала к так называемому стандартному, нормальному электроду, обычно каломельному или водородному; нормальным водородным электродом называют пластинку платинированной (насыщенной водородом) платины, погруженную в раствор, содержащий нормальную концентрацию водородных ионов. Постоянная $\varphi^{(0)}$ этого электрода условно принимается равной нулю.

При пользовании такой шкалой автоматически исключаются межфазные потенциалы на границах металл — металл, если такие границы существуют в цепи. При этом каждый металл характеризуется постоянной $\varphi^{(0)}$, не зависящей от концентрации раствора и представляющей разность потенциалов в разомкнутой цепи между электродом и водородным электродом при концентрации ионов металла $c_{M^+} = 1$ (т. е. один моль на литр). Необходимо отметить, что величины $\varphi^{(0)}$ носят чисто термодинамический характер и имеют смысл при равновесии в электрохимической ячейке. Они зависят от природы металла (в определение их входит парциальный потенциал металла μ_M), природы растворителя (через $\psi(p, T)$), а также температуры и давления.

В табл. 5 приведены измеренные разности потенциалов между различными электродами и нормальным водородным электродом в вольтах (так называемый ряд напряжений). Знаки минус и плюс означают, что данный электрод является более отрицательным или более положительным, чем нормальный водородный электрод.

Соединяя между собой две ячейки[1]), можно получить электролитическую ячейку, еще более простую по своей природе: речь идет о системе металл M в растворе с концентрацией ионов M^+X^-, равной c_1, — металл в растворе с концентрацией ионов M^+X^-, равной c_2.

[1]) В цепи

$$M \mid M^+X^- (c_1) \mid N \mid M^+X^- (c_2) \mid M$$

диффузионные потенциалы отсутствуют.

В этом случае константы $\varphi_1^{(0)}$ и $\varphi_2^{(0)}$ исключаются и для разности потенциалов в ячейке находим:

$$V = \frac{RT}{n_M F} \ln \frac{c_1}{c_2}. \qquad (44,5)$$

Сделанная нами оговорка об отсутствии проницаемой для ионов металла жидкостной границы связана со следующим обстоятельством: если соединить между собой два раствора M^+X^- с разными концентрациями непосредственно, то возникнет диффузия ионов из раствора

Таблица 5

Ряд напряжений в водных растворах при комнатной температуре

Электрод	Реакция	Потенциал, *в*
Li, Li^+	$Li \rightleftarrows Li^+ + \varepsilon$	— 3,024
Na, Na^+	$Na \rightleftarrows Na^+ + \varepsilon$	— 2,714
Zn, Zn^{++}	$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2\varepsilon$	— 0,761
Fe, Fe^{++}	$Fe \rightleftarrows Fe^{++} + 2\varepsilon$	— 0,441
Cd, Cd^{++}	$Cd \rightleftarrows Cd^{++} + 2\varepsilon$	— 0,402
Ni, Ni^{++}	$Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2\varepsilon$	— 0,236
Pb, Pb^{++}	$Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2\varepsilon$	— 0,126
H_2, H^+	$\frac{1}{2} H_2 \rightleftarrows H^+ + \varepsilon$	0,000
Cu, Cu^{++}	$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2\varepsilon$	+ 0,340
Ag, Ag^+	$Ag \rightleftarrows Ag^+ + \varepsilon$	+ 0,799
Hg, Hg^{++}	$Hg \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg^{++} + \varepsilon$	+ 0,799
H_2, OH^-	$\frac{1}{2} H_2 + OH^- \rightleftarrows H_2O + \varepsilon$	— 0,828
J_2 (тв.), J^-	$J^- \rightleftarrows \frac{1}{2} J_2 + \varepsilon$	+ 0,536

с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. В системе возникнут неравновесные процессы диффузии, и термодинамические соотношения будут к ней неприменимы. На разность потенциалов, обусловленную межфазными скачками, будет налагаться разность потенциалов, возникающая на границе раздела растворов, через которую диффундируют заряженные частицы. Впрочем, следует отметить, что эта разность потенциалов обычно невелика и может быть уменьшена при помощи специальных приемов, так что в дальнейшем мы ею интересоваться не будем.

Рассмотрим теперь случай металлического электрода M, погруженного в раствор, содержащий ионы другого металла N^+.

Если граница металл — раствор непроницаема для ионов N^+ при данном скачке потенциала, то между электродом и раствором не происходит равновесного обмена частицами. Такой электрод, поверхность которого непроницаема для ионов, имеющихся в растворе, следуя терминологии Планка, именуют идеально поляризуемым. Напротив, рассмотренный выше электрод, находящийся в равновесии с растворенными ионами, именуют неполяризуемым.

Если через границу (мембрану) электрод M — раствор с ионами N^+ протекает постоянный во времени ток, то такая мембрана находится, очевидно, в некотором стационарном, но не равновесном состоянии.

Мы не останавливаемся здесь на рассмотрении специальных случаев, например электродов из неметаллов и растворов, содержащих ионы разных валентностей.

На практике сравнительно редко приходится иметь дело с очень разбавленными растворами. Поэтому вместо концентрации в формулу (44,4) вводят активности.

§ 45. Ток в электролитической ячейке

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о механизме электролиза. Процесс прохождения тока через электролитическую ячейку можно рассматривать как специальный случай гетерогенного химического превращения. Как всякое гетерогенное превращение, он включает в себя три стадии:

1) перенос ионов из толщи раствора к поверхности электрода;

2) собственно электрохимическую реакцию с участием ионов или молекул;

3) образование конечных продуктов реакции и их осаждение на поверхности электрода или отвод от этой поверхности.

В качестве примера последней стадии можно привести процесс образования молекул H_2 из атомов H, возникающих при разряде ионов H^+, и уход образовавшегося газообразного водорода в виде выделяющихся пузырьков.

Очевидно, что суммарная скорость электрохимического превращения определяется скоростью самой медленной стадии процесса. В различных конкретных случаях медленной стадией может являться любая из трех перечисленных выше. Для поддержания конечной скорости суммарного электрохимического процесса требуется наложение э. д. с.

Очень часто (см. ниже) медленной стадией является первая — стадия переноса ионов к поверхности электрода. В дальнейшем будет развита количественная теория этой стадии процесса в реальных усло-

виях, здесь же мы ограничимся рассмотрением некоторого идеализированного случая.

Не менее важным, хотя и несколько реже встречающимся в практике, будет случай, когда медленной стадией процесса является вторая или третья. Именно этот случай представляет основной интерес для теоретической электрохимии. В ряде процессов, имеющих важное значение в природе и технике, как, например, при электролизе воды и водных растворов, сопровождающемся выделением водорода и кислорода, медленной стадией является вторая стадия процесса.

При наложении как угодно малой э. д. с. равновесие на границе металл — раствор нарушается. На одном электроде скорость разряда ионов оказывается большей, чем скорость перехода ионов из металла в раствор. На другом электроде, наоборот, скорость растворения превышает скорость разряда. В результате один из электродов будет систематически растворяться (анод), на другом же будет происходить разряд ионов металла (катод). При этом можно считать, что оба процесса — разряд и растворение — идут как угодно быстро, не требуя какой-либо энергии активации.

Величина тока, текущего через ячейку, определяется при весьма малых токах обычным законом Ома.

В дальнейшем для краткости мы будем рассматривать явления, происходящие у одного электрода, например у катода, и будем считать, что анодом ячейки служит нормальный водородный электрод.

При прохождении тока через ячейку с катодом M и электролитом N^+X^- возможны два основных случая: во-первых, когда «чужие» ионы, разряжаясь на электроде, затем беспрепятственно удаляются с поверхности металла, и, во-вторых, когда разряжающиеся ионы образуют осадки — новую собственную фазу на поверхности электрода.

Рассмотрим сперва первый случай.

В качестве примера системы с удаляющимися продуктами разряда можно указать электрод из платины (или какой-либо другой металл, растворяющий водород) в растворе, содержащем ионы водорода. Ионы водорода, разряжающиеся на платине, соединяются в молекулы водорода. Молекулярный водород растворяется затем в жидкости.

Вторым примером служит система ртутный электрод — ионы металла, образующего со ртутью амальгаму. Разрядившиеся ионы металла в виде атомов растворяются в ртути и размешиванием удаляются с ее поверхности. Граница металл — раствор в рассматриваемом случае представляет мембрану, проницаемую для разряжающихся частиц.

В состоянии равновесия парциальные химические потенциалы частиц в обеих фазах равны, так что для рассматриваемой границы можно написать соотношение (44,3).

При наложении разности потенциалов через ячейку идет ток, причем при не очень больших отклонениях от равновесия количество

разряжающихся ионов (и соответственно величина тока) зависит от приложенной разности потенциалов в соответствии с формулой (44,4) экспоненциально.

Ток, текущий через ячейку, быстро растет с приложенной разностью потенциалов. При сравнительно значительных отклонениях от равновесного потенциала возникают новые явления, которые будут рассмотрены ниже.

Более сложным является случай выделения ионов металла N^+ на поверхности металла M, когда разряжающиеся ионы образуют новую фазу на поверхности электрода. В этом случае для выделения ионов N^+ на катоде M разность потенциалов между катодом и анодом должна превышать некоторую величину V_0. Как мы указывали выше, система металл — раствор ионов не является равновесной, если граница металл — раствор непроницаема для ионов N^+. При наложении малой разности потенциалов на электроды граница металл — раствор остается непроницаемой для ионов N^+ и ток через ячейку не идет.

Для нахождения той разности потенциалов, при которой граница металл M — раствор ионов N^+ становится проницаемой для ионов N^+, образующих на ней новую фазу, рассмотрим мембранную систему, представленную схемой

$$\alpha \,|\, \varepsilon \;\rightarrow\; M \,|\, N^+X^- \;\underset{N^+}{\leftarrow}\; |\, N \,|\; \rightarrow\; \alpha \,|\, \varepsilon,$$

где α — любой металл. Очевидно, что потенциал металла α будет иметь одно и то же значение справа и слева, если между электродами M и N будет приложена разность потенциалов

$$V_0 = \varphi_N^{(0)} - \varphi_M^{(0)}. \qquad (45,1)$$

Если приложенная разность потенциалов V становится на бесконечно малую величину больше V_0 (потенциал катода становится отрицательнее равновесного), мембрана $M\,|\,N^+$ становится проницаемой для ионов N^+ и они начинают разряжаться на катоде M. Через ячейку начнет протекать бесконечно малый ток. Величина V_0 носит название потенциала выделения (разложения). Потенциалы выделения различных ионов на данном электроде могут находиться по формуле (45,1) при помощи табл. 5.

Существенно при этом подчеркнуть, что если в растворе имеется несколько сортов ионов, то по мере увеличения приложенной э. д. с. в первую очередь начинают разряжаться те ионы, потенциал выделения которых ниже (рис. 45). Так, например, в случае платинового электрода в растворе, содержащем нормальные концентрации ионов Zn^{++} и Cu^{++}, при увеличении разности потенциалов в ячейке первыми начинают выделяться ионы Cu^{++} (при $V > V_0 = +0{,}34$ вольта), а затем ионы Zn^{++} (при $V > V_0 = -0{,}77$ вольта).

Таким образом, по чисто термодинамическим причинам отсутствие «своих» ионов в растворе приводит к тому, что прохождение тока начинается только при наложении э. д. с., превышающей потенциал выделения V_0.

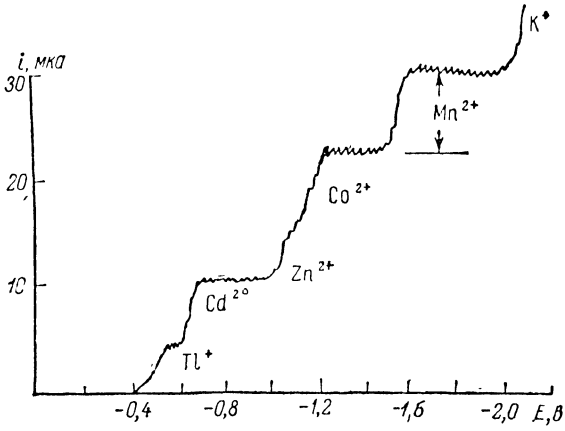


Рис. 45. Потенциалы выделения E (относительно насыщенного каломельного электрода) различных ионов на ртутном электроде.

На рис. 46, 47 показана зависимость плотности тока i от приложенной э. д. с. в обоих рассмотренных случаях. Нужно иметь в виду, что если на электроде могут выделяться при данной э. д. с. не все, а лишь некоторые ионы, имеющиеся в растворе, то все ионы участвуют в переносе тока к электроду в толще раствора. Разумеется, что, когда электролиз проводится достаточно долго, так что ионы N^+ образуют осадок металла N на поверхности катода M, последний начинает вести себя, как катод из металла N.

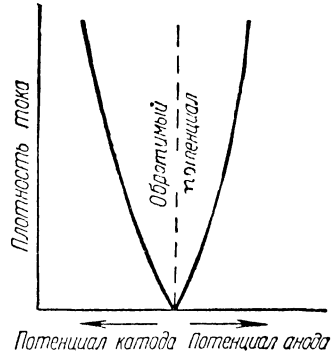


Рис. 46. Зависимость потенциала электрода от плотности тока.

Следует отметить, что различие между ионами, образующими на электроде новую фазу и адсорбированный слой, не имеет, в сущности, принципиального значения. Если бы, например, разрядившиеся ионы N^+ могли достаточно быстро диффундировать в глубь металла M, потенциал выделения V_0 отсутствовал бы.

Кажущийся потенциал выделения возникает в том случае, когда происходит выделение водорода с образованием пузырьков, выделяющихся в атмосферу. Этот случай, осложненный побочным процессом

образования пузырьков, имеет большое практическое значение, но не вносит ничего принципиально нового в существо процесса.

До сих пор мы рассматривали только стационарный процесс электролиза. В некоторых случаях нам придется столкнуться с нестационарным процессом электролиза. Предположим, что к ячейке катод M — раствор N^+X^- — электрод сравнения прикладывается разность потенциалов $V < V_0$. Граница металл M — раствор N^+X^- остается при этом непроницаемой для ионов N^+. Однако изменение заряда

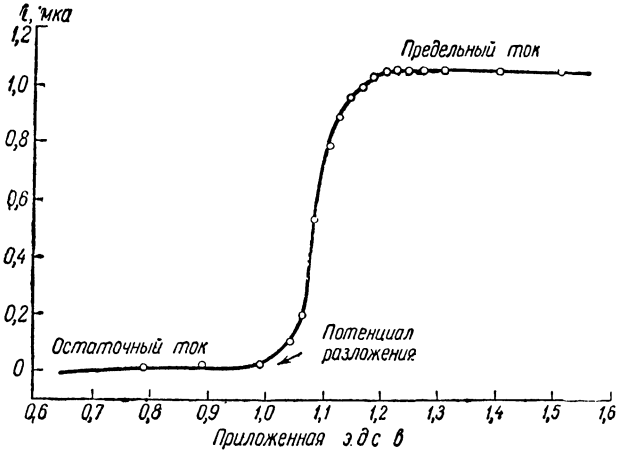


Рис. 47. Зависимость тока в электролитической ячейке от приложенной э. д. с.

поверхности электрода M приводит к изменению числа ионов N^+, находящихся в двойном слое. При увеличении отрицательного потенциала катода ионы N^+ переходят в некотором количестве из объема раствора в двойной слой. Накопление ионов N^+ у поверхности катода эквивалентно протеканию через ячейку некоторого тока, называемого током заряжения. Плотность тока заряжения связана с зарядом единицы поверхности катода ε соотношением

$$i_{\text{заряж}} = \frac{\varepsilon}{t}, \qquad (45,2)$$

где t — время электролиза, которое считается малым.

Выше мы ограничивались случаем, когда ток, протекающий через электролитическую ячейку, весьма невелик, так что состояние ячейки можно считать как угодно мало отличающимся от равновесного. При этом к ячейке должна быть приложена разность потенциалов, как угодно мало отличающаяся от равновесной (или потенциала выделения V_0).

Для прохождения через электролитическую ячейку конечного тока, т. е. для протекания суммарной электрохимической реакции на электродах с конечной скоростью, приложенная разность потенциалов должна превышать равновесную разность потенциалов на конечную величину.

Мы будем называть перенапряжением η разность между скачком потенциала $\Delta\varphi(i)$ на границе электрод — раствор при плотности тока i и равновесным скачком $\Delta\varphi_{\text{равн}}$:

$$\eta = |\Delta\varphi(i) - \Delta\varphi_{\text{равн}}|. \qquad (45,3)$$

Величина перенапряжения η характеризует, таким образом, отклонение от квазиравновесных условий, которое должно иметь место в электрохимической ячейке, через которую протекает конечный по величине ток. В электрохимии это явление именуют обычно не совсем удачным термином «поляризация».

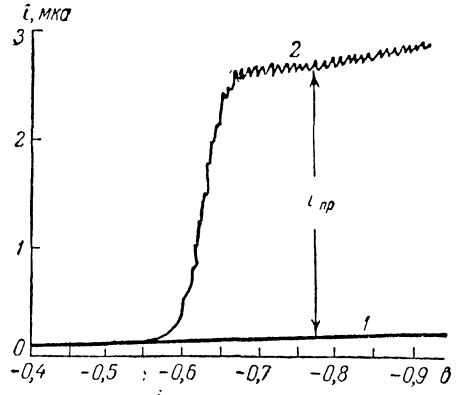


Рис. 48. Ток заряжения.

Прямая представляет экстраполированное значение тока заряжения.

Очевидно, приложенная к ячейке разность потенциалов связана с перенапряжением соотношением

$$V = \Delta\varphi_{\text{ом}} + \eta(i) + \Delta\varphi_{\text{равн}}, \qquad (45,4)$$

где $\Delta\varphi_{\text{ом}}$ — омическое падение потенциала в растворе, зависящее от геометрического пути тока, плотности тока и электропроводности раствора.

В выражении (45,4) мы опустили величину η для второго электрода (анода), приняв для простоты у второго электрода $\eta = 0$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{равн}} = 0$. Как будет видно ниже, это часто имеет место и в реальных процессах электролиза.

Уравнение (45,4) представляет, очевидно, вольтамперную характеристику разряда. Для нахождения ее явного выражения необходимо рассмотреть механизм процессов, приводящих к появлению перенапряжения, и найти $\eta(i)$.

§ 46. Концентрационное перенапряжение

Рассмотрим, прежде всего, процесс переноса реагирующих частиц к электроду. При этом нужно иметь в виду, что часто реагирующими частицами, поставка которых к электроду лимитирует полную скорость процесса, являются не сами разряжающиеся ионы,

а какие-либо другие частицы, участвующие в реакции на электроде, например молекулы растворенного кислорода.

Перенос ионов из раствора к поверхности электрода совершается в результате движения их в приложенном к ячейке электрическом поле (миграция), диффузии от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией и конвективного переноса ионов вместе с движущимся раствором. Ниже рассмотрим каждый из этих процессов в отдельности.

Прохождение тока через раствор сопровождается изменением концентрации у одного из электродов и появлением так называемого концентрационного перенапряжения $\eta_{\text{конц}}$ (именуемого в электрохимической литературе также концентрационной поляризацией).

Мы видели выше, что в состоянии равновесия на границе металл — раствор существует падение потенциала, определяемое формулой (44,2). При наложении потенциала, отличного от равновесного, концентрация разряжающихся на электроде ионов вблизи катода становится ниже, чем в толще раствора. Обозначим через $c_к$ концентрацию ионов у поверхности катода, отвечающую потенциалу катода $\varphi_к$. Поскольку реакция на электроде протекает быстро, а ток мал, можно считать, что $c_к$ имеет почти равновесное значение, определяемое формулой (44,2)

$$\varphi_к = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_к. \qquad (46,1)$$

Изменение концентрации раствора от значения c_0 до значения $c_к$ приводит к изменению потенциала электрода на величину

$$\eta_{\text{конц}} = \left(\varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_к\right) - \left(\varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0\right) = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{c_к}. \qquad (46,2)$$

Нетрудно сообразить, что изменение потенциала катода имеет знак минус, т. е. вычитается из приложенной э. д. с. Действительно, возникающее изменение потенциала по принципу Ла-Шателье препятствует дальнейшему изменению концентрации. То же видно из другого способа рассмотрения: осмотическое давление всегда направлено от большей концентрации к меньшей и совпадает в нашем случае с направлением приложенного поля. Напротив, возникающая разность потенциалов стремится компенсировать разность осмотических давлений и создает поле противоположного направления.

Таким образом, в рассматриваемом нами случае, когда медленной стадией процесса является перенос ионов, падение потенциала между электродами слагается из трех частей — омического падения, концентрационного перенапряжения и $\Delta\varphi_{\text{равн}}$ (если последняя величина отлична от нуля).

Соответственно приложенную э. д. с. можно выразить

$$V = \Delta\varphi_{\text{ом}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_к}{c_0} + \Delta\varphi^{(0)}_{\text{равн}}. \qquad (46,3)$$

В последнем выражении мы опустили член, характеризующий концентрационное перенапряжение у анода. Он не вносит ничего нового в существо дела. Кроме того, в реальных условиях электролиза концентрационное перенапряжение у одного из электродов бывает обычно гораздо больше, чем у другого.

Для нахождения вольтамперной характеристики разряда $i = f(V)$, именуемой в электрохимии поляризационной кривой, необходимо знать величину $c_к$ и значение омического падения потенциала $\Delta\varphi_{\text{ом}}$.

Концентрация разряжающихся ионов у поверхности $c_к$ определяется скоростью доставки этих ионов из глубины раствора.

Для качественного суждения о характере возможных вольтамперных характеристик рассмотрим здесь вольтамперную характеристику электролитического процесса, происходящего в бинарном электролите (например, в растворе $AgNO_3$ между серебряными электродами), считая раствор неподвижным.

На практике, как мы увидим ниже, неподвижности раствора можно добиться только в исключительных случаях, например у растворов, содержащих добавки желатины или агар-агара, иммобилизующих жидкость.

Предположим, что электродами служат бесконечные плоскости $x = 0$ (катод) и $x = d$ (анод). По-прежнему будем рассматривать только концентрационное перенапряжение у катода.

Ионы, находящиеся в растворе, будут двигаться по направлению к электродам под действием осмотической силы и силы электрического поля. Подходя к электроду — в нашем случае катоду, — ионы разряжаются, давая ток в цепи. По закону Фарадея ток, текущий через электролитическую ячейку, равен числу ионов, подходящих к электроду и разряжающихся на нем, умноженному на заряд каждого иона [1]).

В неподвижной среде можно написать для токов, переносимых каждым сортом ионов, следующие выражения:

$$-i_1 = -D_1 F z_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - \gamma_1 F^2 z_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_1, \qquad (46,4)$$

$$i_2 = 0 = -D_2 F z_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + \gamma_2 F^2 z_2^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_2, \qquad (46,5)$$

где c_1 и c_2 — концентрации катионов и анионов, D_1 и D_2, γ_1 и γ_2, z_1 и z_2 — соответственно коэффициенты диффузии, подвижности и зарядности ионов.

---

[1]) При этом мы пренебрегаем расходом ионов на заряжение двойного слоя и адсорбцией ионов на поверхности электрода.

Ток, текущий к катоду в отрицательном направлении оси x, считаем отрицательным и равным $(-i_1)$. Поскольку ток, переносимый ионами второго сорта (анионами), равен нулю, мы положили в (46,5) $i_2 = 0$.

Первое слагаемое в уравнениях (46,4), (46,5) выражает поток диффузии, второе — поток миграции ионов в электрическом поле $E = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$.

Предположим, что в первом приближении раствор электролита можно считать электронейтральным во всем объеме, кроме области двойного слоя. Тогда можно написать:

$$c_1 z_1 = c_2 z_2. \tag{46,6}$$

Для интегрирования системы уравнений (46,4), (46,5) удобно ввести величину c, определяемую соотношениями

$$c = \frac{c_1}{z_2} = \frac{c_2}{z_1}. \tag{46,7}$$

Величину c мы будем именовать молярной концентрацией электролита. Тогда из уравнений (46,4) и (46,5) имеем:

$$-i_1 = -D_1 F z_1 z_2 \frac{\partial c}{\partial x} - F\gamma_1 z_1^2 z_2 c \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \tag{46,8}$$

$$0 = -D_2 F z_1 z_2 \frac{\partial c}{\partial x} + F\gamma_2 z_2^2 z_1 c \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \tag{46,9}$$

Учитывая, что подвижности ионов γ_1 и γ_2 связаны с коэффициентами диффузии D_1 и D_2 соотношениями

$$\gamma_1 = \frac{D_1 F}{RT}, \qquad \gamma_2 = \frac{D_2 F}{RT},$$

из уравнения (46,9) находим:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{RT}{z_2 F c} \frac{\partial c}{\partial x}. \tag{46,10}$$

Подставляя это значение $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ в выражение (46,8), получим:

$$i_1 = D_1 z_1 z_2 F \frac{\partial c}{\partial x}\left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right). \tag{46,11}$$

Интегрируя выражение (46,11) и учитывая, что при $x = d$ $c = c_0$, находим:

$$c = \frac{i_1}{D_1 F z_1 (z_1 + z_2)}(x - d) + c_0. \tag{46,12}$$

В частности, на поверхности катода, где $x = 0$, интересующая нас концентрация

$$c_к = c_0 - \frac{(i_1)\, d}{D_1 F z_1 (z_1 + z_2)}. \tag{46,13}$$

Вольтамперную характеристику можно получить, интегрируя уравнение (46,8) с учетом данных (46,12).

Получим значение для φ:

$$\varphi = \frac{RT(i_1)}{F^2 z_1^2 z_2 D_1} \int \frac{dx}{c(x)} - \frac{RT}{Fz_1} \ln c. \qquad (46,14)$$

Подставляя сюда значение $c(x)$ из выражения (46,12), находим формулу для падения потенциала между катодом и анодом

$$\varphi_{x=0} - \varphi_{x=d} = \frac{RT(z_1+z_2)}{Fz_1z_2} \ln\left(1 - \frac{i_1 d}{D_1 F z_1 (z_1+z_2) c_0}\right) + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_0}{c_к}. \qquad (46,15)$$

Следует обратить внимание на существенную особенность этой формулы. Омическое падение потенциала между электродами состоит из двух частей: первая часть представляет обычное омическое падение потенциала в растворе переменной концентрации, равное $\int \frac{i_1 dx}{\varkappa}$, где $\varkappa = \frac{cF^2 D_1 D_2 z_1 z_2}{RT}$ означает электропроводность раствора, обязанную своим происхождением подвижности ионов первого сорта.

Ионы второго сорта в целом неподвижны и не создают результирующего тока. Тем не менее, наличие неподвижных анионов приводит к дополнительному падению потенциала. Это дополнительное падение потенциала, выраженное вторым членом правой части выражения (46,15), компенсирует градиент осмотического давления, существующий в электролите.

Таким образом, переменная концентрация анионов приводит к появлению в полном выражении омического падения потенциала дополнительного члена $\frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_0}{c_к}$. Эта часть омического падения потенциала существует и тогда, когда ток равен нулю. Численное значение его равно величине концентрационного перенапряжения при разряде ионов с зарядностью z_1. Следует отметить, что существование этого дополнительного омического падения потенциала в растворе не учитывалось некоторыми авторами даже в сравнительно новых электрохимических работах, что приводит к ошибочным результатам.

Согласно выражению (46,3), приложенная э. д. с. равна

$$V = \varphi_{x=0} - \varphi_{x=d} + \eta_{конц} + \Delta\varphi_{равн} = \Delta\varphi_{равн} + \frac{RT(z_1+z_2)}{Fz_1z_2} \ln\left(1 - \frac{i_1 d}{D_1 F z_1 (z_1+z_2) c_0}\right). \qquad (46,16)$$

Вольтамперная характеристика разряда $i = f(V)$ имеет вид

$$i_1 = \frac{D_1 F z_1 (z_1+z_2) c_0}{d}\left[1 - \exp\left\{\frac{Fz_1z_2}{RT(z_1+z_2)}\left(V - \Delta\varphi_{равн}\right)\right\}\right]. \qquad (46,17)$$

Кривая рис. 49 характеризует зависимость плотности тока от приложенной э. д. с. (V отрицательно!).

Из рис. 49 и формулы (46,17) ясно, что при малых значениях величины

$$\frac{Fz_1z_2}{RT(z_1+z_2)}(V-\Delta\varphi_{\text{равн}})$$

имеет место линейная зависимость тока от приложенного напряжения.

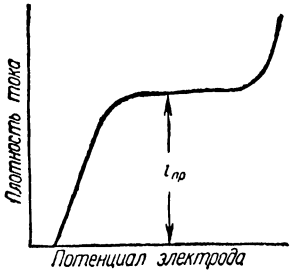


Рис. 49. Предельная плотность тока $i_{пр}$.

При больших значениях этой величины ток достигает предельного значения

$$i_{\text{пр}}=\frac{D_1Fz_1(z_1+z_2)c_0}{d} \qquad (46,18)$$

и не зависит более от приложенной э. д. с. [2].

Как видно из выражения (46,13), достижение током предельного значения отвечает обращению в нуль концентрации разряжающихся ионов у поверхности катода

$$c_{\text{к}}=0. \qquad (46,19)$$

Поэтому очевидно, что $i_{\text{пр}}$ означает предельный миграционно-диффузионный ток. При наложении достаточно большой э. д. с. ионы, подходящие к поверхности катода, мгновенно разряжаются, и величина тока, текущего через ячейку, определяется количеством ионов, подводимых к катоду диффузией и миграцией.

Из формулы (46,18) следует, что диффузионный ток ионов может быть написан в виде

$$i_{\text{пр}}=\frac{D_1Fz_1c_1^{(0)}}{d}\left(1+\frac{z_1}{z_2}\right).$$

Если бы вместо ионов диффундировали нейтральные частицы, то диффузионный ток был бы равен $\left(\frac{D_1Fz_1c_1^{(0)}}{d}\right)$. Миграция ионов в электрическом поле увеличивает его в $\left(1+\frac{z_1}{z_2}\right)$ раз.

Вводя в формулу (46,17) выражение $i_{\text{пр}}$, получим выражение для i_1:

$$i_1=i_{\text{пр}}\left(1-\exp\left\{\frac{z_1z_2F(V-\Delta\varphi_{\text{равн}})}{(z_1+z_2)RT}\right\}\right). \qquad (46,20)$$

Из формулы (46,13) мы имеем следующее значение для того же i_1:

$$i_1=\frac{D_1(c_0-c_{\text{к}})Fz_1(z_1+z_2)}{d}, \qquad (46,21)$$

т. е. ток в ячейке имеет вид диффузионного тока между анодом и катодом, переносимого разряжающимся ионом

$$\left[i_{\text{диффф}}=\frac{D_1(c_0-c_{\text{к}})Fz_1}{d}\right.$$ при разности концентраций $\left.c_0-c_{\text{к}}\right]$,

умноженного на коэффициент $(z_1 + z_2)$, характеризующий миграцию ионов в электрическом поле.

Формулы (46,17) и (46,18) показывают, что плотность тока, текущего в ячейке, обратно пропорциональна расстоянию между электродами. При значительном расстоянии между электродами ток в ячейке оказывается весьма малым. Однако, поскольку величина тока определяется скоростью доставки ионов к поверхности катода, ясно, что она может быть значительно увеличена размешиванием раствора. В размешиваемом растворе перенос ионов осуществляется наряду с диффузией и миграцией конвективным переносом вместе с движущимся раствором. Ниже (§ 50), при изучении прохождения тока через ячейку с размешиваемым раствором, будет показано, что гидродинамический режим движения раствора в большинстве случаев определяет плотность тока, текущего в электрохимической ячейке.

Изложенная выше теория концентрационного перенапряжения была впервые развита еще в 1907 г., однако до последнего времени в некоторых специальных электрохимических работах в рассмотрении этого вопроса допускались ошибки. Так, например, Агар и Боуден [3], учитывая в своих исследованиях омическое падение потенциала в растворе переменной концентрации, пренебрегали концентрационным перенапряжением. В результате этого упущения авторы получили ошибочное выражение для $i(V)$.

В предыдущих рассуждениях мы ограничивались рассмотрением стационарного режима протекания тока через электрохимическую ячейку.

Выбор катода в качестве электрода, у которого мы рассматривали концентрационную поляризацию, был не случайным. В принципе концентрационная поляризация у анода ничем не отличается от поляризации у катода. Расчет, совершенно аналогичный вышеприведенному для катода, дает следующее выражение для вольтамперной характеристики ячейки с поляризацией только у анода (V положительно):

$$i = i_{\text{пр}} \left[\exp\left\{ \frac{F z_1 z_2 (V - \Delta\varphi_{\text{равн}})}{(z_1 + z_2) RT} \right\} - 1 \right]. \qquad (46,22)$$

Формула (46,22) показывает, что при увеличении приложенной э. д. с. ток на аноде неограниченно возрастает, а не стремится к конечному пределу, как на катоде. По этой причине во многих случаях концентрационное перенапряжение на аноде можно не учитывать. Заметим, однако, что фактически анодный ток не может возрастать неограниченно с ростом V из-за образования насыщенного раствора солей у поверхности и выпадения их на аноде, а также в связи с так называемой пассивацией электрода, при которой медленной стадией процесса становится электродный процесс.

В заключение рассмотрим вопрос, имеющий принципиальный интерес и не разбиравшийся до сих пор в специальной электрохимической литературе [62]. Речь идет о том, в какой мере оправдано

предположение об электронейтральности раствора вне области двойного электрического слоя.

Электронейтральность растворов электролитов и ее сохранение при прохождении тока была установлена еще Фарадеем.

Область двойного электрического слоя, во внешней обкладке которого происходит преимущественное концентрирование ионов одного знака, имеет размеры порядка дебаевской длины $\frac{1}{\lambda}$ и составляет 10^{-5} *см* даже для очень разбавленных растворов.

Во всем остальном пространстве электролитической ячейки принимается условие (46,7).

Зная распределение потенциала, можно проверить законность этого условия. Именно, объемный заряд в ячейке равен, очевидно,

$$\rho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\varepsilon RT}{4\pi F}\left\{\frac{1}{c}\frac{d^2c}{dx^2} - \frac{1}{c^2}\left(\frac{dc}{dx}\right)^2\right\}. \qquad (46,23)$$

При этом мы воспользовались формулой (46,10). Подставляя в (46,23) значение c по (46,12), находим с учетом (46,18)

$$\rho = \frac{c_1^{(0)}Fz_1(z_1+z_2)\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2}{d^2}\,\frac{1}{\left[\left(\frac{i_{\text{пр}}}{i}-1\right)+\frac{x}{d}\right]^2}. \qquad (46,24)$$

Формула (46,24) показывает, что при $i \neq i_{\text{пр}}$, т. е. когда через раствор идет ток, меньший предельного, плотность заряда в объеме раствора $\left(\text{вне слоя } x \leqslant \frac{1}{\varkappa}\right)$ весьма мала:

$$\rho < \rho_{x=0} = c_1^{(0)}Fz_1(z_1+z_2)\frac{\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2}{d^2}\,\frac{1}{\left(\frac{i_{\text{пр}}}{i}-1\right)^2}. \qquad (46,25)$$

Разность $(c_1z_1 - c_2z_2)F$ весьма мала по сравнению с каждым из слагаемых в отношении $(1/\lambda)^2/d^2$.

Ситуация, однако, существенно изменяется при $i = i_{\text{пр}}$, т. е. когда через раствор идет предельный ток. В этом случае для объемной плотности заряда находим:

$$\rho = c_1^{(0)}Fz_1(z_1+z_2)\frac{\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2}{x^2}. \qquad (46,26)$$

Из (46,26) следует, что при прохождении через ячейку предельного тока вблизи катода возникает объемный заряд, плотность которого сравнительно весьма велика и медленно (по закону $1/x^2$) убывает с расстоянием от электрода. При $x \sim 10\,{}^1/_\lambda$ объемный заряд еще велик. Именно возникновение объемного заряда и является причиной того,

что через ячейку не может стационарным образом проходить ток, превышающий предельный ток $i_{пр}$.

Количественно выражением (46,26) для плотности заряда, выведенным в предположении электронейтральности раствора, можно пользоваться лишь до тех пор, пока эта плотность мала, т. е. пока

$$\rho \ll \begin{cases} Fc_1^{(0)}, \\ Fc_2^{(0)}, \end{cases}$$

и соответствующий ей потенциал представляет малую поправку к потенциалу, даваемому формулой (46,14). Вблизи катода, при $x \sim 1/\lambda$, формула (46,26) становится неприменимой. На таких расстояниях от электрода начинается область двойного слоя, в которой раствор нельзя считать электронейтральным, как это делалось при выводе формулы (46,26), даже в первом приближении.

В электрохимической литературе имеется целый ряд указаний на существование объемных зарядов [61]. В частности, измерялось распределение потенциала в пространстве между электродами. Отклонение этого распределения от линейного истолковывалось авторами этих работ как доказательство существования объемных зарядов в растворе.

Вычисленные из измеренных отклонений значения плотности объемного заряда по порядку величины совпадают с найденными нами значениями. Пространственный ход объемной плотности с качественной стороны является сходным с законом $1/x^2$. Однако количественное сравнение указанных измерений с теоретическими формулами вряд ли имеет смысл: с методической стороны все экспериментальные работы заслуживают серьезной критики. В этих работах совершенно не учитывалась естественная конвекция. Кроме того, при нахождении отклонений потенциала от линейного хода авторами не учитывалось влияние концевых эффектов — краев электрода, стенок ячейки, которые приводили к появлению зависимости потенциала не только от расстояния между электродами x, но и от координат y и z. Наконец, в работах никак не учитывалось влияние зондового электрода на распределение потенциала. Представляло бы существенный интерес точное измерение распределения потенциала и объемных зарядов в электролитической ячейке.

§ 47. Химическое перенапряжение. Перенапряжение водорода

Под химическим перенапряжением мы понимаем избыточную над равновесной разность потенциалов, которая должна быть приложена к ячейке для поддержания конечной скорости процессов, идущих непосредственно на электроде.

Химическое перенапряжение возникает, когда медленной стадией электрохимического процесса является:

1) электрохимическая реакция, идущая на электроде, включающая разряд ионов;

2) образование окончательных продуктов из разряжающихся ионов (например, образование молекул H_2 из атомов H);

3) образование зародышей новой фазы на поверхности электрода (например, зародышей кристаллического осадка при осаждении ионов металла);

4) рост новой фазы и др.

Разнообразие причин, вызывающих химическое перенапряжение, не позволяет останавливаться здесь на их разборе, и мы ограничимся ссылкой на соответствующую литературу [1], [4]. Имеющиеся количественные результаты измерений химического перенапряжения в значительной мере относятся к тому случаю, когда медленной стадией процесса является разряд ионов.

Теория процесса разряда ионов была разработана главным образом на основе изучения этого явления у ионов водорода.

В общем, можно сказать, что скорость электрохимического превращения (разряда ионов с получением нейтральных конечных продуктов), а следовательно, и плотность тока, идущего на электрод, определяется скачком потенциала на границе металл — раствор. Последний слагается из химического перенапряжения и равновесного скачка. Поэтому химическое перенапряжение $\eta_{хим}$ зависит от плотности тока, идущего через ячейку,

$$\eta_{хим} = \eta_{хим}(i).$$

При малых i функцию $\eta_{хим}$ можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения. Таким образом, при малых i имеем:

$$\eta_{хим} = ki. \qquad (47,1)$$

При больших плотностях тока функция $\eta_{хим}$ может быть определена из общих кинетических соображений. Если предположить, что скорость электрохимического превращения определяется суммарной скоростью прямого процесса разряда ионов и обратного процесса — ионизации атомов, то можно написать:

$$i = F_1 - F_2, \qquad (47,2$$

где скорости разряда и ионизации F_1 и F_2 — неизвестные функции скачка потенциала на границе электрод — раствор.

Если предположить, что процессы разряда и ионизации связаны с прохождением через некоторый потенциальный барьер (например, отвечающий переходу иона из гидратной оболочки в адсорбированный на поверхности металла атом и обратно), то F_1 и F_2 должны

экспоненциально зависеть от высоты барьера U соответствующего процесса, т. е.

$$F_1 \approx ce^{-\frac{U}{RT}},$$

$$F_2 \approx e^{\frac{U}{RT}}, \qquad (47,3)$$

где c — концентрация ионов, разряжающихся возле барьера.

Прохождение частиц через потенциальный барьер происходит в глубине двойного слоя. Электрическое поле вблизи поверхности металла, во внутренней части двойного слоя, весьма велико. Напряженность его достигает значений 10^6—10^7 *в/см*.

Если предположить, что электрическое поле существенно влияет на прохождение ионов через барьер, облегчая их движение в сторону от раствора к металлу (разряд), и тормозит обратный переход, то в электрическом поле будем иметь $F_2 \ll F_1$ и $U = f(\Delta\varphi)$, где $\Delta\varphi$ — скачок потенциала между той точкой раствора, из которой ион переходит на поверхность металла, и металлом. Для совпадения результатов теории с опытными данными необходимо положить:

$$U = U_0 + \alpha F \Delta\varphi,$$

где U_0 — высота барьера в отсутствие электрического поля и α — константа.

Следует подчеркнуть, что последнее выражение для U не является разложением в ряд по степеням $\Delta\varphi$. Оно имеет место и тогда, когда второе слагаемое того же порядка, что и первое.

При помощи выражений (47,2) и (47,3) найдем при $F_2 \ll F_1$:

$$i \approx ce^{-\frac{\alpha F \Delta\varphi}{RT}},$$

или

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i + \text{const}.$$

Величина химического перенапряжения может быть написана в виде

$$\eta_{\text{хим}} = -(\Delta\varphi - \Delta\varphi_{\text{равн}}) = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \text{const}. \qquad (47,4)$$

Значение α должно быть определено из опытных данных. Для многих реакций оно оказывается весьма близким к 1/2.

Изложенные выше кинетические соображения показывают, что при малых плотностях тока химическое перенапряжение должно зависеть от плотности тока линейно, при больших — логарифмически. Численное значение констант в формулах (47,1) и (47,4) зависит от природы процесса, а также от свойств металла и раствора и должно определяться на опыте.

Исследование различных электрохимических процессов, идущих с заметным химическим перенапряжением, показало, что оба предельных закона, линейный и логарифмический, встречаются на практике.

В качестве процессов, идущих с заметным химическим перенапряжением, можно указать выделение водорода при электролизе водного раствора H_2SO_4, кислорода, некоторых ионов металла с образованием кристаллических осадков и др. [4], [1]. Особенное внимание привлекал процесс выделения водорода ввиду его большого принципиального и практического значения.

Перенапряжение выделения водорода на электроде часто весьма велико, в большинстве случаев оно превышает величину концентрационного перенапряжения, а также потенциалы выделения многих ионов на различных электродах. Последнее обстоятельство имеет огромное значение для многих электрохимических процессов. Если производится электролиз водных растворов электролитов, то в растворе наряду с ионами электролита имеются в большем или меньшем количестве также и ионы водорода. Когда перенапряжения выделения водорода нет, то при наложении э. д. с. на электроде выделяются ионы водорода. Наоборот, если перенапряжение выделения водорода велико, процесс начинается с выделения других ионов. Заметное выделение водорода начинается лишь при э. д. с., существенно превышающей потенциал выделения других ионов (рис. 50).

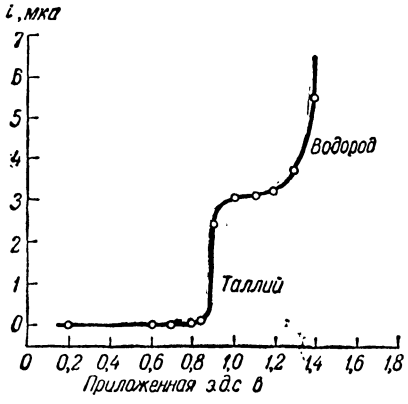


Рис. 50. Кривая разряда ионов таллия и водорода (на ртутном электроде).

Значение указанного факта очевидно. Упомянем лишь, что с ним связана работа аккумуляторов (выделение Pb из раствора, содержащего мало ионов Pb^{++} и много ионов H^+), выделение ионов щелочных металлов на ртутном электроде (из раствора, содержащего ионы щелочных металлов и ионы H^+) и др. С этим же фактом связано большое значение э. д. с., требующейся для электролитического разложения воды.

Здесь следует отметить, что перенапряжение, требующееся для выделения водорода на электроде, не является константой, а зависит от плотности тока[1]). Опытным путем найдено, что при весьма малых плотностях тока перенапряжение выделения водорода зависит от плотности тока, текущего через ячейку, по закону

$$\eta_{\text{Н}} = \text{const}\ i. \qquad (47,5)$$

[1]) Поэтому, строго говоря, водородные ионы выделяются на электроде всегда, но до наложения э. д. с. $V > \eta_{\text{хим}}$ количество их ничтожно.

При больших плотностях тока перенапряжение выделения водорода выражается формулой Тафеля

$$\eta_{\text{H}} = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (47,6)$$

Многочисленные, весьма точные исследования А. Н. Фрумкина и его сотрудников показали, что закон Тафеля справедлив с очень большой степенью точности в огромном интервале изменения плотностей тока: от $i \approx 10^{-1}$ до $i \approx 10^{-7}$ $a/см^2$ (рис. 51).

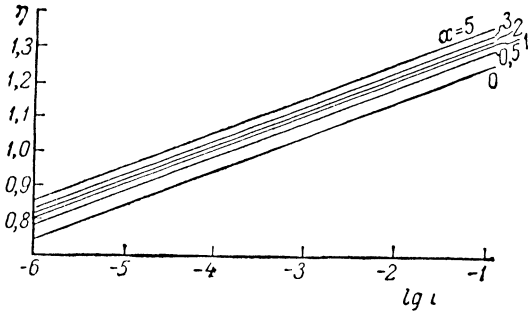


Рис. 51. Перенапряжение водорода в зависимости от плотности тока.

Измерения проводились в растворе 0,1 $г$ H_2SO_4+x $г$ Na_2SO_4 в 1000 $г$ H_2O.

Значение коэффициента $\frac{1}{\alpha}$ перед логарифмом не зависит от природы металла. Обычно α имеет значение, близкое к $\frac{1}{2}$. Однако в некоторых случаях α заметно отличается от $\frac{1}{2}$ и, вообще говоря, принимает все значения в интервале от 0 до 1.

Величина a существенно изменяется при переходе от одного металла к другому и в некоторых случаях (см. ниже) зависит от концентрации раствора.

Сравнивая эмпирическую формулу Тафеля с выражением (47,4), можно убедиться в их тождественности. В случае ионов водорода, как было показано А. Н. Фрумкиным, для скорости процесса превращения гидратированного протона в адсорбированный атом H можно написать:

$$F_1 \approx c_{\text{H}^+}^{(S)} e^{-\frac{U_0 + \alpha F \Delta\varphi}{RT}}, \qquad (47,7)$$

где $c_{\text{H}^+}^{(S)}$ — число протонов в области раствора, непосредственно прилегающей к электроду (отнесенное к 1 $см^3$).

Очевидно, что

$$c_{H^+}^{(S)} = c_{H^+} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}, \qquad (47,8)$$

где ψ_1 — падение потенциала в двойном слое на участке от нейтрального электролита до плоскости, из которой происходит переход (рис. 52), и c_{H^+} — концентрация ионов водорода на границе раздела двойной слой — нейтральный раствор.

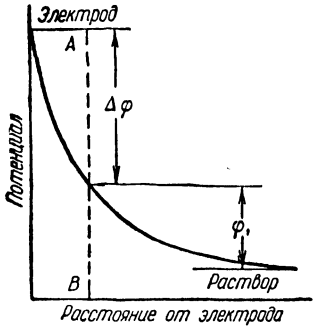


Рис. 52. Изменение потенциала в двойном электрическом слое.

Поэтому

$$F_1 \approx c_{H^+} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} e^{-\frac{U_0+\alpha F\Delta\varphi}{RT}}. \qquad (47,9)$$

Исходя из общих кинетических соображений, вероятность обратного перехода атомов в ионное состояние определится выражением

$$F_2 \approx e^{-\frac{U_0-(1-\alpha)F\Delta\varphi}{RT}}. \qquad (47,10)$$

Очевидно, в состоянии равновесия

$$F_1 = F_2.$$

В неравновесном состоянии суммарная скорость процесса разряда ионов водорода на 1 $см^2$ поверхности катода

$$i = F_1 - F_2 = \left(k_1 c_{H^+} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} e^{-\frac{\alpha F\Delta\varphi}{RT}} - k_2 e^{\frac{(1-\alpha)F\Delta\varphi}{RT}}\right) e^{-\frac{U_0}{RT}}. \qquad (47,11)$$

Если принять потенциал раствора за нуль, то скачок потенциала металл — раствор будет равен потенциалу катода $\Delta\varphi_к$. Потенциал катода можно разложить на падение потенциала во внешней, диффузной части двойного слоя ψ_1, и падение потенциала во внутренней, плотной части слоя $\Delta\varphi$: $\Delta\varphi_к = \Delta\varphi + \psi_1$ (рис. 52). Поэтому

$$i = \left(k_1 c_{H^+} e^{-\frac{\alpha F\Delta\varphi_к}{RT}} e^{-\frac{F(1-\alpha)\psi_1}{RT}} - k_2 e^{\frac{(1-\alpha)F(\Delta\varphi_к-\psi_1)}{RT}}\right) e^{-\frac{U_0}{RT}}. \qquad (47,12)$$

Когда потенциал катода близок к равновесному, экспоненты можно разложить в ряд и последнее выражение обращается в формулу (47,5). Напротив, при больших отрицательных $\varphi_к$ в правой части равенства (47,12) второй член можно опустить. Тогда

$$i \approx c_{H^+} e^{-\frac{\alpha F\Delta\varphi_к}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha)F\psi_1}{RT}}. \qquad (47,13)$$

Величина ψ_1 зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Зависимость ψ_1 от c_{H^+} может быть найдена в двух случаях: когда в растворе имеется значительная концентрация постороннего электро-

лита и в бинарном растворе. В присутствии избытка нейтрального электролита основную массу ионов в двойном слое составляют катионы постороннего электролита. Поэтому можно пренебречь зависимостью ψ_1 от концентрации ионов водорода и написать:

$$\Delta\varphi_к = \frac{RT}{\alpha F}\ln c_{H+} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \text{const}. \qquad (47,14)$$

Формула (47,14) написана при отсчете потенциала от потенциала на границе раствор — двойной слой. Последний потенциал принят равным нулю.

Перенапряжение выделения водорода, вычисленное по формуле (47,14), определяется выражением

$$-\eta_H = \Delta\varphi_к - (\Delta\varphi_к)_{равн} = \Delta\varphi_к - \frac{RT}{F}\ln c_{H+} =$$

$$= -\frac{RT}{\alpha F}\ln i - \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)\frac{RT}{F}\ln c_{H+}. \qquad (47,15)$$

Последнее совпадает с эмпирической формулой Тафеля, если принять $\alpha = \frac{1}{2}$.

До настоящего времени не удалось теоретически убедительным образом вывести это значение для α. Поэтому теория Фрумкина—Фольмера является полуэмпирической.

Полагая $\alpha = \frac{1}{2}$, из формулы (47,15) определяем зависимость между концентрацией на катоде, плотностью тока и потенциалом катода

$$i = Ac_{H+}e^{-\frac{F\Delta\varphi_к}{2RT}}. \qquad (47,16)$$

При наличии добавки постороннего электролита, как показывает теория двойного слоя [1], [4], ψ_1 не зависит от концентрации ионов водорода и $A = \text{const} \cdot e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} = \text{const}$.

В бинарном электролите, как показывают расчеты, основанные на теории двойного слоя [1], [4],

$$\psi_1 = \frac{RT}{F}\ln c_{H+} + \text{const}$$

и соответственно

$$i = B(c_{H+})^{1/2}e^{-\frac{F\Delta\varphi_к}{RT}}. \qquad (47,17)$$

Опытная проверка подтвердила предсказываемую теорией Фрумкина зависимость i от c_{H+}. Поэтому можно считать, что указанная теория, в общем, правильно передает механизм процесса.

В дальнейшем, при рассмотрении электрохимических реакций, идущих по смешанной кинетике, будем пользоваться в качестве граничного условия на поверхности катода только формулой (47,16),

т. е. ограничиваться рассмотрением только реакций, идущих при наличии добавки постороннего электролита. Эта формула показывает, что между плотностью тока и концентрацией водородных ионов (при данном отрицательном потенциале катода) имеется прямая пропорциональность. Значение c_{H+} определяется быстротой подачи ионов водорода к катоду. С понижением $\Delta\varphi_к$ (увеличением приложенной э. д. с.) i растет экспоненциально с показателем $\frac{F\Delta\varphi_к}{2RT}$. В пределе, когда $\left|\frac{F\Delta\varphi_к}{2RT}\right| \gg 1$, как видно из выражения (47,8), $c^S_{H+} \to 0$. Это означает, что скорость процесса разряда ионов становится достаточно большой для разряда всех ионов, подходящих к поверхности катода. Иными словами, суммарная скорость процесса будет определяться скоростью подачи ионов водорода, так что реакция переходит в чисто диффузионную область.

Выдвигались и другие точки зрения на механизм медленного процесса при выделении водорода. Так, например, предполагалось, что медленным процессом является процесс рекомбинации ионов атомарного водорода в молекулы H_2, процесс образования пузырьков водорода из отдельных молекул и т. п. За деталями отсылаем читателя к специальной литературе [1,4].

§ 48. Сравнение различных факторов, определяющих величину тока в ячейке

С электродинамической точки зрения падение потенциала в электрохимической ячейке можно считать слагающимся из омического падения потенциала в растворе, концентрационного перенапряжения и химического перенапряжения.

Первые слагаемые характеризуют падение потенциала в объеме раствора. Концентрационное падение потенциала возникает вследствие изменения концентрации ионов у электрода по сравнению с их концентрацией в объеме раствора. Последнее слагаемое представляет падение потенциала на самой поверхности электрода, точнее, в двойном слое на этой поверхности.

Электродвижущая сила, приложенная между электродами, определяется выражением

$$V = \Delta\varphi_{равн} + \Delta\varphi_{ом} + \eta_{конц} + \eta_{хим}, \qquad (48,1)$$

где $\Delta\varphi_{ом}$ — омическое падение потенциала, а $\eta_{конц}$ и $\eta_{хим}$ — концентрационное и химическое перенапряжения.

Для сравнения роли каждого из них рассмотрим эффективное сопротивление каждого из процессов.

По определению, эффективное сопротивление элементов нелинейной цепи w равно $\frac{\partial V}{\partial i}$.

Дифференцируя выражение (48,1), находим:

$$w = \frac{\partial \Delta \varphi_{\text{ом}}}{\partial i} + \frac{\partial \eta_{\text{конц}}}{\partial i} + \frac{\partial \eta_{\text{хим}}}{\partial i}. \qquad (48,2)$$

Омическое падение потенциала в растворе переменной концентрации вычислено нами выше [см. формулу (46,15)]. В дальнейшем, при рассмотрении распределения концентрации в размешиваемом растворе, мы убедимся, что все изменение концентрации раствора происходит вблизи поверхности электрода, в тонком слое жидкости, толщиной δ. В остальной части раствора концентрация постоянна и отвечает омическому сопротивлению w_0. Поэтому в общем случае можно написать:

$$\frac{\partial \Delta \varphi_{\text{ом}}}{\partial i} = w_0 + \frac{\partial \Delta \varphi_{\delta}}{\partial i}. \qquad (48,3)$$

Величина $\frac{\partial \Delta \varphi_{\delta}}{\partial i}$, определяющая эффективное сопротивление слоя переменной концентрации, может быть вычислена по формуле (46,15) с учетом (46,20). Очевидно,

$$\frac{\partial \Delta \varphi_{\delta}}{\partial i} = + \frac{RT(z_1 + z_2)}{Fz_1 z_2} \frac{1}{i_{\text{пр}}\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right)} + \frac{RT}{Fz_1} \frac{\partial}{\partial i} \ln \frac{c_0}{c_{\text{к}}}. \qquad (48,4)$$

Далее для $\frac{\partial \eta_{\text{конц}}}{\partial i}$ имеем согласно (46,2)

$$\frac{\partial \eta_{\text{конц}}}{\partial i} = - \frac{RT}{Fz_1} \frac{\partial}{\partial i} \ln \frac{c_0}{c_{\text{к}}}. \qquad (48,5)$$

Поэтому полное эффективное сопротивление цепи (без учета явлений у анода) w определится формулой

$$w = w_0 + \frac{RT(z_1 + z_2)}{Fz_1 z_2} \frac{1}{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right) i_{\text{пр}}} + \frac{\partial \eta_{\text{хим}}}{\partial i} = w_0 + w_1 + w_2. \qquad (48,6)$$

Всю цепь можно представить как последовательное включение линейного и двух нелинейных элементов. Линейным элементом является раствор с постоянной концентрацией; нелинейными же элементами служат раствор с переменной концентрацией и «область электрохимической реакции».

Распределение потенциала в растворе определяется наибольшим из трех слагаемых w_0, w_1 и w_2 в формуле (48,6). Обычно не все они имеют одинаковый порядок величины.

Омическое сопротивление w_0 сравнительно велико в электрохимических ячейках больших размеров (например, в гальванических ваннах и т. п.), а также в весьма разбавленных растворах.

Оно определяется исключительно геометрическими размерами и геометрической формой электролизера, а также электропроводностью раствора с постоянной концентрацией. Последняя равна, как известно,

$$\varkappa = \frac{F^2}{RT} \sum z_i^2 D_i c_i,$$

где суммирование ведется по сортам ионов и c_i — концентрации в растворе.

В частном случае стационарного процесса электролиза в неподвижном растворе, когда носителем электричества является один сорт ионов, для σ мы получили приведенное в § 46 выражение.

Что же касается величин w_1 и w_2, то для них согласно выражениям (48,6) и соответственно (47,5) и (47,6)

$$w_1 = \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2}\right) \cdot \frac{1}{i_{\text{пр}} - i},$$

$$w_2 = \begin{cases} \text{const}, \\ \dfrac{1}{\alpha}\dfrac{RT}{F \cdot i}. \end{cases}$$

Если $i \ll i_{\text{пр}}$, то $w_1 \sim \dfrac{RT}{F \cdot i_{\text{пр}}}$.

Величина $i_{\text{пр}}$, разумеется, может изменяться в очень широких пределах. Тем не менее, можно утверждать, что при $i \ll i_{\text{пр}}$ сопротивление w_1 весьма мало. Если при этом имеется химическое перенапряжение, то всегда $w_2 \gg w_1$. Действительно, рассматривая отношение $\dfrac{w_1}{w_2}$, имеем при $i \ll i_{\text{пр}}$

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2}\right)\frac{i}{2i_{\text{пр}}}\frac{1}{1 - \dfrac{i}{i_{\text{пр}}}} \approx \frac{i}{i_{\text{пр}}} \ll 1.$$

Таким образом, при $i \ll i_{\text{пр}}$ сопротивлением w_1 можно пренебречь по сравнению с w_2. Ситуация коренным образом изменяется при приближении плотности тока i к ее предельному значению $i_{\text{пр}}$. В этом случае сопротивление w_1 быстро возрастает и его значение может превысить величину w_2.

Таким образом, качественно картина может быть охарактеризована следующим образом: если ток i, текущий через ячейку, мал по сравнению с предельным диффузионным током $i_{\text{пр}}$, то изменением концентрации токопроводящих ионов в ячейке можно пренебречь. Соответственно можно пренебречь концентрационным перенапряжением и считать, что приложенная к ячейке э. д. с. равна сумме омического падения потенциала и химического перенапряжения. В этом случае диффузионные явления, описанные в § 45, не играют существенной роли при прохождении тока через ячейку. Весь раствор можно характеризовать постоянной электропроводностью $\varkappa$, а распределение тока в растворе искать из решения чисто электрической задачи.

Если, наоборот, ток в ячейке сравним с предельным диффузионным током, то концентрационное перенапряжение резко увеличивается и приобретает ведущую роль в процессе электролиза. В этом случае влияние электрических и химических факторов на суммарную скорость процесса оказывается обычно второстепенным и величина тока, идущего через ячейку, будет определяться быстротой доставки ионов к поверхности электрода. Последняя определяется на практике обычно гидродинамическим режимом размешивания раствора. Именно этот случай и будет служить основным предметом рассмотрения в этой главе. В дальнейшем (§ 50—53) будет вычислено значение $i_{пр}$ при различных случаях размешивания.

В заключение отметим, что нахождение величины предельного тока $i_{пр}$ существенно не только в тех случаях, когда процессы протекают при плотностях тока, близких к $i_{пр}$, но и тогда, когда $i \ll i_{пр}$. В последнем случае значение $i_{пр}$ важно знать для сравнения с фактически идущим через ячейку током и проверки законности допущения, что последний достаточно мал.

§ 49. Распределение тока в электролитической ячейке в отсутствие концентрационного перенапряжения

Рассмотрим распределение тока в электролитической ячейке в отсутствие заметных изменений концентрации раствора у электрода, т. е. при столь малых токах, что можно считать выполненным неравенство $i \ll i_{пр}$.

Согласно сказанному в предыдущем параграфе в этом случае можно пренебречь концентрационным перенапряжением. Ток, идущий через ячейку, определяется совокупностью чисто электрических факторов (электропроводность раствора, геометрическая форма электродов и их взаимное расположение в ячейке) и химических факторов (зависимость химического перенапряжения от плотности тока). Поскольку задача о нахождении распределения тока в растворе служит примером задачи о прохождении постоянного тока через систему с распределенными постоянными, для определения тока следует найти распределение потенциала в растворе. Потенциал в растворе удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta\varphi = 0. \tag{49,1}$$

Напишем граничные условия, которым должен удовлетворять потенциал на поверхности электродов. По аналогии с предыдущим ограничимся рассмотрением лишь одного из электродов, например катода.

Если электрохимическая реакция на поверхности катода происходит с химическим перенапряжением $\eta_{хим}(i)$, то скачок потенциала на этой поверхности выразится:

$$\Delta\varphi_к = \varphi_{равн} + \eta_{хим}(i). \tag{49,2}$$

В выражении (49,2) $\Delta\varphi_к$ удобнее представить как разность потенциалов металла, из которого изготовлен электрод, и раствора у поверхности катода

$$\Delta\varphi_к = \varphi_{мет} - \varphi_к,$$

где $\varphi_{мет}$ — постоянный потенциал металла и $\varphi_к$ — потенциал раствора у поверхности катода.

Учитывая также, что $i = \varkappa\left(\frac{\partial\varphi_к}{\partial n}\right)$, где n — направление внешней нормали к поверхности катода, и $\left(\frac{\partial\varphi_к}{\partial n}\right)$ берется на поверхности катода, скачок потенциала может быть выражен следующим образом:

$$\varphi_{мет} - \varphi_к = \varphi_{равн} + \eta_{хим}\left(\varkappa\frac{\partial\varphi_к}{\partial n}\right). \qquad (49,3)$$

Потенциал на втором электроде обычно можно считать постоянным и принять за нуль потенциала.

Формула (49,3), представляет граничное условие краевой задачи.

Поскольку нас не будет интересовать изменение потенциала в пределах двойного слоя, потенциал $\varphi_к$ в дальнейшем мы будем именовать потенциалом на поверхности электрода.

В отличие от потенциала металла $\varphi_{мет}$ потенциал $\varphi_к$ может изменяться от точки к точке.

Мы видим, что в общем случае граничное условие (49,3) имеет весьма сложный вид.

Действительно, в общем случае $\eta_{хим}\left(\varkappa\frac{\partial\varphi_к}{\partial n}\right)$ имеет характер нелинейной функции, граничное условие также нелинейно.

Известно, однако, что не существует общего аналитического метода решения задач с частными производными при наличии нелинейных граничных условий.

Поэтому для решения возникающей весьма сложной задачи нужно либо добиться упрощения граничных условий, либо развить методы приближенного решения.

Задача о распределении потенциала и тока в электролитической ячейке представляет одну из основных задач прикладной электрохимии.

Распределение тока в электролизере играет важнейшую роль в задачах гальваностегии, теории коррозии и электрохимической защиты, электролиза в условиях электрохимических производств и т. д. При этом в ряде случаев прохождение тока не лимитируется концентрационной поляризацией.

Изложение всех проблем, возникающих в связи с прохождением тока через электролитическую ячейку, когда явлениями концентрационной поляризации можно пренебречь, не может входить в цели этой книги. Они не связаны непосредственно с вопросами физико-химической гидродинамики.

Мы увидим, однако, что иногда важные задачи, не связанные непосредственно с концентрационной поляризацией, существенно зависят от явлений конвективной диффузии каких-либо продуктов (например, нейтральных молекул).

Кроме того, до настоящего времени не было опубликовано каких-либо работ, содержащих общий подход к решению задачи о распределении тока в электролитической ячейке.

Обширная литература вопроса наряду с такими исследованиями, как интересная работа Римана, включает и большое число ошибочных работ. Поэтому мы разберем кратко некоторые общие вопросы теории распределении поля в электролитической ячейке в отсутствие концентрационной поляризации и рассмотрим ряд важных или типичных задач.

Прежде всего, остановимся на вопросе упрощения граничного условия на поверхности электрода [6].

В принципе такое упрощение может быть получено в трех основных случаях:

1) Если химическое перенапряжение на электроде отсутствует (такие электроды в электрохимии принято называть неполяризуемыми) и процессы на электроде имеют обратимый характер.

В этом случае, опуская в (49,1) химическое перенапряжение, запишем граничное условие в виде

$$\varphi_к = \varphi_{мет} - \varphi_{равн} = \text{const} \qquad \text{(на поверхности электрода).} \qquad (49,4)$$

2) Если плотности тока достаточно малы, так что перенапряжение выражается линейным законом (слабо поляризуемый электрод). При этом можно написать граничное условие в виде линейной связи потенциала с плотностью тока

$$k\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \varphi_{мет} - \varphi_к - \varphi_{равн}, \qquad (49,5)$$

где k — некоторая постоянная, при малых значениях перенапряжения — достаточно малая. Линейное граничное условие очень часто используется в расчетах электролитических ячеек.

Однако в действительности область его применимости весьма ограничена, поскольку линейным законом перенапряжения (47,1) можно пользоваться лишь при очень малых плотностях тока.

3) Поэтому большое значение имеет третий случай, когда граничное условие может быть упрощено. Это упрощение можно выполнить при больших значениях перенапряжения для электрода ограниченных размеров.

Воспользуемся для $\eta_{хим}$ общим выражением (47,4) и перепишем (49,3) в виде

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \exp\left\{\frac{F}{2RT}(\varphi_{мет} - \varphi_к - \varphi_{равн}) - a\right\}. \qquad (49,3')$$

Граничное условие (49,3′) при катодах конечных размеров допускает существенное упрощение.

Пусть L — характерный размер катода. Предположим, что на его протяжении потенциал раствора испытывает изменение, весьма малое по сравнению с величиной $\frac{2RT}{F} = 50 \cdot 10^{-3}$ *в*. Ниже мы выясним, при каких условиях это предположение выполняется. Тогда

$$\varphi_к = \overline{\varphi_к^{(0)}} + \varphi,$$

где $\overline{\varphi_к^{(0)}}$ — потенциал в средней точке катода и φ — отклонение потенциала от его значения в средней точке.

Подставляя $\varphi_к$ в (49,3′), находим:

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \exp\left\{\frac{F}{2RT}(\varphi_{мет} - \overline{\varphi_к^{(0)}} - \varphi_{равн} - a)\right\}\left(1 - \frac{F\varphi}{2RT}\right).$$

В нулевом приближении

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \exp\left\{\frac{F}{2RT}(\varphi_{мет} - \overline{\varphi_к^{(0)}} - \varphi_{равн} - a)\right\} = i_0. \qquad (49,6)$$

Таким образом, в нулевом приближении плотность тока на всей поверхности электрода можно считать постоянной и равной плотности тока i_0 в средней точке катода [6].

В следующем приближении на поверхности катода имеем:

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = i_0 + \left(\frac{\partial i_0}{\partial \varphi_к}\right)\varphi. \qquad (49,7)$$

Условия (49,6) и (49,7) представляют линейные граничные условия, которым должен удовлетворять потенциал и его производные.

Для выяснения условий, в которых возможно произвести разложение выражения (49,7), перепишем это условие в безразмерном виде, заменив производную $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ на $\frac{1}{L}\frac{\partial \varphi}{\partial N}$, где N — безразмерная координата, отсчитываемая по нормали.

Тогда

$$\frac{\partial \varphi}{\partial N} = \frac{i_0 L}{\varkappa} + \left(\frac{\partial i_0}{\partial \varphi_к}\right)\cdot\frac{L}{\varkappa}\varphi. \qquad (49,8)$$

Обозначая безразмерную величину, входящую в выражение (49,8), через H имеем

$$H = \frac{L}{\varkappa}\frac{\partial i_0}{\partial \varphi_к},$$

находим:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial N} = \frac{i_0 L}{\varkappa} + H\varphi. \qquad (49,9)$$

Очевидно, что безразмерная величина H определяет характер изменения потенциала вдоль электрода.

Если $H \ll 1$, то имеют место условия (49,6) и (49,7). Плотность тока на поверхности катода почти неизменна.

Напротив, при $H \gg 1$ можно считать на поверхности катода

$$\varphi \approx 0, \tag{49,10}$$

или

$$\varphi_к = \overline{\varphi_к^{(0)}}.$$

Это очевидно из следующих наглядных соображений. Составим отношение омического сопротивления к «химическому», которое равно $\frac{\partial \varphi_к}{\partial i_0}$:

$$\frac{R_{ом}}{R_{хим}} = \frac{L}{\varkappa} : \frac{\partial \varphi_к}{\partial i_0} = H$$

Таким образом, введенная ранее формально величина H имеет смысл отношения $R_{ом}/R_{хим}$.

Случай $H \gg 1$ отвечает химическому сопротивлению, малому по сравнению с омическим. Следовательно, падением напряжения на химическом сопротивлении можно пренебречь, т. е. $\varphi = 0$.

Таким образом, при $H \gg 1$ потенциал на поверхности электрода имеет постоянное значение.

Нетрудно видеть смысл этих приближений: в первом случае, когда размеры катода достаточно малы, распределение плотности тока на поверхности катода определяется ходом электрохимической реакции. Поскольку для хода последней все точки катода равноправны, плотность тока оказывается постоянной по поверхности катода.

В обратном предельном случае, имеющем место при весьма больших линейных размерах электрода, распределение плотности на катоде не зависит от электрохимической стадии реакции. Тогда говорят об отсутствии явлений химической поляризации.

Ниже мы рассмотрим несколько важных задач, в которых будут использованы полученные приближенные граничные условия.

Сейчас мы укажем на возможный общий метод приближенного расчета полей в электролитических ячейках, пригодный при самом общем виде граничных условий.

Хорошо известно, что распределение поля в проводящей среде отвечает минимуму диссипируемой энергии.

Иными словами, в проводящей среде устанавливается такое распределение тока, при котором выделяется минимальное количество тепла.

Приведем здесь доказательство этой теоремы.

Количество выделившегося тепла при прохождении тока через некоторый объем среды с проводимостью σ выражается очевидным соотношением

$$W = \int \mathbf{j}\mathbf{E}\, dv = \int \varkappa E^2\, dv = \int \varkappa (\operatorname{grad} \varphi)^2\, dv.$$

Для краткости записи будем считать область плоской, так что $\varphi = \varphi(x, y)$ и

$$W = \int \varkappa \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2\right] ds. \qquad (49.11)$$

Будем сперва считать, что на границах области интегрирования (контур L) потенциал поддерживается постоянным (металлические стенки без химического перенапряжения). Тогда легко написать условие минимума диссипируемой энергии (выделяющегося тепла). Как известно, необходимым условием минимума интеграла (49.11) служит равенство нулю его вариации [1])

$$\delta W = \delta \left\{\varkappa \int \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2\right] ds\right\} = 0.$$

Вычисляя вариацию и интегрируя по частям, имеем:

$$\delta W = 2\varkappa \int\int_s \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x}\left(\frac{\partial \delta\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\left(\frac{\partial \delta\varphi}{\partial y}\right)\right] ds =$$

$$= 2\varkappa \left\{\int\int_s \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\delta\varphi\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\delta\varphi\right)\right] dx\, dy - \right.$$

$$\left. - \int\int_s \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}\right) \delta\varphi\, dx\, dy\right\} = 0.$$

Первый из интегралов можно преобразовать по формуле Грина в интеграл по контуру, ограничивающему площадь S.

Тогда имеем:

$$\delta W = 2\varkappa \int_L \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{dy}{dl} - \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{dx}{dl}\right)(\delta\varphi)_L\, dl - 2\varkappa \int \Delta\varphi\, \delta\varphi\, dx\, dy =$$

$$= 2\varkappa \int_L \frac{\partial \varphi}{\partial n}(\delta\varphi)_L\, dl - 2\varkappa \int \Delta\varphi\, \delta\varphi\, ds = 0.$$

В первом интеграле $(\delta\varphi)_L$ означает вариацию потенциала на контуре L. По условию постоянства потенциала на этом контуре $(\delta\varphi)_L = 0$.

Ввиду произвольности $\delta\varphi$ из $\delta W = 0$ следует:

$$\Delta\varphi = 0.$$

Проведенное вычисление может быть без труда обобщено на случай трех измерений.

Таким образом, уравнение для распределения потенциала в проводящей среде непосредственно следует из условия минимума диссипируемой энергии при прохождении тока.

---

[1]) Легко показать, что в данном случае это условие является также достаточным.

Этот факт часто формулируют иначе: ток в пространственной системе проходит по путям, на которых омическое сопротивление имеет минимальное значение.

Необходимо подчеркнуть, что в электролитической ячейке сформулированный принцип места не имеет.

Действительно, он справедлив лишь постольку, поскольку на контуре интегрирования можно было считать потенциал постоянным. В электролитической ячейке потенциал на поверхности электродов постоянен только при отсутствии химического перенапряжения. Найдем новый минимальный принцип, который был бы справедлив в условиях электролитической ячейки. Он должен приводить к сформулированной выше краевой задаче с граничными условиями типа (49,3) на электродах. Мы будем считать, что расположение электродов можно охарактеризовать некоторой функцией $\rho(l)$ на контуре, ограничивающем ячейку. Последнюю мы для краткости записи будем считать плоской. Функция $\rho(l)$ обычно разрывна. Это значит, что электроды занимают лишь часть контура.

Рассмотрим величину W^*, равную

$$W^* = \varkappa \int\limits_s \int \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2\right] dx\, dy + \int\limits_L \rho(l) F(\varphi)\, dl. \quad (49,12)$$

Функционал от потенциала $F[\varphi(l)]$ пока является произвольным.

Вычисляя вариацию этой величины по потенциалу и приравнивая ее нулю, находим необходимое условие минимума

$$\delta W^* = 2\varkappa \int\limits_L \frac{\partial \varphi}{\partial n} (\delta\varphi)_L\, dl - 2\varkappa \int\limits_s \int \Delta\varphi\, \delta\varphi\, ds + \int\limits_L \rho(l) \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi}\right)_L (\delta\varphi)_L\, dl =$$

$$= \int\limits_L \left[2\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} + \rho(l) \frac{\partial F}{\partial \varphi}\right]_L (\delta\varphi)_L\, dl - 2\varkappa \int\limits_s \int \Delta\varphi\, \delta\varphi\, ds = 0. \quad (49,13)$$

Выберем теперь функцию $F(\varphi)$ так, чтобы на контуре L выполнялось граничное условие (49,3) при произвольном $(\delta\varphi)_L$. Именно, положим:

$$F(\varphi) = 2 \int\limits_0^{\varphi(l)} j(\varphi)\, d\varphi + f(l), \quad (49,14)$$

где $\varphi(l)$ — значение потенциала в точке l, $f(l)$ — любая функция l, не зависящая от потенциала, и $j(\varphi)$ — закон зависимости плотности тока от потенциала на поверхности электрода.

Последняя дается законом химического перенапряжения.

Тогда имеем

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \rho(l)\, j(\varphi) \quad \text{на контуре } L. \quad (49,15)$$

Последняя формула эквивалентна граничному условию (49,3).

В силу условия (49,15) при таком выборе $F(\varphi)$ первый из интегралов в (49,13) обратится в нуль на контуре L. При этом необходимое условие минимума W^* запишется в виде

$$\delta W^* = -2\sigma \iint_s \Delta\varphi\, \delta\varphi\, ds = 0.$$

В силу произвольности $\delta\varphi$ оно вновь сведется к уравнению Лапласа (49,1) для φ.

Таким образом, краевая задача с граничными условиями типа (49,3) или, что то же самое, (49,15) эквивалентна вариационной задаче о минимальном значении W^*.

Для выяснения смысла этого утверждения перепишем W^* с учетом (49,13).

Тогда имеем:

$$W^* = \iint \frac{j}{\varkappa}\, ds + \int_L \int_0^{\varphi} j(\varphi)\, \rho(l)\, d\varphi\, dl. \qquad (49,16)$$

Последний интеграл представляет количество тепла, выделяющегося на химическом сопротивлении (на электродах).

Таким образом, W^*, даваемое (49,16), представляет полную диссипируемую энергию, выделяющуюся в виде тепла при прохождении через пространственную ячейку с удельным сопротивлением $1/\varkappa$ и химическим сопротивлением на контуре.

Из сказанного вытекает, что обычное рассуждение о кратчайшем пути тока неприменимо, вообще говоря, к электролитическим ячейкам. В них может реализоваться стационарный режим прохождения тока, при котором линии тока имеют большую длину и попадают на участки с меньшим химическим перенапряжением. Картина распределения поля дополнительно усложняется тем, что последнее зависит от плотности тока.

Напомним, что приведенные здесь результаты и, в частности, соображения о вариационном принципе неприменимы к тем случаям, когда концентрационное перенапряжение нельзя считать пренебрежимо малым.

Важность доказанной теоремы заключается в следующем: в вариационном исчислении развиты весьма удобные методы приближенного расчета, носящие название прямых методов. Они заключаются в том, что вместо нахождения функции $\varphi(x, y)$, являющейся решением краевой задачи и дающей минимум интегралу (49,16) точно, для $\varphi(x, y)$ выбирается приближенное выражение, при котором интеграл (49,16) имеет приближенно минимальное значение.

Методы выбора такой функции различны. Однако все они приводят сравнительно просто к нахождению $\varphi(x, y)$, дающей минимум интеграла (49,16) приближенно и приближенно описывающей распределение поля.

Таким образом, сформулированный минимальный принцип [1]) позволяет весьма эффективно рассчитывать любые электролитические ячейки с учетом химического перенапряжения на электродах.

Переходя к разбору некоторых типичных задач о нахождении распределения поля в электролитических ячейках, допускающих аналитическое решение, рассмотрим, прежде всего, систему, в которой катод представляет малое включение металла M в основной металл N.

Основной металл представляет плоскость $y = 0$, включение — диск радиуса R. Полупространство $y > 0$ заполнено электролитом. Подобная система носит название локального (или местного) элемента. Подобные включения играют весьма существенную роль в процессе анодного растворения металлов [6].

Роль включения состоит в следующем: на однородной поверхности металла, соприкасающейся с электродом, происходят два независимых процесса: первый — анодный процесс — заключается в переходе металла в ионное состояние в растворе, второй — катодный процесс — представляет, например, процесс разряда ионов водорода.

В стационарном состоянии скорости анодного и катодного процессов равны между собой. Это отвечает определенному значению потенциала металла, называемого стационарным [2]).

Следует иметь в виду, что как анодный, так и катодный процесс включает прямую и обратную реакции. Полную схему процесса можно написать в виде

$$\left.\begin{array}{l} H^+ + e \to \frac{1}{2} H_2 \\ \frac{1}{2} H_2 \to H^+ + e \end{array}\right\} \quad \text{Скорость } i_1 \text{ и } i_2$$

$$\left.\begin{array}{l} Me^{n+} + ne \to Me \\ Me \to Me^{n+} + ne \end{array}\right\} \quad \text{» } i_3 \text{ и } i_4$$

В стационарном состоянии

$$i_1 - i_2 = i_4 - i_3.$$

---

[1]) Его формулировка принадлежит автору и Ю. Л. Чизмаджеву.

[2]) Отличие стационарного потенциала от равновесного заключается в следующем: равновесный потенциал отвечает термодинамическому равновесию по отношению к некоторому процессу, когда скорости прямого и обратного процессов равны между собой. Если, как это имеет место при растворении металлов, возможно протекание нескольких независимых процессов и суммарная скорость всех прямых процессов равна суммарной скорости обратных процессов, состояние системы не изменяется во времени. Оно не является, однако, термодинамически равновесным всегда, поскольку термодинамическое равновесие должно иметь характер детального равновесия. Такое состояние и именуется стационарным.

Наличие включения, на котором разряд ионов водорода происходит быстрее, чем на основном металле, при стационарном состоянии системы, приводит к изменению потенциала металла. Именно, потенциал изменяется так, что скорость выделения водорода снижается, а скорость анодного растворения повышается.

Суммарное количество водорода, выделившееся на всей поверхности (основной металл + включение), остается равным количеству растворившегося металла.

Для расчета скорости растворения неоднородного металла необходимо найти распределение тока вдоль его поверхности.

При достаточно малом размере включений, на которых выделение водорода идет со сравнительно большой скоростью, а также большой электропроводности раствора можно считать выполненным условие $H \ll 1$, поэтому граничное условие на включении (катоде) имеет вид

$$-\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right) = i_0 = \text{const}.$$

Если химическое перенапряжение на основном металле мало, потенциал основного металла (анода) можно считать постоянным

$$\varphi_a = 0.$$

Вдали от поверхности металла, при $y \to \infty$, потенциал поля должен стремиться к нулю $\varphi \to 0$ при $y \to \infty$.

Для нахождения решения краевой задачи удобно ввести эллиптические координаты ξ, η, ζ, связанные с координатами x, y, z соотношениями

$$x = r\cos\zeta,$$
$$z = r\sin\zeta,$$
$$y = R\xi\eta,$$
$$r = R\sqrt{(1+\xi^2)(1-\eta^2)},$$

где R — радиус катода.

Поверхности $\xi = \text{const}$ представляют поверхности вращения софокальных эллипсоидов, имеющих фокальное расстояние r вокруг оси $y = 0$. При $\xi = 0$ поверхность вращения вырождается в часть плоскости $y = 0$, лежащую внутри круга радиуса $r = R$.

Поверхности $\eta = \text{const}$ представляют поверхности софокусных гиперболоидов. При $\eta = 0$ поверхность гиперболоида вырождается в часть плоскости $y = 0$, лежащую вне круга радиуса $r = R$; при $\eta = 1$ поверхность вращения вырождается в ось y.

Полупространству $y > 0$ отвечает область изменения переменных ξ, η, ζ,

$$0 \leqslant \xi < \infty, \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1, \quad 0 \leqslant \zeta \leqslant 2\pi.$$

Очевидно, что в эллиптических координатах катод нашей ячейки представляет поверхность $\xi = 0$, анод — поверхность $\eta = 0$.

Уравнение Лапласа в эллиптических координатах приобретает вид

$$\frac{1}{R^2(\xi^2+\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left[(1+\xi^2)\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\right]+\frac{\partial}{\partial\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}\right]+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{(1+\xi^2)(1-\eta^2)}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta^2}\right\}=0. \quad (49,17)$$

Граничные условия выразятся соотношениями

$$-\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_{\xi=0}=i_0 \quad \text{(на катоде)}, \quad (49,18)$$

$$\varphi_{\eta=0}=0 \quad \text{(на аноде)}, \quad (49,19)$$

$$\varphi_{r\to\infty}=0 \quad \text{(на бесконечности)}. \quad (49,20)$$

В силу аксиальной симметрии задачи потенциал не может зависеть от координаты ζ. Для нахождения решения задачи положим:

$$\varphi=P(\eta)\,Q(\xi).$$

Тогда для P и Q находим уравнения

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{dP(\eta)}{d\eta}\right]+nP(\eta)=0, \quad (49,21)$$

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1+\xi^2)\frac{dQ(\xi)}{d\xi}\right]-nQ(\xi)=0, \quad (49,22)$$

где n — параметр разделения.

Как известно, уравнения (49,21) и (49,22) имеют конечные решения только при $n=l(l+1)$, где l — целое число (включая и нуль). При этом выражение (49,22) представляет уравнение для функции Лежандра переменной $(i\xi)$, которая должна быть регулярной при всех значениях ξ. Поэтому соотношение (49,22) представляет уравнение для функции Лежандра 2-го рода (функция Лежандра первого рода от переменной $(i\xi)$ неограниченно возрастает при $\xi\to\infty$ и не удовлетворяет условию (49,20)).

Выражение (49,21) представляет уравнение для функции Лежандра 1-го рода.

Общее решение уравнения (49,17) может быть написано в виде

$$\varphi=\sum A_nP_n(\eta)\,Q_n(i\xi). \quad (49,23)$$

Ряд включает только члены с нечетными индексами $n=2K+1$ и решение автоматически удовлетворяет условиям на бесконечности и (49,19) на поверхности анода.

Граничное условие (49,18) удовлетворяется, если в сумме (49,23) будет удержан только один член $n=1$.

Таким образом,

$$\varphi=\frac{2i_0R}{\pi\varkappa}P_1(\eta)\,Q_1(i\xi), \quad (49,24)$$

где $P_1(\eta)=\eta$, $Q_1(i\xi)=\xi\operatorname{arctg}\xi-1$.

В частности, на катоде

$$\varphi_к = -\frac{2i_0R}{\pi\varkappa}\eta = -\frac{2i_0R}{\pi\varkappa}\sqrt{1-\left(\frac{r}{R}\right)^2}. \qquad (49,25)$$

Удельное омическое сопротивление при прохождении тока от анода до точки с координатой r на катоде выражается формулой

$$w = \frac{\varphi_а - \varphi_к}{i_0} = \frac{2R}{\pi\varkappa}\sqrt{1-\left(\frac{r}{R}\right)^2}. \qquad (49,26)$$

Максимальная разность между центром включения и основным металлом равна

$$\Delta\varphi = \varphi_к(0) - \varphi_а = -\frac{2Ri_0}{\pi\varkappa}.$$

Последняя формула позволяет сделать существенный вывод: при малых размерах включений ($R \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ *см*) даже при сравнительно больших плотностях тока разность потенциалов $\Delta\varphi$ весьма мала. Этот общий вывод был впервые получен А. Н. Фрумкиным и автором [6] и, независимо, Вагнером [7]. Он позволяет рассматривать неоднородную поверхность металла как однородную с измененным значением ее характерных величин, например перенапряжения водорода.

Второй важной задачей, требующей нахождения распределения потенциала, является расчет протекторной или электрохимической защиты металлов от коррозии.

Для снижения скорости саморастворения металла весьма часто применяется устройство, именуемое протектором. Протектор представляет искусственно наносимое на поверхность защищаемого металла покрытие из другого металла, обладающего специальными свойствами. Именно, протектор подбирается так, чтобы при соприкосновении с электролитом системы из защищаемого металла и протектора происходил сдвиг потенциала защищаемого металла в катодную сторону. Это означает, что на протекторе преобладает анодный процесс (т. е. растворение вещества протектора), а на защищаемом металле — катодный процесс (разряд ионов водорода). При этом, очевидно, скорость растворения защищаемого металла будет ниже, чем в отсутствие протектора.

Таким образом, действие протектора является обратным действию локального элемента. В то время как локальное включение приводит к усилению саморастворения (коррозии) металла, протектор защищает металл от коррозии.

Разумеется, с точки зрения электрохимического поведения пары металл — включение и металл — протектор должны быть антиподами.

Линейные размеры протекторов зависят от размеров защищаемой системы, но, разумеется, неизмеримо больше, чем размеры случайных локальных включений, и достигают десятков сантиметров и даже метров.

В электролитической ячейке, состоящей из протектора и основного металла, первый играет роль анода, а второй — катода.

При этом оказывается, что существуют два основных случая электрохимической защиты:

1) процессы в ячейке целиком определяются законом электрохимической кинетики на электродах и электропроводностью среды;

2) процессы существенно зависят от реакций с участием растворенного кислорода на поверхности защищаемого металла; при этом чаще всего суммарная скорость процесса определяется скоростью конвективной диффузии кислорода.

Такая система именуется электрохимической защитой с кислородной деполяризацией. Мы не ставим себе целью расчет каких-либо конкретных систем электрохимической защиты, но хотим лишь разобрать количественно механизм ее действия [1]).

Рассмотрим, прежде всего, первый случай.

Будем считать, что поверхность защищаемого металла является плоскостью $y=0$, а протектор представляет бесконечную полосу $-L\leqslant x\leqslant L$ в плоскости $y=0$. Электролит занимает полупространство $y>0$.

Будем считать, что на протекторе выполнено условие $H\ll 1$.

Протекторы, удовлетворяющие этому условию, сильно поляризующиеся протекторы, часто применяются на практике. Условие $H\ll 1$ налагает определенные ограничения на размеры и свойства (величину $\frac{\partial i_0}{\partial \varphi_k}$) протектора. Если они выполнены, то граничное условие на поверхности протектора S_1 имеет вид

$$-\varkappa\left(\frac{\partial \varphi_a}{\partial y}\right)_{\substack{y=0,\\ |x|\leqslant L}} = \text{const} = i_0 \quad (\text{на } S_1). \tag{49,27}$$

На поверхности защищаемого металла отклонение потенциала от стационарного значения можно считать малым, если скорость процессов на его поверхности лимитируется электрохимическими реакциями. Поэтому для химического перенапряжения можно воспользоваться линейным законом (49,5) и при соответствующем выборе начала отсчета потенциала написать граничное условие на поверхности S_2 защищаемого металла в виде

$$\varkappa\left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial n}\right)_{\substack{y=0,\\ |x|>L}} = H\varphi_k \qquad (\text{на } S_2). \tag{49,28}$$

При этом постоянную H можно считать большой величиной (стремление H к бесконечности означает отсутствие отклонения потенциала от стационарного значения).

---

[1]) Излагаемая ниже теория основана на работе Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджева и автора [60].

Потенциал на бесконечности должен убывать и стремиться к нулю. Краевая задача с граничными условиями (49,27) и (49,28) решалась методом последовательных приближений. Решение задачи можно представить в виде ряда по степеням малой величины $1/H$:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{H}\varphi_1 + \frac{1}{H^2}\varphi_2 + \ldots$$

В нулевом приближении $H \to \infty$, граничное условие (49,28) сводится к

$$\varphi = 0 \qquad (\text{на } S_2). \tag{49,29}$$

В этом случае задача по существу совпадает с рассмотренной выше задачей о локальном включении, но отличается иной геометрией.

Решение краевой задачи при граничных условиях (49,27) и (49,29) может быть получено с помощью обычных методов теории функций комплексного переменного.

Не останавливаясь на деталях решения, что потребовало бы слишком много места, приведем лишь результат. Потенциал поля в нулевом приближении имеет вид

$$\varphi_0(x, y) = \frac{\pi i_0}{\varkappa} Re\left[\sqrt{L^2 - (x+iy)^2} - y\right], \tag{49,30}$$

где Re — реальная часть. Формула (49,30) была впервые выведена Вагнером [8].

В следующем приближении учитываются эффекты порядка $\frac{1}{H}$.

Разлагая формально в ряд по степеням $\frac{1}{H}$ граничные условия, можно найти выражение для поправки к потенциалу в первом приближении $\varphi_1(x, y)$.

Для практики основной интерес представляют распределение потенциала по поверхности защищаемого металла и, в особенности, асимптотическое поведение потенциала на поверхности S_2 на большем расстоянии от протектора. Значение потенциала определяет скорость его растворения.

Пользуясь обычными приемами теории функций, можно показать, что потенциал на поверхности в первом приближении выражается соотношением

$$\varphi_1(x) = \frac{L}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi_0(\xi)\, d\xi}{(\xi - x)^2}, \qquad |x| > L.$$

Подставляя значение $\varphi_0(\xi, y = 0)$, после некоторых преобразований получаем для $\varphi_1(x)$:

$$\varphi_1(x) = \frac{\pi i_0 L}{H\varkappa}\left[\frac{|x|}{\sqrt{x^2 - L^2}} - 1\right]. \tag{49,31}$$

Асимптотическое поведение потенциала при $x \gg L$ выражается формулой

$$\varphi_1(x) \sim \frac{\pi i_0 L}{2\pi\varkappa}\left(\frac{L}{x}\right)^2. \qquad (49,32)$$

Закон изменения потенциала $\varphi_1(x)$ расстоянием оказывается несправедливым при $x \approx L$, где он неограниченно возрастает. Это обстоятельство имеет простой смысл: при $x \approx L$ химическое сопротивление оказывается больше омического и химическое перенапряжение уже нельзя считать малым.

В этой области безразмерный параметр $H(x) = \frac{x}{\varkappa}\frac{\partial i_0}{\partial \varphi} \ll 1$, и потенциал нельзя более считать близким к постоянному. Наоборот, в этой области, как и на протекторе, близка к постоянному значению плотность тока.

Расчет показывает, однако, что это обстоятельство не влияет на асимптотическое выражение для потенциала.

Перейдем теперь к обсуждению второго из указанных выше случаев, когда существенную роль в механизме электрохимической защиты играет диффузия кислорода.

Не вдаваясь в разбор электрохимического механизма, который подробно разбирается в специальной литературе, укажем лишь, что если в электролите имеются вещества, способные к электрохимическому восстановлению на поверхности металла, в частности кислород, то переход атомов металла в раствор может компенсироваться реакцией восстановления этих веществ. Например, вместо разряда ионов водорода в процессе растворения идет реакция восстановления кислорода.

В этом случае механизм действия электрохимической защиты изменяется. На протекторе (аноде) по-прежнему идет растворение металла. На защищаемом металле (катоде) потенциал сдвигается так, что реакция ионизации частиц защищаемого металла замедляется. Подходящие к поверхности катода молекулы кислорода восстанавливаются в ионы OH^-, переносящие ток в растворе вблизи электрода.

Таким образом, стационарное протекание тока в ячейке протектор — защищаемый металл требует для своего поддержания диффузии нейтральных молекул кислорода к поверхности последнего.

Распределение потенциала в растворе по-прежнему определяется уравнением Лапласа (49,1), но система граничных условий изменяется.

На поверхности протектора (анода) по-прежнему можно принимать в качестве граничного условия постоянство плотности тока.

На поверхности защищаемого металла число возникающих на 1 $см^2$ в 1 $сек$ ионов равно, очевидно,

$$i_1 = \varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = F\varkappa Q,$$

где Q — число восстанавливающихся молекул и α — числовой коэффициент, представляющий число ионов, образовавшихся при восстановлении одной молекулы восстанавливающегося вещества.

Для реакции

$$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$

коэффициент $\alpha = 4$.

Скорость реакции восстановления кислорода дается формулой (см. цитированную монографию А. Н. Фрумкина и др.)

$$Q = \text{const}\, c_1 e^{-\frac{F\varphi}{2RT}}$$

и имеет первый порядок по концентрации вблизи поверхности металла c_1.

При этом имеет место условие баланса подходящих и реагирующих частиц

$$j_1 = D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right)_{y=0} = Q.$$

Растворимость кислорода в растворах электролитов сравнительно невелика. Поэтому суммарная скорость реакции восстановления кислорода, определяющая в свою очередь распределение потенциала в ячейке, определяется обычно скоростью процесса его конвективной диффузии к поверхности металла.

Мы видели, однако, что только на поверхности диска, являющейся поверхностью равнодоступной в диффузионном отношении, плотность диффузионного потока постоянна по всей поверхности, и диффузионная задача решается достаточно простым образом. При изучении механизма сложных процессов, происходящих в устройствах электрохимической защиты, можно надеяться на получение результатов, количественно сопоставимых с расчетными, только в случае сравнительно простых систем.

До настоящего времени все эксперименты, в которых изучалось действие электрохимической защиты в присутствии окислителя, проводились в неопределенных условиях размешивания, исключавших возможность вычисления диффузионного потока и построения количественной теории процесса. Представляется целесообразным проводить изучение процесса на вращающемся диске. Ниже кратко излагается теория электрохимической защиты для этого случая. Предположим, что в центре вращающегося диска помещается протектор достаточно малых размеров ($H \ll 1$).

На поверхности протектора, при $H \ll 1$, имеет место граничное условие

$$-\varkappa\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right) = i = \text{const} \qquad (\text{при } y = 0,\ r \leqslant R_0).$$

Защищаемый металл представляет внешнюю кольцевую поверхность. При этом для плотности потока кислорода на поверхность можно воспользоваться формулой (12,8)

$$j_1 = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{Dc_0}{\delta + \frac{D}{k}}.$$

Обозначим через $j_{\text{диффф}}$ величину предельного диффузионного потока

$$j_{\text{диффф}} = \frac{Dc_0}{\delta},$$

тогда

$$j_1 = \frac{j_{\text{диффф}}}{\left(1 + \frac{j_{\text{диффф}}}{c_0 k(\varphi)}\right)}.$$

Поэтому на поверхности защищаемого металла имеет место граничное условие для потенциала

$$\varkappa\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{y=0} = \alpha F j_1 = \frac{\alpha F D c_0}{\delta + D/k(\varphi)}. \qquad (49,33)$$

Граничное условие (49,33) является достаточно сложным. Однако нетрудно видеть, что оно допускает существенное упрощение.

Именно, в области, близкой к протектору, скорость реакции восстановления велика по сравнению со скоростью поставки кислорода, т. е.

$$k \gg \frac{D}{\delta}.$$

Поэтому здесь можно переписать (49,33) в виде

$$\varkappa\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) \cong \frac{\alpha F D c_0}{\delta} = i_1 = \text{const} \qquad (\text{при } y = 0,\ R_0 < r \leqslant R_1).$$

Вдали от протектора, при $r \gg R_1$, скорость реакции восстановления падает и сдвиг потенциала защищаемого металла по сравнению с его стационарным значением становится малым.

Мы можем здесь написать, следовательно, $j_{\text{диффф}} \ll c_0 k(\varphi)$ и $c_1 \simeq c_0$. Поэтому граничное условие принимает вид

$$\varkappa\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_{y=0} = \alpha F c_1 k(\varphi). \qquad (49,34)$$

Поскольку химическое перенапряжение мало, скорость электрохимического процесса можно написать в виде

$$Q = c_1 \gamma \varphi, \qquad (49,35)$$

и при этом мы ограничимся случаем достаточно больших γ, так что (49,34) можно написать окончательно в виде

$$\varphi = 0 \qquad (\text{при } y = 0,\ r > R_1). \qquad (49,36)$$

Последнее означает, что при $r > R_0$ потенциал защищаемого металла можно считать имеющим стационарное значение, которое удобно выбрать за нуль потенциала. Величина R_0 определится из условия $\gamma\varphi(R_1) \approx \frac{D}{\delta}$. Поле на бесконечности должно, очевидно, отсутствовать. Для решения сформулированной краевой задачи можно прибегнуть к следующему приему: выберем эллиптические координаты, при этом внутренность круга R_1 включает в себя как катод, так и часть анода. Внутри круга $r < R_1$ величина $\frac{\partial\varphi}{\partial n}$ выражается ступенчатой функцией

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_{y=0} = \Phi(r) = \begin{cases} \frac{i_0}{\varkappa}, & r < R_0, \\ \frac{i_1}{\varkappa}, & R_0 \leqslant r \leqslant R_1. \end{cases} \tag{49,37}$$

В эллиптических координатах решение краевой задачи, убывающее на бесконечности и удовлетворяющее граничному условию (49,36) во внешней области ($r > R_1$), имеет вид ряда (49,23) с нечетными значениями индекса n.

На поверхности ($y = 0$, $r \leqslant R_1$) производная по нормали имеет вид

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right) = \frac{1}{R_1\eta} \sum A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta)\, lQ_{2k}(0). \tag{49,38}$$

Коэффициенты последнего ряда должны быть подобраны так, чтобы было удовлетворено условие (49,37).

Коэффициенты ряда могут быть найдены благодаря ортогональности полиномов Лежандра $P_{2k+1}(\eta)$.

Более подробно соответствующие соотношения приведены в [60].

§ 50. Прохождение тока через размешиваемый электролит

Обратимся теперь к рассмотреннию примера, часто встречающегося на практике, когда ток, идущий через электрохимическую ячейку, близок к предельному току. В этом случае величина тока, проходящего через ячейку, определяется скоростью доставки ионов к поверхности электрода [9].

Выше (§ 45) был приведен подробный расчет вольтамперной характеристики разряда при условии полной неподвижности раствора. Величина предельного тока, текущего через ячейку, оказывается обратно пропорциональной расстоянию между электродами и фактически весьма малой. Для увеличения предельного тока, могущего протекать через ячейку, необходимо улучшить условия переноса ионов к поверхности электродов. На практике это осуществляется обычно при помощи более или менее энергичного механического размешивания электролита.

Особенностью процесса переноса ионов в движущемся растворе, отличающем его от процесса переноса нейтральных растворенных частиц, является то, что на движение ионов влияет электрическое поле в растворе. Перенос ионов в растворе осуществляется конвекцией, диффузией ионов к электроду и миграцией ионов в электрическом поле.

Составим уравнение переноса ионов в растворе. Пусть в растворе имеется ион с зарядностью z_i и коэффициентом диффузии D_i, концентрация которого равна c_i. Если $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, имеющегося в растворе, то со стороны этого электрического поля на ион действует сила $z_i e\mathbf{E}$. Под действием этой силы ион приходит в движение в среде. Скорость движения иона связана с действующей на него силой обычным соотношением для движения частиц в вязкой среде

$$\mathbf{u} = \gamma_i z_i e \mathbf{E},$$

где γ_i — подвижность иона. Последняя может быть выражена через коэффициент диффузии с помощью известного соотношения Эйнштейна

$$\gamma_i = \frac{D_i F}{RT}.$$

Движение ионов под действием электрического поля получило название миграции. Поток мигрирующих ионов i-го сорта может быть написан в виде

$$(\mathbf{j}_i)_{\text{мигр}} = \frac{D_i z_i e \mathbf{E} c_i}{kT} = \frac{D_i z_i F \mathbf{E} c_i}{RT}. \qquad (50,1)$$

Полный поток частиц i-го сорта в движущейся среде при наличии диффузии и миграции равен

$$\mathbf{j}_i = c_i \mathbf{v} - D_i \operatorname{grad} c_i + \frac{D_i z_i \mathbf{E} F}{RT} c_i. \qquad (50,2)$$

Вводя вектор $\mathbf{j}$ в уравнение (8,3), выражающее закон сохранения вещества, и используя формулу для подвижности, получаем:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\mathbf{v} \operatorname{grad}) c_i = D_i \Delta c_i + \frac{D_i z_i F}{RT} \operatorname{div}(c_i \mathbf{E}). \qquad (50,3)$$

В выражении (50,3) значения индекса i соответственно отвечают всем сортам ионов.

Значение скорости жидкости $\mathbf{v}$ считается заданным. При выводе уравнения (50,3) мы считали, что коэффициенты диффузии не зависят от концентрации и, следовательно, не изменяются от точки к точке. Мы полагали также, что раствор является изотермическим и не учитывали возможности термодиффузионного переноса ионов.

Величина напряженности поля $\mathbf{E}$ в растворе зависит, как мы видели в § 46, от распределения концентраций в растворе. Поэтому система уравнений (50,3) является неполной. Ее нужно дополнить еще одним уравнением, устанавливающим связь между концентрациями растворенных веществ.

Так как полный заряд, находящийся в объеме раствора, не превышает суммарного заряда в двойном слое (он может быть и меньше, если двойные слои образовались на разноименно заряженных поверхностях), то плотность заряда, находящегося в объеме раствора, весьма мала. В связи с этим можно считать, что в объеме раствор является электронейтральным, т. е.

$$\sum z_i c_i = 0. \tag{50,4}$$

Возникающая при этом допущении погрешность была оценена выше (§ 46).

Решение системы уравнений (50,3) и (50,4) в общем виде представляет серьезные трудности. В дальнейшем мы ограничимся двумя основными случаями:

1) раствор бинарного электролита, содержащий ионы только двух сортов;

2) раствор, содержащий, помимо ионов, разряжающихся или образующихся на электродах, значительную добавку так называемого постороннего, или индифферентного, электролита, ионы которого не участвуют в электрохимических реакциях, происходящих на электродах.

§ 51. Ток в бинарном электролите

Рассмотрим случай прохождения тока через бинарный электролит. Систему уравнений (50,3) можем написать в виде

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \mathbf{v}\,\mathrm{grad}\, c_1 = D_1 \Delta c_1 + \frac{z_1 F D_1}{RT}\,\mathrm{div}\,(c_1 \mathbf{E}), \tag{51,1}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + \mathbf{v}\,\mathrm{grad}\, c_2 = D_2 \Delta c_2 - \frac{z_2 F D_2}{RT}\,\mathrm{div}\,(c_2 \mathbf{E}), \tag{51,2}$$

$$z_1 c_1 - z_2 c_2 = 0. \tag{51,3}$$

Знаки в уравнениях (51,2) (51,3) выбраны так, чтобы F означало абсолютную величину заряда.

Введем вместо концентраций c_1 и c_2 молярную концентрацию, связанную с концентрациями c_1 и c_2 соотношениями

$$c = \frac{c_1}{z_2} = \frac{c_2}{z_1}. \tag{51,4}$$

Выражая c_1 и c_2 в формулах (51,1) и (51,2) через молярную концентрацию, находим:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\,\mathrm{grad}\, c = D_1 \Delta c + \frac{z_1 F D_1}{RT}\,\mathrm{div}\,(c \mathbf{E}), \tag{51,5}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\,\mathrm{grad}\, c = D_2 \Delta c - \frac{z_2 F D_2}{RT}\,\mathrm{div}\,(c \mathbf{E}). \tag{51,6}$$

Вычитая нижнее уравнение из верхнего, получаем:

$$F(z_1D_1 + z_2D_2)\operatorname{div}(c\mathbf{E}) = -RT(D_1 - D_2)\Delta c. \qquad (51,7)$$

Подставляя значения div ($c\mathbf{E}$) в уравнения (51,5) и (51,6), находим следующее выражение для функции c:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\operatorname{grad} c = D_{эфф}\Delta c, \qquad (51,8)$$

или, в случае стационарной задачи,

$$\mathbf{v}\operatorname{grad} c = D_{эфф}\Delta c, \qquad (51,9)$$

где через $D_{эфф}$ обозначена величина

$$D_{эфф} = \frac{D_1D_2(z_1 + z_2)}{z_1D_1 + z_2D_2}, \qquad (51,10)$$

называемая коэффициентом диффузии соли или эффективным коэффициентом диффузии бинарного электролита.

Уравнение (51,8) определяет зависимость молярной концентрации от координат и времени.

Распределение молярной концентрации не зависит непосредственно от электрического поля и определяется чисто диффузионным уравнением, в которое, однако, входит не истинный, а эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$. Впрочем, нужно иметь в виду, что хотя влияние электрического поля явно и не учитывается уравнением (51,8) для распределения концентрации, все же его величина может входить в граничные условия, определяющие наряду с указанным уравнением фактическое распределение концентрации. Этот результат представляет обобщение совершенно аналогичного вывода, сделанного Эйкеном для случая движения ионов в неподвижной среде [2].

Зная из решения уравнения (51,8) молярную концентрацию как функцию координат и времени, исходя из уравнения (51,7), можно определить распределение потенциала в растворе.

Интегрируя выражение (51,7), находим:

$$\frac{F(z_1D_1 + z_2D_2)}{RT}c\,\mathbf{E} + (D_1 - D_2)\operatorname{grad} c = \mathbf{P}, \qquad (51,11)$$

где $\mathbf{P}$ — некоторый вектор, удовлетворяющий условию

$$\operatorname{div}\mathbf{P} = 0.$$

Для выяснения физического смысла вектора $\mathbf{P}$ напишем выражение для вектора плотности тока, переносимого диффузией, конвекцией и миграцией ионов в движущейся среде.

Он равен, очевидно, сумме векторов плотности тока, переносимого каждым из сортов ионов,

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2. \qquad (51,12)$$

где

$$\mathbf{i}_1 = D_1 F z_1 \operatorname{grad} c_1 + \frac{D_1 F^2 z_1^2}{RT} c_1 \mathbf{E} + F z_1 c_1 \mathbf{v}, \qquad (51,13)$$

$$\mathbf{i}_2 = -D_2 F z_2 \operatorname{grad} c_2 + \frac{D_2 F^2 z_2^2}{RT} c_2 \mathbf{E} - F z_2 c_2 \mathbf{v}. \qquad (51,14)$$

Выражая концентрации через молярную концентрацию, находим:

$$\mathbf{i} = D_1 F z_1 z_2 \left(\operatorname{grad} c + \frac{F z_1}{RT} c \mathbf{E}\right) - D_2 F z_1 z_2 \left(\operatorname{grad} c - \frac{F z_2}{RT} c \mathbf{E}\right) =$$

$$= (D_1 - D_2) F z_1 z_2 \operatorname{grad} c + \frac{F^2 z_1 z_2}{RT} (z_1 D_1 + z_2 D_2) c \mathbf{E}.$$

При этом члены $F z_1 c_1 \mathbf{v}$ и $F z_2 c_2 \mathbf{v}$ в уравнениях (51,13) и (51,14), представляющие конвективную часть полного тока, переносимого ионами каждого сорта, взаимно сокращаются. Это непосредственно вытекает из факта электронейтральности раствора, так как движущаяся жидкость переносит равное количество ионов разного знака, а следовательно, конвективная слагающая в полном токе отсутствует. Вектор полного тока в движущейся среде имеет такой же вид, как и в среде неподвижной. Роль конвекции состоит лишь в том, что она определяет распределение концентрации.

Легко видеть, что между $\mathbf{P}$ и $\mathbf{i}$ существует простая связь

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{i}}{F z_1 z_2}. \qquad (51,15)$$

Таким образом, выражение (51,11) с точностью до множителя пропорциональности представляет вектор плотности тока. Уравнение (51,11) может быть представлено в виде

$$\frac{\mathbf{i}}{F z_1 z_2} = (D_1 - D_2) \operatorname{grad} c + \frac{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)}{RT} c \mathbf{E}. \qquad (51,16)$$

Из последнего можно найти распределение поля в растворе

$$\mathbf{E} = \frac{RT}{F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2) z_1 z_2} \frac{\mathbf{i}}{c} - \frac{(D_1 - D_2) RT}{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)} \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \qquad (51,17)$$

Интегрируя уравнение (51,17), найдем распределение потенциала в растворе

$$\varphi = \frac{RT (D_1 - D_2)}{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)} \int \frac{\operatorname{grad} c}{c} d\mathbf{l} -$$

$$- \frac{RT}{F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2) z_1 z_2} \int \frac{\mathbf{i}\, d\mathbf{l}}{c} + \varphi_0, \qquad (51,18)$$

где φ_0 — постоянная.

При интегрировании уравнений для распределения концентрации и потенциала в растворе мы пренебрегали зависимостью коэффициентов диффузии от концентрации. Однако для обычно встречающихся практических задач эта погрешность несущественна.

Формулы (51,8) и (51,18) показывают, что решение задачи о прохождении тока через раствор должно проводиться в два этапа. Сперва из общего решения уравнения конвективной диффузии находится распределение концентрации в растворе. В дальнейшем интегрирование уравнения (51,18) с известной функцией c приводит к определенному распределению потенциала.

Для полного решения поставленной задачи, помимо уравнений для распределения концентрации, необходимо задание системы граничных и начальных условий. К формулировке этих условий мы и перейдем.

Если процесс электролиза имеет нестационарный характер, то обычно в начальный момент времени задается распределение концентрации c и потенциала в электролитической ячейке:

$$c = c^0 \qquad \text{при} \qquad t = 0,$$

$$\varphi = \varphi^{(0)} \qquad \text{при} \qquad t = 0.$$

При стационарном процессе электролиза должны задаваться только граничные условия.

В случае бинарного электролита граничными условиями могут служить следующие условия.

1) Вдали от электрода, у которого происходит рассматриваемая реакция, задается концентрация раствора

$$c = c_0. \tag{51,19}$$

2) На данном электроде может разряжаться только один из ионов, например катион на катоде. Ток, переносимый ионом, не разряжающимся на электроде и не принимающим участия в электрохимической реакции, должен обращаться в нуль на поверхности электрода.

Пусть, например, на поверхности электрода не разряжаются ионы второго сорта. Тогда поток частиц второго сорта через эту поверхность обращается в нуль. В общем случае нестационарного процесса электролиза для получения граничного условия рассмотрим баланс ионов в бесконечно малом параллелепипеде объемом δV, высотой δh и площадью 1 $см^2$, построенном на поверхности S. Закон сохранения числа частиц гласит:

$$(j_{2n})_S - (j_{2n})_{S+\delta h} = -\int \frac{\partial c_2}{\partial t}\, dV \approx -\frac{\partial c_2}{\partial t}\,\delta V = -\frac{\partial c_2}{\partial t}\,\delta h,$$

где $(j_{2n})_S$ — нормальная слагающая потока частиц второго сорта на самой поверхности электрода, равная нулю по условию, и $(j_{2n})_{S+\delta h}$ — слагающая потока этих частиц через поверхность, отстоящую на δh от электрода. Устремляя δh к нулю, находим с точностью до

бесконечно малых второго порядка

$$i_{2n} = zFj_{2n} = 0 \qquad \text{на поверхности } S.$$

Поскольку на поверхности твердого электрода нормальная слагающая жидкости v_n обращается в нуль, окончательно граничное условие для i_{2n} записывается в виде

$$i_{2n} = -D_2 z_2 F \frac{\partial c_2}{\partial n} + \frac{D_2 F^2 z_2^2 c_2 E_n}{RT} = 0. \qquad (51,20)$$

3) Недостающее для полной формулировки задачи граничное условие существенно зависит от характера проведения процесса электролиза.

Обычно задается разность потенциалов V, приложенная между электродами в ячейке. В этом случае граничным условием на поверхности электрода является задание потенциала на его поверхности. Выразим этот потенциал через приложенное напряжение V. Если $\Delta\varphi$ — изменение потенциала в растворе, вычисляемое по формуле (51,18), то

$$V = \Delta\varphi + \eta_{\text{конц}},$$

где $\eta_{\text{конц}}$ — концентрационное перенапряжение. Если в результате электролиза вблизи электрода устанавливается некоторая концентрация $c_1^{(1)}$ токопроводящих ионов, разряжающихся на электроде, меньшая, чем их концентрация вдали от электрода, то в растворе возникает концентрационная э. д. с., направленная от мест с меньшей к местам с большей концентрацией и равная

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{Fz_1} \ln \frac{c_1^{(1)}}{c_0^{(1)}} = \frac{RT}{Fz_1} \ln \frac{c_1}{c_0}, \qquad (51,21)$$

где c_1 — значение молярной концентрации на поверхности электрода. Если обозначить через φ_0 потенциал того электрода, на котором нет концентрационной поляризации, то потенциал поляризующегося электрода можно считать равным V и связанным с φ и подлежащей определению концентрацией c_1 у этого электрода соотношением

$$V = \varphi + \varphi_0 - \eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2) z_1 z_2} \int \frac{i\,dl}{c} -$$

$$- \frac{RT (D_1 - D_2)}{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)} \int \frac{\operatorname{grad} c}{c}\, dl + \frac{RT}{Fz_1} \ln \frac{c_1}{c_0}. \qquad (51,22)$$

Первые два члена в (51,22) представляют омическое падение потенциала в растворе, как в той области его, где концентрацию можно считать постоянной, так и в области существенного изменения концентрации. Последний член в (51,22) выражает концентрационное перенапряжение у электрода.

В некоторых случаях через электролитическую ячейку пропускается заданный ток. Это достигается включением в цепь весьма

большого омического сопротивления или соответствующей электронной схемы. Тогда граничное условие на поверхности рассматриваемого электрода имеет вид

$$I = i_1 S = z_1 z_2 F S \left[D_1 \frac{\partial c}{\partial n} + \frac{F z_1 D_1 c E_n}{RT} \right]_S .$$

Исключая из (51,23) и (51,20) значение поля E_n на поверхности электрода, находим:

$$\left[\frac{\partial c}{\partial n} \right]_S = \frac{I}{a}, \tag{51,23}$$

где

$$a = - z_1 z_2 F S \left(1 + \frac{z_1 D_1}{z_2 D_2} \right) D_{\text{эфф}} .$$

Следует указать, что точное интегрирование уравнения нестационарной конвективной диффузии с приведенными граничными условиями весьма затруднительно. Точно так же большие трудности возникают и в более простом случае стационарного процесса, если поверхность электрода не является равнодоступной в диффузионном отношении. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся случаем стационарного электролиза, происходящего на электроде с равнодоступной поверхностью.

В заключение заметим, что если полный ток в системе отсутствует, то в бинарном электролите неравномерное распределение концентрации приводит к появлению так называемого диффузионного поля, напряженность которого дается формулой (51,17) при $i = 0$:

$$\mathbf{E} = \frac{(D_2 - D_1) RT}{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)} \frac{\operatorname{grad} c}{c} . \tag{51,24}$$

Интегрирование последней формулы приводит к известному выражению для диффузионного потенциала (формула Нернста)

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{(D_2 - D_1) RT}{(z_1 D_1 + z_2 D_2) F} \ln c. \tag{51,25}$$

Следует, однако, подчеркнуть, что формула для напряженности поля имеет общий характер и не зависит от того, каким образом создается неравномерное распределение концентрации. Если, в частности, оно создается конвективным переносом ионов, то в растворе возникает поле, которое можно назвать конвективно-диффузионным.

Напряженность конвективно-диффузионного поля по порядку величины может быть написана в виде

$$E \sim \frac{(D_2 - D_1) RT}{F (z_1 D_1 + z_2 D_2)} \left| \frac{\Delta c}{\delta} \right| \cdot \frac{1}{\bar{c}}, \tag{51,26}$$

где Δc — перепад концентрации на расстоянии порядка толщины диффузионного пограничного слоя δ и $\bar{c}$ — средняя концентрация [1]).

[1]) Примечание при корректуре. Эффекты, связанные с конвективно-диффузионным полем при движении капель в воздухе и пузырьков в растворе, были независимо от нас рассмотрены Б. В. Дерягиным и С. С. Духиным [69].

§ 52. Теория дискового электрода в бинарном электролите

Как мы видели в § 11, поверхность диска, вращающегося вокруг оси, проходящей через его центр, представляет поверхность, равнодоступную в диффузионном отношении. Это позволяет существенно упростить общие формулы предыдущего параграфа и получить конечные соотношения в замкнутом виде.

Предположим, что один из электродов (например, катод) представляет собой вращающийся диск. Явления у анода мы можем не рассматривать и будем считать анод плоскостью $y = l$.

В соответствии с выводами предыдущего параграфа распределение концентраций ионов c_1 и c_2 и молярной концентрации раствора c определяется обычным диффузионным уравнением.

Решение диффузионного уравнения для стационарного распределения концентрации было получено в § 11. Там было показано, что концентрация зависит только от расстояния до поверхности диска y, но не от координат r и φ. В силу этого будем предполагать, что и распределение потенциала зависит только от расстояния до диска. Таким образом, предстоит найти решение уравнений (51,18) и (51,9), в которых концентрация и потенциал зависят только от y,

$$c = c(y) \quad \text{и} \quad \varphi = \varphi(y). \tag{52,1}$$

Система граничных условий задачи будет иметь следующий вид:

1) на аноде, при $y = l$, молярная концентрация

$$c = c_0 \tag{52,2}$$

и потенциал

$$\varphi = \varphi_a = 0. \tag{52,3}$$

2) На поверхность дискового электрода (катода) разряжаются ионы первого сорта, ионы второго сорта не разряжаются, и ток, переносимый ими, обращается в нуль.

Это дает при $y = 0$

$$i_2 = 0 = -D_2 F z_2 \frac{\partial c_2}{\partial y} + \frac{D_2 F^2 z_2^2}{RT} c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y}. \tag{52,4}$$

Потенциал на катоде (диске) равен приложенной разности потенциалов V.

Согласно общей схеме, указанной в предыдущем параграфе, прежде всего, нужно найти распределение молярной концентрации c, определяемой уравнением конвективной диффузии (51,9). Решение его для вращающегося диска было найдено нами в § 11.

Общее решение уравнения (51,9) имеет вид выражения (11,26). Изменив значение константы, его удобнее написать в виде

$$c = a_1 \left[\int_l^y \exp\left\{ \frac{1}{D} \int_0^{t'} v_y(t)\, dt \right\} dt' \right] + a_2. \tag{52,5}$$

Граничное условие (52,2) дает:

$$a_2 = c_0. \tag{52,6}$$

Потенциал φ в произвольной точке раствора имеет вид

$$\varphi = -\frac{RT}{F^2(z_1D_1+z_2D_2)}\frac{l}{z_1z_2}\cdot\int_l^y \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt' + a_2} + \\ + \frac{(D_1-D_2)RT}{F(z_1D_1+z_2D_2)}\int\frac{\operatorname{grad} c}{c}\,dl. \tag{52,7}$$

Подстановка значений (52,5) и (52,7) в граничное условие (52,4) позволяет определить a_1. Именно, после весьма простых операций находим:

$$a_1 = \frac{l}{z_1FD_1(z_1+z_2)}. \tag{52,8}$$

Таким образом, получаем:

$$c = \frac{l}{(z_1+z_2)z_1FD_1}\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'} v_y\,dt\right\}dt' + c_0, \tag{52,9}$$

$$\varphi = \frac{RT(D_1-D_2)}{F(z_1D_1+z_2D_2)}\ln\frac{c}{c_0} - \\ - \frac{RTl}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)}\int_l^y \frac{dt'}{\frac{l}{(z_1+z_2)z_1FD_1}\int_l^{t'}\exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_\eta}{D}\,dt\right\}dt' + c_0}. \tag{52,10}$$

Согласно формуле (51,22) приложенное напряжение определится из выражения

$$V = \frac{RTi}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)}\int_l^y \frac{dt'}{\frac{l}{(z_1+z_2)z_1FD_1}\int_l^{t'}\exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^{t'}v_y dt\right\}dt' + c_0} - \\ - \frac{RT(D_1-D_2)}{F(z_1D_1+z_2D_2)}\ln\frac{c_1}{c_0} + \frac{RT}{Fz_1}\ln\frac{c_1}{c_0}, \tag{52,11}$$

где c_1 — значение молярной концентрации на поверхности катода.

Вычислим интеграл, входящий в выражение (52,11),

$$I=\int_l^0 \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}. \qquad (52,12)$$

Значение v_y дается формулами (11,17) и (11,18). v_y быстро возрастает с расстоянием до поверхности диска. Поэтому внутренний интеграл быстро сходится. Отсюда

$$I=\int_l^{\delta} \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}+$$

$$+\int_{\delta}^0 \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}=I_1+I_2,$$

где δ — толщина диффузионного пограничного слоя, определяемая формулой (11,31). В первом интеграле интегрирование проводится в области $y>\delta$, в которой концентрация постоянна и равна c_0. Здесь интеграл, стоящий в знаменателе, практически равен нулю, так что

$$I_1=\int_l^{\delta} \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}\approx -\frac{l-\delta}{c_0}\approx -\frac{l}{c_0}.$$

Поскольку значение верхнего предела в интеграле, стоящем в знаменателе в I_2, заведомо меньше δ, можно приближенно написать I_2 как

$$I_2=\int_{\delta}^{y} \frac{dy}{a_1\int_l^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}\approx$$

$$\approx\int_{\delta}^0 \frac{dy}{a_1\int_{\infty}^y \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y}{D}\,dt\right\}dt'+c_0}.$$

Интеграл, находящийся в знаменателе этого выражения, был вычислен в § 11. Он равен $-\delta$, так что

$$I_2 \approx \int_0^0 \frac{dy}{c_0 - a_1\delta} = -\frac{\delta}{c_0 - a_1\delta}.$$

Поэтому окончательно

$$I = -\frac{l}{c_0} - \frac{\delta}{c_0\left(1 - \frac{a_1\delta}{c_0}\right)}. \qquad (52,13)$$

Подставляя это значение I в выражение (52,11), находим:

$$V = -\frac{RT(D_1 - D_2)}{F(z_1D_1 + z_2D_2)} \ln\frac{c_1}{c_0} + \frac{RT}{Fz_1}\ln\frac{c_1}{c_0} -$$

$$- \frac{RTl}{z_1z_2F^2(z_1D_1 + z_2D_2)}\left[\frac{l}{c_0} + \frac{\delta}{c_0\left(1 - \frac{a_1\delta}{c_0}\right)}\right] = \frac{D_2(z_1+z_2)RT}{Fz_1(z_1D_1+z_2D_2)}\ln\frac{c_1}{c_0} -$$

$$- \frac{RTl}{z_1z_2F^2(z_1D_1 + z_2D_2)c_0}i - \frac{RT\delta l}{F^2z_1z_2(z_1D_1 + z_2D_2)c_0}\cdot\frac{1}{1 - \frac{a_1\delta}{c_0}}. \qquad (52,14)$$

Омическое сопротивление раствора на участке длиной l, имеющего постоянную концентрацию c_0, обозначим через w. Его величина определится выражением

$$w = \frac{RTl}{F^2(z_1D_1 + z_2D_2)z_1z_2c_0}.$$

Второй член правой части выражения (52,14), представляющий омическое падение потенциала $\Delta\varphi$, может быть записан как wi. Первый и последний члены правой части формулы (52,14) представляют сумму концентрационной поляризации и омического падения потенциала в растворе переменной концентрации.

Выразим последний из них в более удобном виде. Для этого заметим, что концентрация c_1 у поверхности электрода, при $y = 0$, согласно выражению (52,5) и вычислениям § 11 равна

$$c_1 \approx a_1\int_\infty^0 \exp\left\{\int_0^{t'}\frac{v_y(t)}{D}dt\right\}dt' + c_0 = c_0 - a_1\delta. \qquad (52,15)$$

Поэтому последнее слагаемое первой части формулы (52,14) можно переписать следующим образом:

$$\frac{RTi\delta}{F^2(z_1D_1 + z_2D_2)z_1z_2}\cdot\frac{1}{c_1}.$$

Таким образом, окончательная формула, определяющая приложенное напряжение V, будет иметь вид

$$V = \Delta\varphi_{ом} + \frac{D_2(z_1+z_2)RT}{Fz_1(z_1D_1+z_2D_2)}\ln\frac{c_1}{c_0} - \frac{RT\delta i}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)c_1}. \quad (52,16)$$

Эта формула дает общее решение задачи. Она определяет характер зависимости приложенного напряжения V от плотности тока, текущего через раствор i. Однако выражение (52,16) весьма громоздко и неудобно для использования, поскольку указанная зависимость представлена в неявном виде [согласно определению (52,15) величина c_1 зависит от i]. Поэтому целесообразно формулу (52,16) заменить более удобной в практическом отношении интерполяционной формулой. Для этого рассмотрим два предельных случая:

$$1)\ c_1 \approx c_0 \quad \text{и} \quad 2)\ c_1 \to 0.$$

В первом случае имеем приближенно:

$$\ln\frac{c_1}{c_0} = \ln\left(1 - \frac{a_1\delta}{c_0}\right) \approx -\frac{a_1\delta}{c_0}.$$

Далее, поскольку $c_1 \approx c_0$, имеем:

$$\frac{RT\delta i}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)c_1} \approx \frac{RT\delta i}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)c_0}.$$

В силу предыдущего приближенного равенства находим

$$\frac{RT\delta i}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)c_0} \approx -\frac{RTi}{F^2z_2z_1(z_1D_1+z_2D_2)a_1}\ln\frac{c_1}{c_0}.$$

Подставляя значение a_1 из (52,8), получаем окончательно:

$$\frac{RT\delta i}{F^2z_1z_2(z_1D_1+z_2D_2)c_1} \approx -\frac{RTD_1(z_1+z_2)}{Fz_2(z_1D_1+z_2D_2)}\ln\frac{c_1}{c_0}. \quad (52,17)$$

Подставляя значение (52,17) в формулу (52,16), находим, что приложенное напряжение

$$\begin{aligned} V &= \Delta\varphi_{ом} + \frac{RT}{F}\frac{z_1+z_2}{z_1z_2}\ln\frac{c_1}{c_0} = \\ &= \Delta\varphi_{ом} + \frac{RT}{F}\frac{z_1+z_2}{z_1z_2}\ln\left(1 - \frac{i\delta}{c_0z_1FD_1(z_1+z_2)}\right) = \\ &= \Delta\varphi_{ом} + \frac{RT}{F}\frac{z_1+z_2}{z_1z_2}\ln\left(1 - \frac{i}{i_{пр}}\right), \end{aligned} \quad (52,18)$$

где через $i_{пр}$ обозначена величина

$$i_{пр} = \frac{D_1z_1(z_1+z_2)Fc_0}{\delta}. \quad (52,19)$$

Во втором случае, когда $c_1 \to 0$, формула (52,14) оказывается неприменимой, поскольку последний член в ней стремится к беско-

нечности. Величина тока, текущего через раствор, определяется условием

$$c_1 = 0; \quad V \to \infty. \tag{52,20}$$

Последнее условие с учетом выражения (52,15), характеризующего концентрацию c_1 у поверхности электрода при $y = 0$, можно написать в виде

$$i = \frac{D_1 z_1 (z_1 + z_2) F c_0}{\delta} = i_{\text{пр}}. \tag{52,21}$$

Поэтому формула

$$V = \Delta\varphi_{\text{ом}} + \frac{RT}{F} \cdot \frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right) \tag{52,22}$$

является интерполяционным выражением, охватывающим оба предельных случая.

В практических целях формулу (52,22) целесообразно переписать в виде

$$i = i_{\text{пр}}\left(1 - e^{\frac{F}{RT} \cdot \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} (V - \Delta\varphi_{\text{ом}})}\right). \tag{52,23}$$

Поскольку V по условию отрицательно, формула (52,23) отвечает кривой, изображенной на рис. 48.

При малых напряжениях V, когда экспоненту в выражении (52,23) можно разложить в ряд, текущий ток пропорционален приложенному напряжению

$$i \approx i_{\text{пр}} \frac{F z_1 z_2}{RT (z_1 + z_2)} (V - \Delta\varphi_{\text{ом}}). \tag{52,24}$$

Напротив, если приложенное напряжение существенно превышает величину

$$\frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2} \cdot \frac{RT}{F} = \frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2} 25 \cdot 10^{-3} в,$$

экспонента имеет весьма малое значение по сравнению с единицей. Ток, текущий на электрод, является током насыщения, не зависящим от приложенного напряжения V. Величина тока насыщения равна диффузионному току, отвечающему максимально возможному перепаду концентрации.

При пропускании через раствор тока, превышающего $i_{\text{пр}}$, произошло бы нарушение электронейтральности раствора, что сопровождалось бы появлением весьма большого сопротивления, в результате чего плотность тока должна была бы снизиться до $i_{\text{пр}}$. Ток насыщения $i_{\text{пр}}$ именуют обычно предельным током в растворе.

Резюмируя, можно сказать, что для нахождения вольтамперной характеристики или поляризационной кривой, дающей зависимость плотности тока от приложенного напряжения, нужно вычислить по общим правилам вычисления диффузионных потоков предельный ток в данных условиях размешивания $i_{\text{пр}}$. После этого для вычисления

поляризационной кривой можно использовать формулу (52,23). Величина $\Delta\varphi_{ом}$ находится по длине пути тока в растворе.

В заключение перепишем формулу (52,19) в явном виде, подставив в нее значение δ из выражения (11,31) и концентрацию токопроводящих ионов $c_1^{(0)}$ по формуле (51,4).

Очевидно, $i_{пр}$ выразится

$$i_{пр} = Fz_1D_1\left(1+\frac{z_1}{z_2}\right)\cdot\frac{c_1^{(0)}\sqrt{\omega}}{1{,}61D_{эфф}^{1/3}\nu^{1/6}}. \qquad (52{,}25)$$

§ 53. Ток в присутствии постороннего электролита

Весьма часто в электрохимической практике приходится иметь дело с раствором, в котором содержится значительное количество ионов, не участвующих в электрохимических реакциях на электродах. Совокупность этих ионов носит название постороннего электролита. Его роль состоит в том, что он существенно увеличивает электропроводность раствора и тем самым уменьшает омическое падение потенциала. Последнее сопровождается существенным ослаблением электрического поля в растворе. Отсюда очевидно, что прибавление постороннего электролита снижает роль миграции ионов. Нетрудно показать, что в случае добавки постороннего электролита конвективная диффузия ионов происходит так же, как и диффузия нейтральных атомов, если пренебрегать эффектами порядка c_1/c_3, где c_1 — концентрация ионов, реагирующих на электроде, и c_3 — концентрация постороннего электролита.

В неподвижной среде оценка роли миграции может быть произведена весьма просто. Напротив, соответствующие расчеты в движущейся среде существенно затруднены. Поскольку мы ограничиваемся лишь оценкой роли миграции, целесообразно ввести в эти вычисления эффективную толщину диффузионного слоя, в котором распределение концентрации можно считать не зависящим от размешивания раствора.

Пусть в неподвижном растворе распределены ионы трех сортов с концентрациями c_1, c_2 и c_3, причем $c_3 \approx c_2 \gg c_1$. Для простоты выкладок будем считать все ионы одновалентными. Ионы первого сорта выделяются на электроде и переносят электрический ток, плотность которого равна i. Тогда уравнение переноса будет иметь вид

$$i = D_1F\frac{\partial c_1}{\partial y} + \frac{D_1F^2}{RT}c_1\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad (53{,}1)$$

$$0 = D_2F\frac{\partial c_2}{\partial y} + \frac{D_2F^2}{RT}c_2\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad (53{,}2)$$

$$0 = D_3F\frac{\partial c_3}{\partial y} - \frac{D_3F^2}{RT}c_3\frac{\partial\varphi}{\partial y} \qquad (53{,}3)$$

и условие электронейтральности будет означать:

$$c_1 + c_2 - c_3 = 0. \tag{53,4}$$

Здесь φ означает потенциал в растворе.

Решением уравнений (53,2) и (53,3) служат выражения

$$c_2 = c_2^{(0)} e^{-\frac{F\varphi}{RT}} = c_2^{(0)} e^{-\psi}, \tag{53,5}$$

$$c_3 = c_3^{(0)} e^{\frac{F\varphi}{RT}} = c_3^{(0)} e^{\psi}, \tag{53,6}$$

где $\psi = \frac{F\varphi}{RT}$. Представив уравнение переноса (53,1) в виде

$$\frac{i}{D_1 F} = \left(\frac{\partial c_1}{\partial \psi} + c_1\right)\frac{\partial \psi}{\partial y},$$

интегрируем его, в результате чего получаем:

$$\frac{iy}{D_1 F} = \int \left(\frac{\partial c_1}{\partial \psi} + c_1\right) d\psi.$$

Из условия электронейтральности и формул (53,5), (53,6) находим:

$$c_1 + \frac{\partial c_1}{\partial \psi} = c_3 - c_2 + \frac{\partial c_3}{\partial \psi} - \frac{\partial c_2}{\partial \psi} = c_3^{(0)} 2e^{\psi}.$$

Поэтому

$$\frac{i}{D_1 F} y = 2c_3^{(0)} e^{\psi} + \text{const}.$$

Выбирая за нуль потенциал электрода (плоскость $y = 0$), имеем:

$$\frac{iy}{D_1 F} = 2c_3^{(0)}\left[e^{\psi} - 1\right],$$

откуда получаем:

$$\psi = \ln\left(1 + \frac{iy}{2D_1 c_3^{(0)} F}\right). \tag{53,7}$$

Таким образом, распределение концентрации ионов первого сорта может быть представлено в следующем виде:

$$c_1 = c_3 - c_2 = c_1^{(0)}\left(1 + \frac{i}{2D_1 F c_3^{(0)}} y\right) - \frac{c_2^{(0)}}{1 + \frac{iy}{2D_1 F c_3^{(0)}}}. \tag{53,8}$$

Отсюда диффузионный ток определится выражением

$$i_{\text{диф}} = FD_1 \frac{\partial c_1}{\partial y} = \frac{i}{2} + \frac{c_2^{(0)}}{\left(1 + \frac{iy}{2D_1 F c_3^{(0)}}\right)^2} \cdot \frac{i}{2} \cdot \frac{1}{c_3^{(0)}} =$$

$$= \frac{i}{2}\left(1 + \frac{c_2^{(0)}}{\left(1 + \frac{iy}{2D_1 F c_3^{(0)}}\right)^2} \cdot \frac{1}{c_3^{(0)}}\right). \tag{53,9}$$

Известно, что плотность тока $i \ll \frac{D_1 F c_1^{(0)}}{\delta}$. Поэтому отношение

$$\frac{iy}{D_1 F c_3^{(0)}} \approx \frac{c_1^{(0)} y}{c_3^{(0)} \delta} \ll 1.$$

Следовательно, плотность диффузионного тока

$$i_{\text{дифф}} \approx i.$$

Миграционный ток $i_{\text{мигр}}$ определяется выражением

$$i_{\text{мигр}} = \frac{D_1 F^2 c_1}{RT} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \approx \frac{i}{2} \frac{c_1^{(0)}}{c_3^{(0)}} \approx 0 \qquad (53,10)$$

с точностью до отношения $\frac{c_1^{(0)}}{c_3^{(0)}}$.

С точностью до указанного отношения можно пренебрегать миграционным током по сравнению с диффузионным и считать, что поток токопроводящих ионов в растворе в присутствии постороннего электролита равен диффузионному потоку незаряженных частиц.

В этом случае плотность тока

$$i = z_1 F j_{\text{пр}} = nF j_{\text{пр}}.$$

Например, при дисковом электроде

$$i = \frac{FnD_1 \sqrt{\omega} c_1^{(0)}}{1{,}61 \nu^{1/6} D_1^{1/3}} = \frac{D_1^{2/3} nF \sqrt{\omega} c_1^{(0)}}{1{,}61 \nu^{1/6}}. \qquad (53,11)$$

В случае обратимых реакций, скорость которых велика, общий вывод о существовании предельного тока сохраняется в силе для электродов произвольной формы. Величина предельного тока, текущего на единицу поверхности электрода, определяется формулами, полученными в главах II и III.

Форма вольтамперной характеристики при наличии постоянного электролита не отличается от найденной в § 52.

В случае необратимых реакций на поверхности электрода, когда химическое перенапряжение велико, поляризационные кривые на равнодоступной (диск) и неравнодоступной поверхностях существенно различны.

Сравнивая выражения (17,1) и (47,16) видим, что полученные в § 17 результаты могут быть непосредственно количественно перенесены на случай тока при наличии химического перенапряжения, связанного с выделением водорода. Качественно они имеют общий характер.

Именно, как мы видели в § 17, если поверхность реакции неравнодоступна в диффузионном отношении, на различных ее участках скорость превращения определяется различными закономерностями.

Вблизи от края поверхность электрода омывается необедненным раствором и значение плотности тока лимитируется химическим перенапряжением.

Вдали от края плотность тока лимитируется диффузионным процессом и ток достигает предельной величины. На разных участках электрода вольтамперная характеристика совершенно различна.

Очевидно, что опытная характеристика разряда (полный ток на электрод как функция разности потенциалов) будет иметь сложный вид. В частности, горизонтальное плато, выражающее предельный ток, в случае необратимых процессов будет иметь недостаточно резко выраженный характер.

Это обстоятельство до настоящего времени совершенно не учитывалось в электрохимической практике.

Вольтамперные характеристики необратимых реакций снимались в условиях размешивания раствора мешалками на электродах разнообразной формы.

На основании изложенного можно считать, что для изучения кинетики необратимых электрохимических процессов следует пользоваться вращающимся дисковым электродом.

§ 54. Диффузионный ток на поверхность дискового электрода и пластинки при наличии постороннего электролита

Прежде всего, приведем выражение для плотности тока на поверхности дискового электрода при обратимой реакции на его поверхности.

В растворе, содержащем добавку постороннего электролита и при условии поддержания постоянного потенциала на поверхности электрода, плотность тока дается непосредственно формулой (53,11).

Действительно, постоянству потенциала отвечает согласно (44,3) при обратимой реакции постоянство концентрации у поверхности электрода. Поэтому плотность тока равна в этом случае

$$i = i_{\text{пр}} nF\left(1 - e^{\frac{ne(V-\Delta\varphi_{\text{ом}})}{kT}}\right), \tag{54,1}$$

где предельная плотность потока

$$i_{\text{пр}} = \frac{D_1^{2/3}\sqrt{\omega}}{1{,}61\nu^{1/6}} c_1^{(0)}. \tag{54,2}$$

Здесь n означает зарядность ионов, выделяющихся на электроде.

В случае необратимой реакции плотность тока зависит от кинетики реакции и может быть найдена с помощью соотношений § 17.

Рассмотрим важный случай реакции разряда ионов водорода на амальгамированном электроде.

Согласно теории А. Н. Фрумкина [1], в растворе, содержащем добавку индифферентного электролита, разряд ионов водорода представляет замедленную реакцию первого порядка по концентрации ионов водорода.

Скорость реакции разряда ионов водорода на амальгамированном электроде выражается, согласно измерениям В. С. Багоцкого [1], соотношением

$$\varphi = -1{,}460 - \psi_1 + \frac{2RT}{F}\ln c - \frac{2RT}{F}\ln i, \qquad (54{,}3)$$

где i — ток, переносимый ионами водорода, разряжающимися на поверхности катода площадью 1 $см^2$, c — концентрация ионов водорода, φ — потенциал электрода и ψ_1 — потенциал плотной части двойного слоя. При данном значении потенциала

$$i = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = kc_1, \qquad (54{,}4)$$

где

$$k = e^{\frac{e(\varphi+\psi_1+1{,}46)}{kT}} \qquad (54{,}5)$$

и $\varphi < 0$.

Формула (54,5) идентична с (12,11). Воспользовавшись формулой (12,8), имеем:

$$i = \frac{DnFc_0}{\left\{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}} + Dn F \exp\left[-\frac{e(\varphi+\psi_1+1{,}46)}{kT}\right]\right\}}. \qquad (54{,}6)$$

Рассмотрим, наконец, случай постоянного тока на поверхность дискового электрода при обратимой реакции. При постоянстве плотности тока имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{i}{nFD}. \qquad (54{,}7)$$

Общее решение уравнения конвективной диффузии (11,26) при граничных условиях (11,21) и (54,7) дает:

$$c = \frac{i}{nFD}\int_{\infty}^{y} \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^{y_1} v_{y_1}\,dt\right\} dy_1 + c_0.$$

В частности, на поверхности электрода концентрация и потенциал постоянны. Концентрация у поверхности равна

$$c_1 = \frac{i}{nFD}\int_{\infty}^{0} \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^{y_1} v_y\,dt\right\} dy_1 + c_0 = c_0 + \frac{i\delta}{nFD}. \qquad (54{,}8)$$

Очевидно, что режим постоянного тока может поддерживаться при данном режиме размешивания лишь при значениях i, не превышающих значение предельного тока $i_{\text{пр}}$. При больших значениях i ($i > i_{\text{пр}}$) поддержание стационарного режима электролиза невозможно.

Рассмотрим теперь электрод, выполненный в виде пластинки, помещенной в ламинарный поток. Величина предельного тока определяется, очевидно, формулой (15,11). При необратимой реакции на поверхности пластинки задача о нахождении распределения тока становится весьма сложной. Если, однако, необратимая реакция имеет первый порядок по концентрации, как в рассмотренном выше случае разряда ионов водорода на амальгамированном электроде, граничное условие на поверхности пластинки приобретает вид линейного выражения (17,1). При этом задача о распределении тока по поверхности пластинки в присутствии постороннего электролита идентична с разобранной в § 17 задачей о конвективной диффузии при смешанной кинетике. Распределение тока на поверхности электрода дается формулами (17,13) и (17,15).

Рассмотрим еще случай постоянного тока на электрод, т. е. условия (54,7), заданного на поверхности пластинки.

Как и в § 17, будем искать решение в виде (17,8)

$$c(\xi, z) = \int_0^\infty f_1(\lambda)\, z^{1/3}\lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^3+\lambda^3}{4\xi}\right\} I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)\frac{d\lambda}{2\xi} + \\ + \int f_2(\lambda)\, z^{1/3}\lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^3+\lambda^3}{4\xi}\right\} I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)\frac{d\lambda}{2\xi} = \\ = F_1(\xi, z) + F_2(\xi, z). \qquad (54,9)$$

Граничное условие (54,7) в переменной z согласно § 17 принимает вид

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = 2^{-4/3}\beta^{4/3}\xi^{-1/3}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c}{\partial z}\right\}_{z\to 0}. \qquad (54,10)$$

Воспользовавшись свойством 5 функции F_1 и свойством 7 функции F_2, мы находим, что граничное условие (54,10) приобретает вид

$$\frac{\beta^{4/3}}{2\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\xi^{-2/3}\int_0^\infty f_1\left(2\sqrt{\rho\xi}\right)e^{-\rho}\,d\rho = \frac{i}{nF}.$$

Вводя, как и в § 17, обозначения

$$\rho\xi = t, \quad \xi = \frac{1}{u}, \quad f_1\left(2\sqrt{t}\right) = \varphi(t),$$

получаем:

$$\int_0^\infty \varphi(t)\, e^{-ut}\, dt = \frac{l}{nF} \cdot \frac{2\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) u^{-2/3}}{\beta^{4/3}} = \gamma u^{-2/3}, \qquad (54.11)$$

где γ — постоянная.

Формула (54,11) представляет интегральное уравнение для определения функции u.

Для решения его воспользуемся формулой обращения преобразования Лапласа

$$\varphi(t) = \frac{\gamma}{2\pi l} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} u^{-2/3} e^{ut}\, du,$$

где $a > 0$ и интегрирование ведется по прямой, параллельной комплексной оси. Обозначив

$$ut = v,$$

имеем:

$$\frac{1}{2\pi l} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} u^{-2/3} e^{ut}\, du = \frac{t^{2/3}}{2\pi l} \int_{at-i\infty}^{at+i\infty} v^{-2/3} e^{v}\, dv.$$

Воспользовавшись представлением гамма-функции в виде комплексного интеграла (см., например, Смирнов, Курс высшей математики, т. III, стр. 275), имеем:

$$\frac{1}{2\pi l} \int_{at-i\infty}^{at+i\infty} v^{-2/3} e^{v}\, dv = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)}.$$

Поэтому находим для $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \gamma \frac{t^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)} = \frac{\gamma t^{2/3}}{\frac{2}{3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} = \gamma \frac{3}{2} \frac{\sin\frac{\pi}{3}}{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) t^{2/3} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} t^{2/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \gamma.$$

Следовательно, функция $f_1(\lambda)$ равна

$$f_1(\lambda) = \varphi\left(\frac{\lambda^2}{4}\right) = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \gamma \left(\frac{\lambda^2}{4}\right)^{2/3}. \qquad (54.12)$$

Функция $f_2(\lambda)$ имеет вид

$$f_2(\lambda) = c_0 - f_1(\lambda) = c_0 - \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \gamma \left(\frac{\lambda^2}{4}\right)^{2/3}. \qquad (54.13)$$

Подставляя в (54,13) значения функций $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$, находим распределение концентрации в пространстве.

Нас будет интересовать, в частности, распределение концентрации у самой поверхности электрода $y=0$. В силу свойства 4 функции F_1 и свойства 6 функции F_2 находим:

$$c(x,\,0)=\lim_{z\to 0}F_1(\xi,\,z)+\lim_{z\to 0}F_2(\xi,\,z)=\lim_{z\to 0}F(\xi,\,z)=$$

$$=\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^\infty f_2\left(2\sqrt{\xi\rho}\right)e^{-\rho}\rho^{-1/3}\,d\rho=$$

$$=\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^\infty\left[c_0-\gamma\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\rho^{1/3}\xi^{2/3}\right]e^{-\rho}\rho^{-1/3}\,d\rho=$$

$$=c_0-\xi^{2/3}\frac{\gamma\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{1/3}\,d\rho=$$

$$=c_0-\frac{\gamma\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\xi^{2/3}=c_0-\frac{3\gamma}{8\pi^2}\left[\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\right]^3\xi^{2/3}.$$

Поскольку $\xi=\frac{1}{3}\beta x^{3/4}$, получаем окончательно:

$$c(x,\,0)=c_0-\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}\beta^{1/3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\sqrt{x}\left[\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\right]^3=$$

$$=c_0-\frac{i}{nF}\frac{3^{1/3}\beta^{-2/3}\left[\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\right]^4}{4\pi^2}\sqrt{x}=c_0\left(1-\frac{i}{i_{\text{пр}}(x)}\right),\qquad(54{,}14)$$

где $i_{\text{пр}}(x)$ — предельный диффузионный поток на поверхность пластинки на расстоянии x от ее края.

Формула (54,14) показывает, что концентрация $c(x,\,0)$ (а следовательно, и потенциал) на поверхности электрода изменяются с удалением от его края. Это вполне естественно, так как поверхность пластинки не является равнодоступной в диффузионном отношении. По мере удаления от края пластинки раствор обедняется все в большей и большей степени. Достаточно далеко от края предельная плотность тока достигает значения i. В точках, более удаленных от края пластинки, стационарное поддержание режима постоянного тока оказывается невозможным.

§ 55. Сравнение теории с опытом

Резюмируем полученные в главах II, III и VI результаты, которые в дальнейшем будут сопоставлены с опытными данными.

1. При гетерогенных (в том числе электрохимических) реакциях, происходящих на поверхности раздела твердое тело — раствор

в движущейся жидкости, вблизи поверхности твердого тела имеется тонкий слой жидкости, в котором происходит основное изменение концентрации реагирующего вещества, носящий название диффузионного пограничного слоя.

2. Количественный расчет значения плотности диффузионных потоков при ламинарном течении показал, что диффузионный поток зависит от характерной скорости жидкости U по закону U^{-n} при самых разнообразных геометрических формах обтекаемого тела и различных видах его поверхности, а именно когда это течение происходит на поверхность: а) сферической твердой частицы, медленно падающей в жидкости (14,19); б) вращающегося диска (11,32); в) пластинки, обтекаемой потоком при вынужденной конвекции (15,11); г) вертикальной пластинки при естественной конвекции (23,29); д) трубы, в которой движется раствор (20,9).

Показатель степени n равен $^1/_3$ для задач а) и д) и $^1/_2$ для задач б) и в).

3. Наряду со скоростью диффузионный поток зависит от геометрических условий течения, вязкости жидкости, а также от коэффициентов диффузии реагирующих веществ. Последнее обстоятельство показывает, что толщина диффузионного пограничного слоя зависит от природы диффундирующих частиц.

4. На то же указывает расчет потоков при смешанной кинетике: величина диффузионного потока оказывается зависящей не только от перечисленных факторов, но и от скорости гетерогенного превращения (12,6) и (17,11).

5. Исследование релаксации диффузионного слоя показывает, что в отличие от выводов теории Нернста влияние «лакированной» части простирается на большие расстояния, значительно превышающие толщину диффузионного слоя. Это означает, что если часть поверхности реакции покрывается «лаком», то плотность диффузионного потока на остальной, незакрытой, части поверхности, которая омывается необедненным потоком, существенно увеличивается.

6. При турбулентном течении жидкости улучшение условий перемешивания приводит к увеличению предельного потока.

Вычисление предельного потока на пластинку и диск показывает, что такой поток приближенно можно считать пропорциональным скорости потока в степени 0,8—0,9. Зависимость диффузионного потока от числа Прандтля оказывается различной при разных моделях вязкого подслоя — (25,18), (25,5) и (25,21).

7. Диффузионный поток на поверхность необтекаемой формы существенно отличается на передней и задней частях тела. При больших числах Рейнольдса поток на заднюю часть тела (позади линии отрыва, должен превышать поток на переднюю часть, несмотря на то, что на переднюю часть тела набегает необедненный поток.

8. Диффузионный поток на частицу, взвешенную в турбулентном потоке, определяется формулами (33,24), (33,25).

9. Предельные токи при электролитических процессах в бинарном растворе можно вычислять по тем же формулам, что и диффузионные потоки незаряженных частиц на равнодоступные поверхности. В частности, для вращающегося диска ток дается формулой (52,25).

10. При наличии постороннего электролита миграция ионов в электрическом поле не играет существенной роли и диффузионные токи ионов совпадают с потоками незаряженных частиц.

11. В нестационарных условиях влияние размешивания сказывается при сравнительно значительной длительности процесса. Время релаксации диффузионного процесса определяется формулой (62,22).

12. Имеется качественное сходство между диффузионными потоками и потоками тепла. Однако количественное совпадение между этими величинами отсутствует.

Указанные закономерности, вытекающие из теоретического рассмотрения явлений, имеющих место в диффузионной стадии гетерогенных реакций на границе раздела жидкость — твердое тело, будут ниже сопоставляться нами с данными опыта. Несмотря на обширную литературу по растворению металлов и неметаллов в жидкостях, по вопросам гетерогенных реакций в растворах и т. д., а также многочисленные электрохимические исследования, в которых находилась величина предельного диффузионного потока, это сопоставление было связано со многими затруднениями.

Почти все опубликованные измерения проводились без достаточного учета гидродинамической картины течения, в сложных геометрических условиях, исключающих количественное сравнение с результатами теоретически проведенных вычислений. Погрешности эксперимента в большинстве случаев были велики, поскольку авторы обычно стремились лишь к получению качественных характеристик процесса. Прямая пропорциональность между количеством диффундирующего вещества, величиной поверхности реакции и разностью концентраций была установлена в упомянутой выше работе А. Н. Щукарева и подтверждена в измерениях Нернста и Мерриама [10], а также в более новых работах [11, 12]. Наиболее точные измерения этих авторов относятся к измерению предельных токов. Наличие прямой пропорциональности между скоростью реакций, идущих в диффузионной области, и перепадом концентрации и величиной поверхности реакции на основе этих измерений можно считать установленной. Наибольший интерес представляет зависимость диффузионного тока от скорости движения жидкости. Как мы видели выше, при внешнем обтекании теория приводит к пропорциональности предельного тока корню квадратному из скорости жидкости при ламинарном течении и пропорциональности скорости в более высокой степени при турбулентном обтекании. Показатель степени (n) у скорости жидкости растет в последнем случае от значения 0,8 почти до единицы с ростом числа Рейнольдса.

Здесь следует отметить, что в литературе неоднократно указывалось на наличие заметных расхождений в результатах, установленных различными исследователями в этой области. Так, данные, полученные Эйкеном [13], хорошо согласуются с показателем степени у скорости, равным $^1/_2$. Нернст и Мерриам [10] приводят эмпирическую формулу для предельного потока с показателем степени у скорости, равным 0,66,

$$i_{\text{пр}} = \frac{DFc_0}{0{,}003} Z^{2/3}, \qquad (55{,}1)$$

где Z — число оборотов вращающегося электрода в секунду.

Бруннером [14] был найден несколько больший показатель степени. Эйкен [2] указывает на пропорциональность предельного тока скорости вращения электрода в степени 0,5—0,6. В опытах ван-Наме [15] диффузионный ток оказался пропорциональным скорости в степени 0,7—0,9. В опытах Кинга [16] изучалось растворение цинка; периферическая скорость вращения растворяющегося цилиндра доводилась до 27 *м/сек*, что соответствовало числам Рейнольдса примерно $2{,}7 \cdot 10^5$. Полученные при этом результаты отвечают пропорциональности диффузионного потока скорости вращения в степени $^4/_5$. Вильдерман [17] указывает на пропорциональность потока первой степени скорости.

Нами было высказано предположение, что разнобой в экспериментальных результатах связан с различной степенью турбулизации потока, обтекающего поверхность реакции.

В новых опытах Эйкена [13] были приняты специальные меры, обеспечивающие ламинарное течение жидкости, и в хорошем согласии с теорией была получена самая низкая величина показателя степени ($n = ^1/_2$) у скорости. В других же опытах никаких мер, обеспечивающих ламинарность течения электролита вблизи электрода, принято не было.

В опытах Нернста и Мерриама вращающимся электродом служила тонкая проволочка, числа оборотов были сравнительно невелики (до 600 *об/мин*), так что числа Рейнольдса должны были быть сравнительно малы и нельзя было ожидать очень сильной турбулизации потока.

В опытах Бруннера и ван-Наме размешивание осуществлялось мешалкой, движущейся вблизи плоского электрода.

В опытах Бруннера число Рейнольдса было порядка $\text{Re} \approx 2000$, так что турбулизация потока должна была бы быть еще незначительной, однако, судя по результатам ($n = 0{,}66$), уже заметной из-за плохих геометрических условий.

В опытах ван-Наме имела, по-видимому, место сильная турбулизация потока. Число Рейнольдса в этих опытах достигало значений $\text{Re} \approx 10^4$—10^5, а геометрические условия также содействовали турбулизации потока.

Данные Кинга относятся уже целиком к турбулентному обтеканию электрода. Числа Рейнольдса лежат в пределах $3 \cdot 10^4$—$2 \cdot 10^5$, причем растворяющийся образец в этих опытах имел форму цилиндра. Известно, однако, что при вращении цилиндра уже при сравнительно небольших значениях числа Рейнольдса движение жидкости является неустойчивым и турбулизируется. Таким образом, хотя не были произведены систематические измерения предельного тока в простых геометрических условиях (например, для плоского обтекаемого электрода) в достаточно широком интервале чисел Рейнольдса, захватывающие как область ламинарного, так и область турбулентного обтекания, совокупность данных, полученных разными авторами, ясно указывает на то, что зависимость предельного тока от скорости течения находится в хорошем согласии с теоретическими выводами.

Зависимость предельного тока от коэффициентов диффузии довольно сложна. Как показано в § 11 и 10, диффузионный поток вещества пропорционален $D^{2/3}$. В случае бинарного электролита предельный поток пропорционален, согласно формуле (52,25), эффективному коэффициенту диффузии в степени минус $^1/_3$ и коэффициенту диффузии токопроводящего иона D_1 в первой степени. Если в растворе представлено несколько сортов ионов, эта зависимость будет еще сложнее.

Поскольку, однако, коэффициенты диффузии различных ионов, за исключением ионов H_3O^+ и OH^-, сравнительно мало отличаются друг от друга, можно приближенно считать, что предельный ток $i_{пр}$ пропорционален D в степени 0,66,

$$i_{пр} \approx D^{0,66}. \tag{55,2}$$

Такой вид зависимости находится в хорошем согласии с измерениями Эйкена, приведенными в цитированной работе [13], а также данными Кинга [16] по растворению, в которых была найдена пропорциональность между скоростью растворения и коэффициентом диффузии различных ионов в степени 0,7—0,83.

Хотя степень 0,83 является слишком большой, следует иметь в виду, что коэффициенты диффузии зависят от концентрации раствора и в некоторых случаях, как, например, в случае HCl, сильно изменяются в присутствии добавок солей, вследствие чего точность таких опытов весьма невелика.

Зависимость предельного тока от вязкости при ламинарном течении может быть представлена с учетом полуэмпирической формулы (8,15) в виде

$$i_{пр} \approx \frac{1}{\sqrt[3]{\nu}}. \tag{55,3}$$

Формула (55,3) находится в хорошем согласии с данными, полученными Кингом при растворении цинка в кислоте. Вязкость раствора изменялась прибавлением сахара. При этом было найдено, что скорость

растворения изменяется приближенно обратно пропорционально вязкости. Принимая во внимание относительную грубость постановки экспериментов, вряд ли можно было бы отличить степень $^5/_6$ от единицы.

Измерения зависимости $i_{пр}$ от температуры могут служить лишь для качественных заключений о природе фактора, определяющего скорость той или иной гетерогенной реакции, но не для каких-либо количественных суждений о зависимости $i_{пр}$ от коэффициентов диффузии или вязкости раствора.

Сравнительно слабая зависимость скорости гетерогенной реакции от температуры указывает на то, что скорость реакции лимитируется подачей вещества к месту реакции, но не ее кинетикой.

Вывести же из температурной зависимости какие-либо заключения о пропорциональности $i_{пр}$ той или иной степени коэффициента диффузии или вязкости не представляется возможным ввиду сильной зависимости от температуры обеих величин, входящих, к тому же, в выражение для $i_{пр}$ в сложной комбинации.

Из изложенного можно заключить, что развитая выше качественная теория диффузионного пограничного слоя находится в очень хорошем согласии с экспериментом. Что же касается количественного сравнения, то его можно было провести лишь для опытов Эйкена, Нернста и Мерриама. В опытах Эйкена ток проходил между двумя платиновыми электродами в растворе KI и KCl в присутствии I^-, Br^- и H_3O^+ в качестве деполяризаторов. Один из электродов представлял неподвижную пластинку больших размеров, так что ток, протекавший через раствор, был всегда весьма мал по сравнению с предельным током на эту пластинку, и поэтому можно было пренебречь поляризационными явлениями на этом электроде. Второй электрод представлял пластинку высотой 0,28 *см* и шириной 0,089 *см*. Размешивание осуществлялось тем, что мимо второго электрода вращалась внешняя стенка цилиндрического шлифа, заключавшего раствор и электроды. Расстояние между электродом и движущейся стенкой составляло 0,05—0,4 *см* и было, таким образом, всегда больше соответствующей толщины пограничного слоя. Числа Рейнольдса достигали значения 10^4. При этом, как подчеркивает Эйкен, обтекание пластинки оставалось строго ламинарным.

В табл. 6 приведены значения тока по данным Эйкена и рассчитанные по формуле (15,13).

Приведенные цифры показывают, что между теоретическими и опытными значениями для предельного тока существует вполне удовлетворительное согласие.

В случае опытов Нернста и Мерриама подстановка цифр в формулу (11,31) для вращающегося диска приводит к выражению

$$\delta = \frac{0{,}005}{\sqrt{z}}. \qquad (55{,}4)$$

Учитывая различие в геометрических условиях (в опытах Нернста и Мерриама вращался не диск, а проволочка), согласие выражения (55,4) с эмпирической формулой (55,1) нужно признать хорошим.

Таблица 6

Значения предельных токов

Абсолютные значения

$\omega_1 = 88{,}3 \quad i_{\text{выч}} = 1{,}33 \cdot 10^{-4} \quad i_{\text{набл}} = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$

$\omega_2 = 19{,}3 \quad i_{\text{выч}} = 0{,}67 \cdot 10^{-4} \quad i_{\text{набл}} = 0{,}68 \cdot 10^{-4}$

Относительные значения

$\frac{\omega_1}{\omega_2}$	$\frac{(i_{\text{выч}})_1}{(i_{\text{выч}})_2}$	$\frac{(i_{\text{набл}})_1}{(i_{\text{набл}})_2}$
1,27	1,14	1,09
1,5	1,22	1,15
2,39	1,55	1,33

Хотя все приведенные данные указывали на хорошее согласие теорий с экспериментом, постановка точных измерений диффузионных потоков представляла большой интерес по двум причинам.

1) Получение точного совпадения теоретических формул с опытными данными позволило бы применять теоретические выражения для диффузионных потоков в целях анализа гетерогенных процессов и нахождения скоростей собственно гетерогенных процессов.

2) Оно позволило бы проверить формулы для случая турбулентного потока, вывод которых был основан на определенных гипотезах о характере турбулентного движения вблизи стенки. Выяснение характера турбулентного движения в пристеночном слое представило бы существенный интерес для теории турбулентного движения жидкости.

Наконец, помимо указанных соображений, экспериментальное подтверждение теории имело бы еще одно важное практическое значение. Как известно (см. главу X), измерения диффузионных токов на капельном ртутном электроде служат для точного количественного и качественного анализа растворов (полярографический анализ). Хотя полярографический анализ получил весьма широкое распространение и капельный ртутный электрод имеет большие достоинства, связанные с обновлением поверхности капли, замена ртутной капли твердым электродом представила бы существенный практический интерес.

Твердый электрод имеет перед капельным преимущества конструктивной простоты и стационарности работы. Внедрение твердых электродов в практику полярографического анализа требует знания точного выражения для предельного диффузионного тока.

Экспериментальное подтверждение полученных теоретических результатов позволило бы рекомендовать в ряде случаев использование твердых электродов вместо капельных.

§ 56. Количественная проверка теории. Ламинарный режим движения жидкости

Изложенная выше теория конвективной диффузии и теория концентрационной поляризации были подвергнуты весьма тщательной экспериментальной проверке в целом ряде работ советских и зарубежных исследователей. Количественная проверка теории представляла существенный практический интерес, поскольку она создавала уверенность в возможности использования теоретических соотношений для расчета скоростей гетерогенных реакций. Особенно подробно был исследован дисковый электрод, поскольку, как было подчеркнуто в § 12, его поверхность представляет пример поверхности равнодоступной в диффузионном отношении. Это позволило довести точность измерений токов на поверхность диска до такой степени, что стало возможным использовать дисковый электрод для количественного химического анализа растворов и как прибор для измерения коэффициентов диффузии ионов (см. ниже). Мы не можем здесь излагать экспериментальные работы во всех деталях и ограничимся лишь их общим обзором. Первая количественная проверка теории конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска при ламинарном режиме движения была проведена в двух работах Б. Н. Кабанова и Ю. Г. Сивера [18]. Они измеряли диффузионный поток растворенного кислорода к вращающемуся дисковому электроду, на поверхности которого происходила реакция катодного восстановления кислорода в слабых растворах серной кислоты. Дисковые электроды изготовлялись из серебра и амальгамированной меди. Диаметр серебряного диска, прикрепленного на стальной оси, равнялся 2,5 *см*. Верхняя часть диска и ось были покрыты глифталевым лаком. Медный катод имел вид конуса с диаметром основания (служившего рабочей поверхностью), также равным 2,5 *см*. Боковая поверхность конуса и ось были прикрыты плотно пришлифованной стеклянной воронкой. Анодом служило кольцо из платиновой проволоки. Число оборотов электрода изменялось в пределах 0,5—50 *об/сек*. Соответствующие числа Рейнольдса были заключены в пределах $5 \cdot 10^2$—$5 \cdot 10^4$.

На рис. 53 приведены результаты измерений предельных диффузионных токов в зависимости от числа оборотов ω. Прямые представляют расчетное значение тока, вычисленное по формуле (53,11); кружочками нанесены измеренные значения $i_{пр}$. Согласие между теорией

и опытом оказывается превосходным. Расхождение расчетных и измеренных значений не превышает 3%, что не больше суммарной погрешности в величинах, использованных для расчета (прежде всего в значениях коэффициента диффузии кислорода в 0,05 н. серной кислоте).

Интересно отметить, что уже в процессе проверки теоретических результатов серебряный электрод был использован для выяснения природы гетерогенного процесса на его поверхности. При этом было установлено, что согласие между теорией и опытом получается только в том случае, если принять, что при восстановлении кислорода, диффундирующего к серебряному электроду, на его поверхности происходит образование перекиси водорода (а не воды). Количественный анализ раствора на перекись водорода подтвердил это предположение.

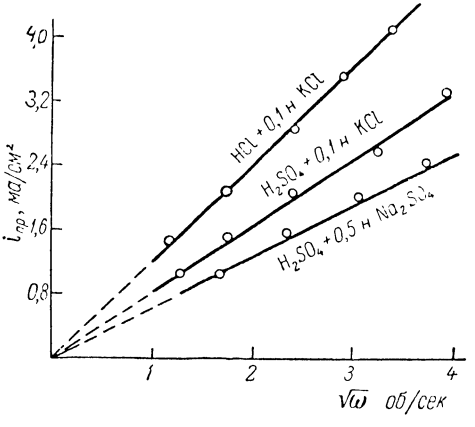


Рис. 53. Зависимость величины предельного тока разряда ионов водорода от корня квадратного из скорости вращения электрода.

Б. Н. Кабановым и Ю. Г. Сивером была произведена также экспериментальная проверка теоретических формул, определяющих характер зависимости диффузионного тока на вращающийся диск от коэффициента диффузии ионов. Согласно формуле (53,11) диффузионный поток на поверхность вращающегося диска в условиях, когда в растворе имеется избыток посторонних ионов, должен быть пропорционален коэффициенту диффузии ионов, разряжающихся на электроде, в степени $^2/_3$. Это расходится с выводами теории Нернста, из которой следовало, что ток пропорционален коэффициенту диффузии в первой степени (поскольку в этой теории считается, что толщина диффузионного слоя не должна зависеть от свойств диффундирующих ионов).

В исследованиях Б. Н. Кабанова и Ю. Г. Сивера измерялся предельный диффузионный ток на вращающийся амальгамированный медный электрод по водороду и кислороду. Электролитом служила $2 \cdot 10^{-3}$ н. соляная кислота с добавкой хлористого калия, концентрация которого составляла 0,1 н. Скорость вращения диска изменялась от 1,5 до 12 *об/сек*.

Выбор в качестве объектов исследования водорода и кислорода был обусловлен тем, что ионы водорода и молекулы кислорода имеют сильно отличающиеся коэффициенты диффузии. Это обеспечи-

вало наибольшую точность измерений. Значения коэффициентов диффузии ионов водорода и атомов кислорода были заимствованы из литературных данных и не отличались большой точностью.

Результаты измерений Б. Н. Кабанова и Ю. Г. Сивера приведены в табл. 7. В ней указаны значения отношения величин диффузионного тока, переносимого ионами водорода и молекулами кислорода при различных скоростях вращения электрода. Согласно теории Нернста, это отношение должно равняться отношению коэффициентов диффузии, но по формуле (53,11) оно равно отношению коэффициентов диффузии в степени $^2/_3$. Через K в табл. 7 обозначено отношение $\frac{c_{H^+} z_{H^+}}{c_{O_2} z_{O_2}} = 3{,}85$.

Таблица 7

Зависимость $i_{пр}$ от коэффициента диффузии

ω, *об/сек*	$i_{пр}^{H^+}$, *а/см²* Экспер. $\times 10^5$	$i_{пр}^{O_2}$, *а/см²* Экспер. $\times 10^5$	$K \cdot i_{пр}^{O_2}$	$\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$	$\frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}$	$\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3}$
1,5	140,7	14,46	55,6		2,52	
3,17	201,0	20,98	81,2		2,48	
6,0	273,4	29,14	112,0	3,76	2,44	2,42
9,0	340,7	35,76	137,7		2,47	
12,0	386,9	41,91	161,3		2,39	

Как видно из цифр шестого столбца, измеренное отношение диффузионных токов не зависит от числа оборотов диска и имеет значение, близкое к вычисленному по формуле (53,11). Наблюдавшиеся расхождения между измеренными и вычисленными по теории Нернста значениями отношения токов лежат далеко за пределами погрешности эксперимента. Учитывая, что величины коэффициентов диффузии ионов водорода и кислорода, взятые из литературных данных, определены довольно грубо, нужно признать согласие между теоретической формулой (53,11) и опытом очень хорошим.

В качестве дополнительной проверки теоретических расчетных данных указанные авторы измеряли зависимость предельного тока по водороду от числа оборотов диска. Результаты их наблюдений и в этом случае подтвердили правильность формулы (53,11), согласно которой диффузионный ток на вращающийся диск пропорционален корню из угловой скорости. В той же работе описываются результаты произведенного авторами сравнения вычисленной и измеренной на опыте поляризационных кривых (см. ниже).

Из других исследований, поставленных специально с целью проверки формулы для диффузионного тока на диск при ламинарном режиме, отметим прежде всего работу Хогге и Крейчмена [20].

В работе Хогге и Крейчмена катодом служил вращающийся платиновый диск диаметром около 2 *см*. Он был погружен в сосуд

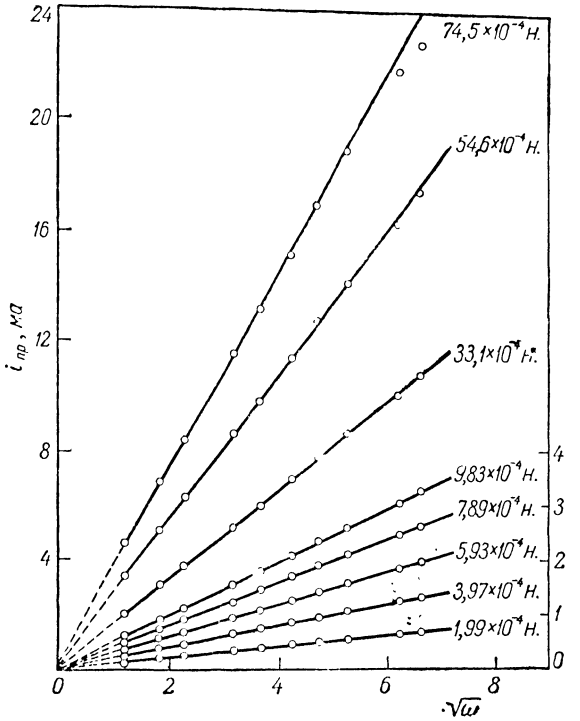


Рис. 54. Сравнение плотности тока на диск, определяемой по (53,11), с данными Хогге и Крейчмена. Разные прямые отвечают разным концентрациям раствора.

объемом 0,6 *л* и диаметром около 9 *см*, содержавший анод, площадь которого примерно в 20 раз превышала площадь катода и который был удален на 5 *см* от катода. Скорость вращения диска изменялась в пределах от 1,5 до 44,3 *об/сек*. При максимальной скорости вращения число Рейнольдса составляло около 5000. Изучалась реакция восстановления иона иода

$$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$$

в системе $KI - KI_3$. Индифферентным электролитом служил KI. Сосуд с раствором тщательно освобождался от кислорода. Изучалась

зависимость плотности предельного тока от числа оборотов диска при различных концентрациях I_3^- в растворе. Оценка точности измерений, даваемая автором, составляет 5%.

Результаты измерений приведены на рис. 54, на котором представлены теоретические кривые, рассчитанные по формуле (53.11).

Мы видим, что согласие теории с опытом, как и в опытах Б. Н. Кабанова и Ю. Г. Сивера, оказывается очень хорошим.

В работе Э. А. Айказяна и А. И. Федоровой [21] формула (53,11) подверглась проверке на примере анодного процесса ионизации атомов водорода в различных электролитах. Анодом служил платиновый диск диаметром 5 *мм*, приваренный к латунному конусу, укрепленному на латунном же стержне. Латунные части прибора были покрыты плексигласом. Числа Рейнольдса в этих измерениях лежали в пределах 80—1700. Результаты измерений приведены на рис. 55.

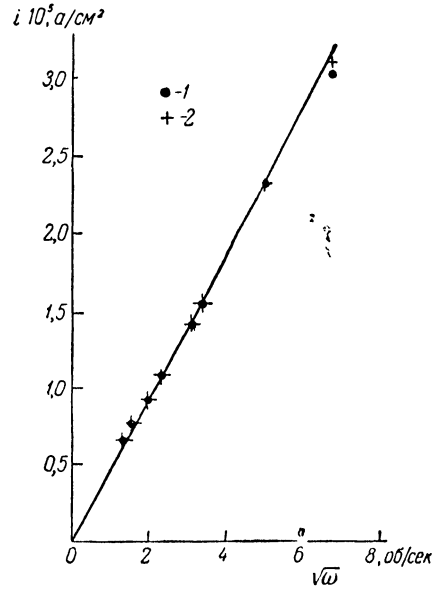


Рис. 55. Зависимость плотности предельного тока диффузии водорода к поверхности дискового платинового электрода от угловой скорости. *1* — гладкий платиновый электрод; *2* — платинированный электрод.

Согласие с теорией оказывается очень хорошим. Однако точки, отвечающие 1,5 и 2,0 *об/сек*, лежат несколько выше теоретической прямой. По-видимому, здесь на поток вынужденной конвекции накладывается поток частиц, переносимых естественной конвекцией.

Последняя точка, полученная при 43,7 *об/сек*, лежит ниже теоретической прямой. При больших скоростях конвекции начинают, по-видимому, сказываться кинетические ограничения (конечная скорость ионизации атомов водорода).

Ряд других исследований, проведенных с вращающимся диском, будет рассмотрен ниже.

Имеются также данные по опытной проверке других случаев конвективной диффузии при ламинарном режиме, для которых были выведены выражения для диффузионных потоков: случай диффузии на поверхность сферы при $Re \ll 1$ и $Pe \gg 1$ и случай диффузии на поверхность пластинки. В работе Г. А. Аксельруда [22] измерялась скорость растворения шарика, прессованного из бензойной кислоты, в растительном масле. Шарик был закреплен на острие, связанном с вращающейся штангой, и описывал, таким образом, круго-

вые траектории. Для того чтобы шарик, совершивший полный оборот, не попал в свой собственный след, обогащенный бензойной кислотой, вслед за шаром по его траектории двигалась вращавшаяся мешалка. Мешалка, энергично перемешивая раствор за шаром, обеспечивала омывание шара свежей жидкостью. Поскольку вязкость жидкости была велика ($\nu \sim 0{,}7$), возмущения, вызванные мешалкой, быстро затухали, и к моменту подхода шара к каждой данной точке жидкость в ней полностью приходила в состояние покоя. Диаметр растворявшихся шаров лежал в пределах 0,4—0,7 *см*, скорости движения от 0,2 до 2,5 *см/сек*. Числа Рейнольдса составляли от 0,1 до 2,5, тогда как числа Пекле лежали в пределах примерно от 4900

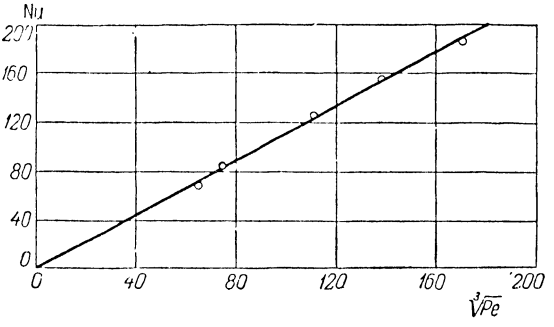


Рис. 56. Кинетика растворения шара при ламинарном обтекании.

до 29 000. Результаты измерений приведены на рис. 56. Здесь $\mathrm{Nu}' = \frac{2Ia}{D}\frac{1}{S}$, $\mathrm{Pe}' = \frac{2Ua}{D}$, $D = 0{,}32 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}/*сек*. Теоретическое выражение для $\mathrm{Nu}' = 1{,}1\sqrt[3]{\mathrm{Pe}}$ изображено на рис. 56 прямой. Совпадение опытных данных с теоретическими оказывается полным [1]). Работа Трюмплера и Целлера [23] была поставлена с целью проверки формулы для потока на пластинку, обтекаемую жидкостью. В этой работе электролит прогонялся мимо пластинки, служившей катодом. Ток измерялся при помощи специальных зондов. Скорости электролита изменялись в пределах от 0,7 до 27,6 *см/сек*, что соответствовало числам Рейнольдса в пределах 104—6100. Результаты измерений описываются эмпирической формулой

$$I \sim U^{0{,}13}.$$

Учитывая возмущение потока жидкости введенными зондами, согласие с теорией, как отмечают авторы работы, оказывается вполне удовлетворительным.

[1]) Примечание при корректуре. Формула, весьма близкая к (4,19), была получена численным интегрированием Фридляндером [64]. В работах Ранца [65] и Крамерса [66] приведены данные, хорошо согласующиеся с (14,19).

Важный вывод из общей теории диффузионной кинетики гетерогенных реакций (§ 18), касавшийся длины релаксации диффузионного слоя, был экспериментально проверен М. М. Никифоровой под руководством Б. Н. Кабанова. Измерялся диффузионный ток на поверхность дискового электрода, центральная часть которого покрывалась глифталевым лаком. Таким образом, рабочей поверхностью электрода служила кольцевая поверхность, ширина которой $R - r_i$ изменялась в пределах 0,1—1,25 *см* (радиус диска $R = 1{,}25$ *см*).

Измерялся ток восстановления растворенного кислорода. Раствор, кроме растворенного кислорода ($2{,}55 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр*), содержал серную кислоту ($5 \cdot 10^{-3}$ *моль/литр*), сернокислый калий (10^{-1} *моль/литр*) и перекись водорода ($3 \cdot 10^{-3}$ *моль/литр*). Скорость вращения электрода во всех опытах поддерживалась постоянной и равной 422 ± 2 *об/мин*. Результаты измерений тока по кислороду изображены на рис. 57.

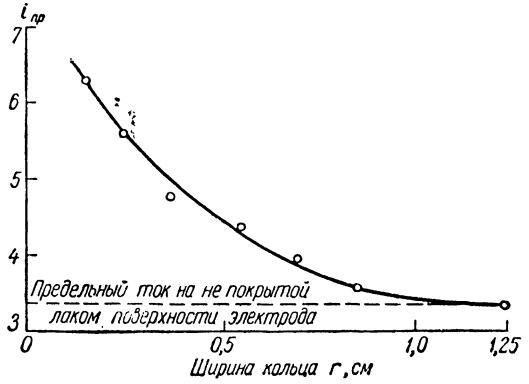


Рис. 57. Предельный ток $i_{пр}$ на поверхность лакированного электрода.

Для количественного сравнения теории с опытом построена кривая, изображенная на рис. 58. На оси абсцисс отложены значения отношения r_i/R, на оси ординат—значение функции $f(r_i)$, определенной равенством

$$f(r_i) = \frac{(i_i)_{ср}}{(i_0)_{ср}}, \qquad (56,1)$$

где среднее значение плотности тока определено как

$$(i_i)_{ср} = \frac{2\pi \int_{r_i}^{R} i_i r\, dr}{S_i}. \qquad (56,2)$$

Поскольку i_i дается формулой (18,24), а площадь не покрытой лаком поверхности равна $S_i = \pi\left(R^2 - r_i^2\right)$, для $(i_i)_{ср}$ можно написать:

$$(i_i)_{ср} = \frac{A\left(R^3 - r_i^2\right)^{2/3}}{R^2 - r_i^2} \qquad (56,3)$$

и $(i_0)_{ср} = A$, где $A = \dfrac{Dc_0}{1{,}61\left(\dfrac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\dfrac{\nu}{\omega}}}$. Поэтому окончательно находим теоретическое выражение для $f(r_i)$:

$$f(r_i) = \frac{\left(R^3 - r_i^3\right)^{2/3}}{R^2 - r_i^2}. \qquad (56,4)$$

Опытные значения $f(r_i)$ находились путем пересчета измеренных значений предельных плотностей тока для шести различных значений r_i. Результаты измерений с учетом погрешностей изображены на рис. 58.

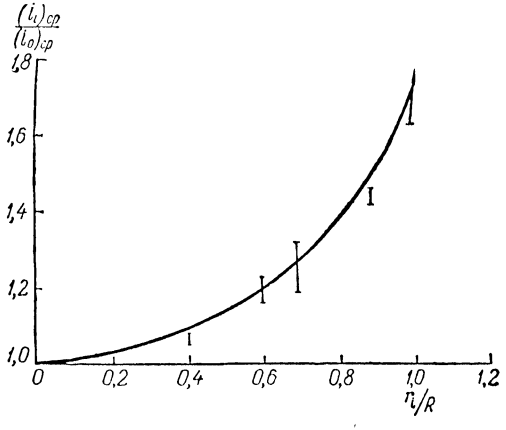


Рис. 58. Сравнение теории с опытом для лакированного электрода.

Согласие теории с опытом оказывается вполне удовлетворительным.

Из рис. 58 следует, что плотность тока существенно увеличивается с уменьшением ширины кольца. Это находится в полном согласии с предсказанием теории. Чем меньше ширина кольца, тем большая часть рабочей поверхности электрода находится в выгодных условиях подачи необедненного раствора. Соответственно должна возрастать плотность тока на электрод. Если бы тангенциального переноса вещества к электроду не было или если бы он не играл существенной роли в полном балансе вещества, подаваемого к электроду, что имеет место в условиях диффузии в неподвижной среде, то при уменьшении ширины кольца плотность тока на поверхности кольца оставалась бы практически неизменной.

В лаборатории проф. Я. В. Дурдина проводились измерения предельного тока на поверхность кольцевого электрода. Рабочей поверхностью служила тонкая кольцевая полоска на поверхности диска. Основная часть поверхности диска была «залакирована».

Измерения выполнялись В. А. Авдеевой и имели предварительный характер. В одной серии измерений радиус кольца r составлял 0,825 *см*, ширина кольца 0,028 *см*. В другой серии измерений радиус кольца был равен 1,1 *см*, ширина 0,15 *см*.

В обоих случаях наблюдалось требуемое теорией возрастание предельного тока по сравнению с предельным током на поверхность нелакированного диска (см. § 18).

Однако полного количественного совпадения с расчетным значением предельного тока пока не наблюдалось.

В первом случае, когда ширина кольца была меньшей, измеренное значение отношения среднего предельного тока на поверхность кольца к предельному току на поверхность нелакированного диска составляло 2,2. Согласно формуле (18,25) теоретическое значение этого отношения должно быть равно трем. Во втором случае измеренное и вычисленное значения указанного отношения соответственно равны 1,6 и 1,9.

В обоих случаях рассчитанное значение отношения предельных токов было на 20—30% выше, чем измеренное. Сейчас трудно указать на возможную причину расхождения измеренных и вычисленных значений.

Таблица 8

Толщина диффузионного слоя *(см)*

Измеренная	Вычисленная
0,032 (осаждение меди)	0,030
0,037 (осаждение никеля)	0,035
0,034 (осаждение никеля)	0,032

Для экспериментальной проверки теории диффузионного потока при естественной конвекции могут быть использованы данные, полученные Бреннером [24]. В его опытах раствор, находящийся в состоянии естественной конвекции, внезапно замораживался. После этого тонкие слои замороженного раствора, прилегающие к поверхности электрода, срезались и подвергались количественному анализу для определения состава.

В указанной выше (§ 23) работе Кейлегана был проведен анализ данных Бреннера, которые оказались в хорошем согласии с теорией. Это иллюстрируется табл. 8, в которой приведены толщины диффузионных слоев при осаждении различных металлов для разных плотностей тока.

Значительно более обстоятельная проверка теории была произведена в серии работ Н. Ибла [25]. Он установил, что образование на электроде плотных (блестящих) металлических осадков возникает при переходе режима электролиза к предельному диффузионному току.

Измерения толщины осадков позволяют благодаря этому определять значение предельного тока, достигаемого при естественной конвекции.

Во избежание эффектов рассеяния и возникновения всякого рода помех, вертикальный электрод был окружен со всех сторон специальной защитой. В измерениях Ибла была найдена зависимость плотности диффузионного тока от концентрации раствора $CuSO_4$ в широком интервале (от 0,01 до 1 *моль/литр*) изменения концентрации. Результаты этих измерений приведены на рис. 59. Результаты описываются эмпирической формулой

$$i_{\text{пр}} \sim c_0^{1,20}.$$

Это с большой степенью точности совпадает с теоретическим законом (23,29). Точность измерений, достигнутая в работе Ибла, позволила ему проверить формулы (23,29) даже с количественной стороны.

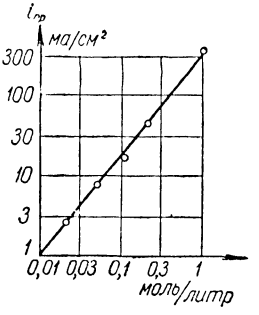


Рис. 59. Зависимость предельного тока от концентрации в опытах Ибла.

Средний предельный ток на пластинку высотой h согласно (23,30) $\bar{i}_{\text{пр}} = \frac{4}{3} i_h$.

Для раствора $CuSO_4$ при концентрации 0,1 *моль/литр* и температуре 22,5° С вычисление по формуле $\bar{i}_{\text{пр}} = \frac{4}{3} i$ приводит к значению $\bar{i}_{\text{пр}} = 21{,}6$ *ма/см*². Экспериментальное значение плотности тока, при котором начинается образование плотного осадка, что отвечает режиму предельного тока, при наличии защиты катода составляет 18,0 *ма/см*², в отсутствие защиты — 20,3 *ма/см*². Таким образом, количественное согласие теории с экспериментом оказывается вполне удовлетворительным. Этот же автор, используя электрод, составленный из полосок размером до 3 *см*, проверял на опыте закон распределения тока по поверхности электрода. Теоретическая формула $\frac{i_h}{\bar{i}_{\text{пр}}} = \frac{3}{4}$ хорошо подтверждается опытными данными.

§ 57. Количественная проверка теории. Турбулентный режим движения жидкости

На практике, помимо ламинарного режима движения жидкости, часто приходится встречаться с турбулентным движением вблизи поверхности реакции.

Турбулентное течение жидкости в пограничном слое наблюдается при весьма энергичном размешивании раствора, производимом для достижения особенно больших значений диффузионных потоков. По этой причине опытная проверка теории при очень больших числах Рейнольдса представляла существенный интерес. Выше уже указывалось, что для установления правильности теоретической характеристики турбулентности вблизи поверхности твердого тела проверка

произведенных расчетов экспериментальными измерениями имела решающее значение.

Изучение И. А. Багоцкой [26] диффузионных потоков в области турбулентного течения в пограничном слое позволило однозначно решить вопрос о структуре турбулентного потока вблизи поверхности твердого тела. В поставленных ею опытах измерялся диффузионный поток на поверхность вращающегося диска. Измерения проводились для случая электрохимических реакций восстановления кислорода и выделения водорода. Определялся предельный диффузионный ток на поверхность вращающегося дискового электрода. Электрод представлял собой медный амальгамированный диск диаметром 6 *см*. Как и в работе Б. Н. Кабанова, верхняя сторона диска и ось вращения диска были прикрыты изолирующим кожухом, выточенным из плексигласа, так что реакция происходила только на нижней поверхности диска. Диск был насажен на вал электромотора, число оборотов которого точно регулировалось. Число оборотов диска в опытах И. А. Багоцкой варьировалось в интервале 500—1750 *об/мин*. Соответствующие числа Рейнольдса лежали между $4{,}5 \cdot 10^4$ и $1{,}6 \cdot 10^5$. Анод представлял платиновую сетку размером 6×6 *см*, лежавшую на дне сосуда с раствором. Объем раствора 5,3 *л*. Электролитом служил 0,1 н. KOH и 0,2 н. KCl + $+ 7 \cdot 10^{-4}$ н. HCl. Верхний предел скорости вращения устанавливался тем, что при очень большом числе оборотов воронка, образовавшаяся у оси вращающегося диска, способствовала попаданию пузырьков воздуха под диск и режим размешивания нарушался. В опытах проводилось измерение предельного тока на дисковый электрод для молекул кислорода и ионов водорода. Диффузионный ток, переносимый молекулами кислорода, измерялся по предельному току при реакции восстановления

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$

в растворе 0,1 н. KOH. Концентрация кислорода в растворе измерялась по методу сравнения с полярографическими измерениями предельного тока в том же растворе. Постоянство концентрации кислорода в растворе обеспечивалось растворением кислорода воздуха.

Диффузионный ток, переносимый ионами водорода, измерялся в растворе 0,1 н. KCl + $7 \cdot 10^{-4}$ н. HCl. Постоянство концентрации водорода поддерживалось тем, что в качестве анода применялась палладированная платина, насыщенная водородом.

В результате измерений была установлена зависимость предельных диффузионных токов от скорости вращения дискового электрода (рис. 60), а также зависимость предельных диффузионных токов от коэффициента диффузии.

Как видно из рис. 60, диффузионный ток оказывается пропорциональным угловой скорости вращения электрода в степени, равной

приблизительно единице. Разумеется, погрешности опытов были слишком велики для того, чтобы можно было отличить полученную на опыте первую степень скорости от теоретически вычисленного ее значения (0,8—0,95). Тем не менее, теоретически предсказанное возрастание степени, в которой угловая скорость вращения входит в выражение для предельного тока, от половинной (при ламинарном режиме течения в пограничном слое) до равной 0,9—0,95 совершенно четко выражено. Заметим при этом, что переход к турбулентному режиму течения в случае весьма точно центрированного диска в условиях отсутствия возмущений наблюдается только при числах Рейнольдса порядка $3 \cdot 10^4$. Однако это число заметно снижается при наличии всякого рода возмущений, которые наблюдались в опытах Багоцкой. Такими возмущениями могли являться вибрации вала диска, влияние кожуха, близость свободной поверхности жидкости и т. п. Благодаря этому переход к турбулентному режиму начинался при числах Рейнольдса порядка $2 \cdot 10^4$.

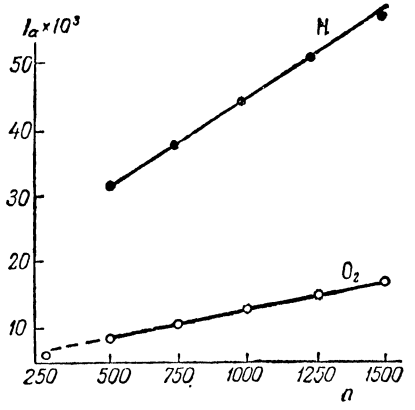


Рис. 60. Предельные токи по ионам водорода и кислорода в зависимости от числа оборотов диска в 1 мин.

Наиболее показательны значения диффузионных токов для различных диффундирующих частиц. Согласно сказанному в § 25 различные модели турбулентного пограничного слоя определяют разную зависимость диффузионного потока от коэффициента диффузии диффундирующих частиц. Предположение о ламинарном характере движения жидкости в вязком подслое приводит к формуле (25,5) для диффузионного потока, в котором последний пропорционален коэффициенту диффузии в первой степени. Поэтому при сравнении токов по водороду и кислороду согласно этой теории можно было ожидать, что диффузионные токи по ионам водорода и кислорода отличаются примерно в D_{H^+}/D_{O_2} раз.

Согласно развитой нами теории, в которой учитывается постепенное ослабление турбулентности в пограничном слое и которая приводит к выражению (25,15) для диффузионного потока, последний оказывается пропорциональным коэффициенту диффузии в степени $^3/_4$, так что отношение диффузионных токов по водороду и кислороду должно быть пропорциональным $(D_{H^+}/D_{O_2})^{3/4}$. Измеренное отношение диффузионных токов по водороду и кислороду оказалось колеблющимся от 0,67 до 0,72. Таким образом, несомненно, что

опытные значения отношения токов по водороду и кислороду весьма близки к теоретически вычисленным нами и коренным образом отличаются от получаемых по формуле (25,18) теории ламинарного подслоя.

Работа И. А. Багоцкой позволяет сделать вывод о правильности предложенной нами модели турбулентного пограничного слоя и о количественном согласии формулы (25,15) с опытом.

Измерения И. А. Багоцкой позволяют определить числовое значение константы, входящей в выражение для диффузионного потока на поверхность вращающегося диска.

Эта константа оказалась равной

$$a = 2{,}6.$$

Дальнейший существенный прогресс в экспериментальном изучении картины турбулентности вблизи твердой поверхности был получен в работе А. И. Федоровой и Г. Л. Видович [27].

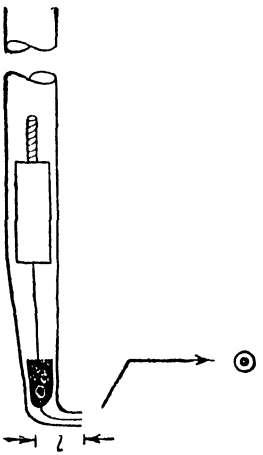


Рис. 61. Электрод необтекаемой формы. Справа дано сечение электрода.

В этой работе измерялась температурная зависимость предельного диффузионного тока при турбулентном режиме движения раствора.

Электрод представлял пластинку, двигавшуюся в потоке. Технически он был оформлен в виде среза впаянной в стекло платиновой проволочки. Движущаяся часть прибора имела форму Г-образного стержня (рис. 61), вращавшегося вокруг длинной оси.

Число Рейнольдса достигало значений порядка $7{,}5 \cdot 10^4$. Определялась температурная зависимость предельного тока диффузии методом измерения поляризационных кривых при температурах 0°, 20° и 40° С.

Изучалась реакция катодного восстановления иода $I_3' + 2e^- = 3I'$ в растворе 0,1 $M I_2 + 1 M$ KI, идущая без образования газовой фазы.

Для определения коэффициентов диффузии были проведены вспомогательные измерения предельных токов на вращающийся диск при ламинарном режиме.

Коэффициенты диффузии рассчитывались по формуле (11,33) при трех указанных температурах с учетом изменения с температурой кинематической вязкости раствора. Последняя измерялась специально. Вспомогательные измерения позволили установить значения энергий активации в формулах

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}},$$

$$\nu = \nu_0 e^{+\frac{E_\nu}{RT}}.$$

Оказалось, что этим энергиям могут быть приписаны значения, указанные в табл. 9.

Таблица 9

Температура, 0° С	Энергия активации, *кал/моль*		
	E_D	E_ν	$E_{\text{лам}}$
20	2870	3500	2520
40	3200	3750	2830

Значение $E_{\text{лам}}$ представляет температурный коэффициент в законе зависимости предельного тока от температуры при ламинарном движении (11,35)

$$j \sim \frac{D^{2/3}}{\nu^{1/6}} \sim j_0 e^{-\frac{4E_D + E_\nu}{6RT}}.$$

В основных измерениях определялась зависимость плотности предельного тока диффузии от числа оборотов электрода при разных температурах. Результаты этих измерений приведены на рис. 62.

Требуемая теорией пропорциональность между плотностью тока и числом оборотов выявляется очень хорошо.

По формуле (27,8), а также (27,9) зависимость плотности предельного тока при турбулентном режиме от энергий активации E_D и E_ν имеет вид

$$j \sim \frac{\sqrt{k_f}}{\text{Pr}^{3/4}} \sim \frac{D^{0,75}\,\nu^{0,10}}{\nu^{0,75}} \sim e^{-\frac{E^{\text{Л}}_{\text{турб}}}{RT}},$$

где $E^{\text{Л}}_{\text{турб}} = 0{,}75\,E_D - 0{,}65E$.

Если бы мы вместо (27,8) воспользовались формулой (25,2), то получили бы соответственно:

$$j \sim \frac{\sqrt{k_f}}{\text{Pr}^{2/3}} \sim \frac{\nu^{1/10} D^{2/3}}{\nu^{2/3}} \sim e^{-\frac{E^{\Phi}_{\text{турб}}}{RT}},$$

где $E^{\Phi}_{\text{турб}} = 0{,}66E_D - 0{,}56E_\nu$.

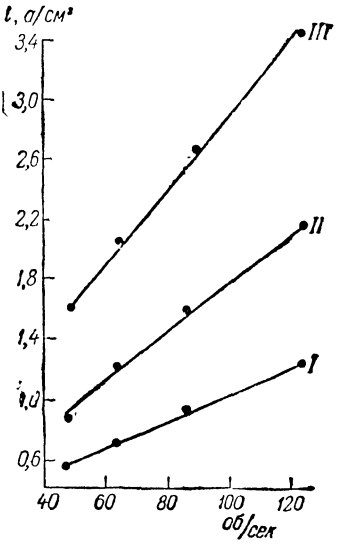


Рис. 62. Зависимость предельного тока диффузии от числа оборотов электрода в растворе 0,1 $M I_2 + 1M KI$ при турбулентном режиме размешивания для различных температур: *I* — 0°; *II* — 20°; *III* — 40° С.

Вычисление по формуле (25,5), выведенной в предположении об отсутствии турбулентных пульсаций в вязком подслое, дает:

$$j \sim \frac{\sqrt{k_f}}{\text{Pr}} \sim \frac{D}{\nu^{9/10}} \sim e^{-\frac{E^{\text{П}}_{\text{турб}}}{RT}},$$

где

$$E^{\text{П}}_{\text{турб}} = E_D - 0{,}9E_\nu.$$

Результаты измерений и теоретические значения энергии активации $E_{\text{турб}}$, полученные на основе нашей теории $E^{\text{Л}}_{\text{турб}}$, теории Фильштиха $E^{\Phi}_{\text{турб}}$ и др., приведены в табл. 10.

Таблица 10

Энергия активации, *кал/моль*

Интервал температур в °С	$E_{\text{турб}}$ (измер.)	$E^{\text{Л}}_{\text{турб}}$	$E^{\Phi}_{\text{турб}}$	$E^{\text{П}}_{\text{турб}}$
20° С	4270	4440	3850	6020
40° С	4870	4840	4200	6575

Точность измерений $E_{\text{турб}}$ лежит в пределах ± 200 *кал/моль*.

Из этой таблицы мы видим, что опытные данные позволяют установить предпочтительность нашей гипотезы о характере затухания турбулентности вблизи твердой поверхности. Согласие полученной нами теоретической формулы (27,8) с опытом оказывается вполне удовлетворительным.

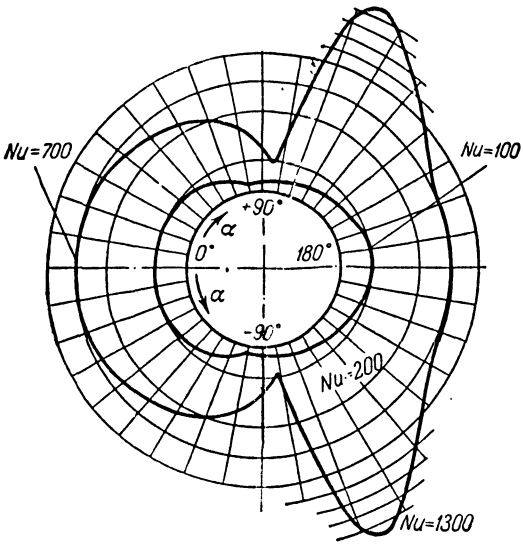


Рис. 63. Теплоотдача с поверхности цилиндра.

Внутренняя кривая — значения Nu при Re=39 800; внешняя — при Re=426 000.

Значения энергии активации $E^{\Phi}_{\text{турб}}$, найденные на основе допущения о неизменном законе затухания турбулентности в турбулентном слое и вязком подслое $l \sim y$, лежат ниже измеренных. Отклонение выходит за пределы возможных ошибок измерений, особенно в температурном интервале 20—40° С.

Гипотеза об отсутствии турбулентных пульсаций в вязком подслое приводит к значениям $E^{\text{П}}_{\text{турб}}$, превышающим измеренные почти на 50%, что превосходит все погрешности опыта.

До настоящего времени не были экспериментально проверены теоретические выводы, касающиеся диффузии к поверхности тела

необтекаемой формы. Однако этот вопрос изучался экспериментально в связи с теплопередачей при обтекании сфер и цилиндров [28].

Качественно результаты, полученные для теплопередачи, могут быть перенесены и на область диффузии. На рис. 63 приведены результаты измерений теплового потока с единицы поверхности цилиндра, обтекаемого потоком жидкости перпендикулярно к его оси.

Эффект возрастания теплоотдачи в тыловой части цилиндра ясно выражен при больших числах Рейнольдса. В случае диффузии возрастание диффузионного тока выражено более резко и должно проявляться при значительно меньших числах Рейнольдса.

§ 58. Приложения теории конвективной диффузии к решению электрохимических задач

Развитие количественной теории концентрационной поляризации и подтверждение ее достаточно многочисленными экспериментальными данными позволяют использовать теорию для решения различных практических электрохимических вопросов.

1. Нахождение формы поляризационной кривой (вольтамперной характеристики реакции). До развития количественной теории концентрационной поляризации не было метода расчета формы поляризационных кривых, которую можно было находить только опытным путем, промеряя всю кривую $\varphi(i)$.

На базе изложенной выше теории можно находить форму поляризационных кривых для обратимых или быстрых необратимых электрохимических реакций.

В случае необратимых реакций, идущих со скоростью, сравнимой со скоростью подачи реагентов к поверхности, форма поляризационной кривой зависит от кинетики реакции. Если последняя известна, то вольтамперная характеристика может быть найдена теоретически. Если кинетика не известна, то, исходя из измеренной характеристики и зная ее форму без учета кинетики, можно найти характер электрохимической кинетики. В качестве примера можно привести расчет поляризационной кривой для процесса катодного восстановления растворенного кислорода с образованием перекиси водорода. Расчетная кривая представлена на рис. 64

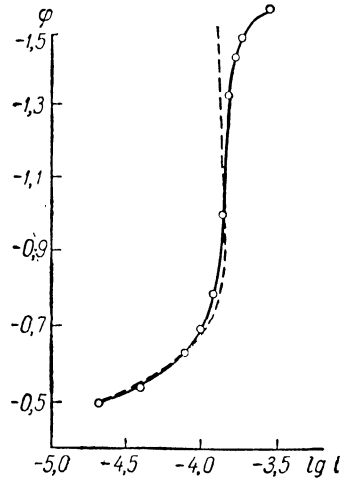


Рис. 64. Теоретическая (пунктирная) и опытная поляризационные кривые, соответствующие скорости вращения электрода 1,5 *об/сек.*

пунктиром. Сплошной линией на том же рисунке изображена измеренная поляризационная кривая. Кружками на ней обозначены экспериментальные точки. Учитывая то, что теоретическая кривая была построена без единой экспериментальной константы, согласие теории с экспериментом нужно считать безупречным.

2. Применение твердых электродов для анализа растворов. Снимая вольтамперную характеристику процесса в растворе данного состава, можно производить количественный анализ раствора. Действительно, поскольку для ионов данного сорта ток на электроде начинается при определенном потенциале электрода (по отношению к электроду сравнения), вольтамперная характеристика разряда в растворе сложного состава имеет вид ступенчатой кривой (см. рис. 47). При потенциале, отвечающем началу нового электрохимического процесса на электроде, ток в ячейке резко возрастает. Дальнейшее увеличение разности потенциалов, приложенной к ячейке, приводит к установлению предельного тока, пропорционального концентрации ионов данного сорта в растворе. Поэтому качественно состав раствора можно определить по положению тех точек на вольтамперной характеристике, в которых начинаются соответствующие электродные реакции.

Количественный состав раствора можно определить по величинам соответствующих предельных токов.

Использование электролиза для целей количественного и качественного анализа нашло широчайшее распространение на практике и получило название полярографического анализа.

Полярографический анализ растворов в силу ряда причин проводится преимущественно при помощи капельных ртутных электродов.

В главе X, посвященной теории полярографического анализа, мы укажем на преимущества и недостатки этого метода. Следует, однако, заметить, что в последние годы в ряде работ указывалось на целесообразность использования твердых электродов для полярографического анализа растворов. Твердые электроды во многих отношениях проще и удобнее в практическом отношении, чем ртутные. Главный недостаток твердых электродов заключается в том, что в процессе электролиза на их поверхности образуется осадок из выделяющегося вещества, изменяющий свойства электрода. Кроме того, количественный анализ растворов ранее затруднялся отсутствием теоретического выражения для величины предельного тока. Хорошее согласие теории конвективных токов в растворах с опытом позволяет последний недостаток твердых электродов считать устраненным.

В настоящее время некоторыми авторами опубликовано значительное число аналитических работ, проведенных при помощи твердых электродов [29].

3. Измерение коэффициентов диффузии. Точное измерение коэффициентов диффузии сопряжено с преодолением экспериментальных трудностей. В цитированных выше работах Б. Н. Кабa-

нова для измерения коэффициентов диффузии некоторых ионов и атомов успешно использовался электрохимический метод измерения по величине диффузионного тока.

В упоминавшейся в § 53 работе Хогге и Крейчмена был измерен коэффициент диффузии I_3^-. В работе Э. А. Айказяна и А. П. Федоровой измерен коэффициент диффузии молекул водорода. В работе В. Д. Юхтановой и др. [30] были получены значения трудноизмеримых коэффициентов диффузии двухвалентных катионов. В работе Ю. В. Плескова и Э. А. Айказяна [31] были измерены коэффициенты диффузии хинона и гидрохинона.

В табл. 11 и 12 приведены значения коэффициентов диффузии, полученные в указанных работах; эти данные позволяют составить представление о точности измерений, которая может быть достигнута с помощью дискового электрода.

В табл. 11 приведены данные Б. Н. Кабанова и Ю. Г. Сивера, А. И. Федоровой, Э. А. Айказяна, Ю. В. Плескова; в табл. 12 приведены данные В. Д. Юхтановой. Они сопоставлены с наиболее точными измерениями по диффузии в капиллярах, полученными Штакельбергом [32].

Таблица 11

Вещество	O_2 [1]	H_2 [2]	Хинон [3]	Гидрохинон [4]
D, $см^2/сек$ эксп. с помощью дискового электрода	$1{,}93 \cdot 10^{-5}$	$3{,}83 \cdot 10^{-5}$	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$	$0{,}85 \cdot 10^{-5}$
D $см^2/сек$ по диффузии в капиллярах и рассчитанные из подвижностей . . .	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	$0{,}87 \cdot 10^{-5}$

[1]) Электрохимические и литературные данные относятся к 0,05 н. H_2SO_4 при 20°.

[2]) Электрохимические данные для 1 н. H_2SO_4 при 23°; литературные данные для 2%-ного агар-агара при 23°.

[3]) Электрохимические данные для 2 н. KCl при 26°; литературные данные для фосфатного буфера с $pH = 6{,}8$ при 27°.

[4]) Электрохимические данные для 0,1 н. KCl + 10^{-3} н. H_2SO_4 при 16°; литературные данные для воды при 16°.

4. Определение порядка и механизма реакции. Важной областью применения полученных результатов является изучение с их помощью кинетики электрохимических реакций.

В виде примера рассмотрим работу А. Н. Фрумкина и Э. А. Айказяна [58] по изучению кинетики ионизации молекулярного водорода на платиновом аноде. Анод представлял из себя диск, подобный применявшемуся в более ранних опытах Э. А. Айказяна и А. И. Федоровой (см. § 56).

Таблица 12

Фон	Cd^{++}		Tl^{++}		Pb^{++}		Zn^{++}	
	на вращающ. электроде	Штакельберг	на вращающ. электроде	Штакельберг	на вращающ. электроде	Штакельберг	на вращающ. электроде	Штакельберг
1 н. KCl	7,73	7,89	15,3	15,67	8,95	9,23	7,30	7,23
0,1 н. KCl	7,10	7,16	17,5	17,44	8,69	8,65	6,62	6,73

При не слишком больших скоростях вращения плотность тока ионизации водорода определялась скоростью диффузии последнего в растворе.

Увеличение скорости вращения позволило снять диффузионные ограничения и достичь предела, при котором повышение скорости вращения не вызывало более возрастания плотности тока. Такой случай реализовался в опытах А. Н. Фрумкина и Э. А. Айказяна при достаточно большом анодном перенапряжении.

Измеренные значения плотности тока как функция корня из числа оборотов диска $\sqrt{\omega}$ для сравнительно большого анодного перенапряжения были представлены на рис. 15. На этом рисунке кривая *1* представляет зависимость тока от $\sqrt{\omega}$ для реакции первого порядка по концентрации растворенного водорода H_2, даваемую формулой (12,8). В отличие от плавной кривой *1* экспериментальная кривая имеет резко выраженный излом. Это, согласно сказанному в § 12, соответствует весьма низкому, близкому к нулевому, порядку реакции по концентрации. Кривая, отвечающая нулевому порядку реакции, изображена на том же рисунке (кривая *2*). Таким образом, измерения тока как функции скорости вращения позволили установить порядок реакции по водороду. Это дало возможность авторам сделать определенные выводы о механизме реакции.

Заметим, что, если бы аналогичные измерения производились не на дисковом электроде (т. е. равнодоступной поверхности), а на электроде другой формы, излом на кривой *2* был бы смазан за счет неравнодоступности поверхности и сделать какие-либо выводы о порядке реакции было бы затруднительно.

5. Исследование полупродуктов электрохимических реакций с помощью неоднородного дискового электрода. Новым и весьма важным приложением вращающегося дискового электрода является изучение с его помощью электродных реакций, имеющих стадийный или ступенчатый характер.

Хорошо известно, что целый ряд электродных реакций идет через промежуточную стадию, т. е. по схеме

$$\begin{aligned} A &\to B^*, \\ B^* &\to C, \end{aligned} \tag{58,1}$$

где A — исходный, C — конечный и B^* — промежуточный продукты реакции. Это относится, прежде всего, к электродным реакциям, происходящим с присоединением или отдачей нескольких электронов. В ряде случаев промежуточные продукты являются термодинамически устойчивыми и могут накапливаться до значительных концентраций. Тогда их обнаружение не представляет труда. Однако не менее часто встречаются случаи, когда промежуточный продукт электродной реакции B^* термодинамически неустойчив. Конкретные примеры таких реакций приведены в монографии А. Н. Фрумкина и др. Частицы полупродукта уже не могут накапливаться вблизи электрода в сколько-нибудь заметном количестве. При этом первая и вторая стадии реакции при обычных условиях электролиза проходят на электроде как единая реакция.

Весьма существенно найти общий метод экспериментального разделения стадий реакции и определения скорости каждой из стадий в отдельности.

Это тем более важно, что в ряде случаев скорость второй стадии электродной реакции весьма велика, и для ряда реакций стадийный их характер до сего времени не доказан.

Академик А. Н. Фрумкин [67] высказал идею о том, что частицы нестойких полупродуктов можно обнаружить, если электролиз происходит в условиях достаточно энергичного размешивания электролита. При должном выборе геометрии поток жидкости будет уносить частицы полупродукта, которые можно улавливать на другом электроде. При этом возможны два случая.

1) Когда потенциал выделения частиц полупродукта ниже, чем потенциал выделения частиц A, на второй электрод может быть подан потенциал более низкий, чем на первый электрод, так что на нем идет лишь реакция $B^* \to C$.

2) В более общем случае произвольного потенциала выделения полупродукта на второй электрод может быть подан потенциал, лежащий ниже потенциала выделения исходного продукта A. Тогда на нем будет происходить только обратная реакция $B^* \to A$. Наличие тока на втором электроде может служить убедительным доказательством существования частиц полупродукта. Более того, измеряя ток,

идущий на электроде за счет электродной реакции, в которой участвуют только частицы нестойкого полупродукта, и располагая теорией, связывающей этот ток с параметрами процесса и константой распада k, можно определить значение последней.

Поскольку времена жизни частиц нестойкого полупродукта малы, а электрод и зазор между электродами должны иметь заметную толщину (обеспечивающую электрическую изоляцию электродов), скорость жидкости, уносящей частицы полупродуктов, должна быть достаточно велика.

С другой стороны, движение жидкости должно оставаться ламинарным. В турбулентном потоке нестабильные частицы могут находиться слишком долго, возвращаться потоком к месту образования и распадаться, не достигая второго электрода.

Проведенные оценки показали, что с точки зрения эксперимента оптимальными свойствами обладает система, в которой оба электрода помещаются на поверхности вращающегося диска[1]).

Первый электрод (именуемый ниже зоной I) представляет внутренность диска. В зоне I происходит электродная реакция $A \rightarrow B^*$. Частицы полупродукта B^* частично тут же вступают во вторую стадию реакции и переходят в продукт C, а частично уносятся потоком жидкости. Увлеченные частицы полупродукта попадают на второй электрод, представляющий кольцевую зону (зона III) на внешней части диска. Между электродами находится кольцевая прослойка изолятора (зона II).

На поверхности второго электрода подан потенциал, при котором реакция $B^* \rightarrow C$ или $B^* \rightarrow A$ протекает с большой скоростью, так что концентрация полупродукта на поверхности диска в зоне III равна нулю. Перепад концентрации полупродукта между зонами I и III и увлечение их жидкостью обеспечивают поставку частиц полупродукта из зоны I в зону III механизмом конвективной диффузии.

Достоинством диска является, во-первых, равнодоступный в диффузионном отношении характер его поверхности, обеспечивающий постоянную плотность потока, образующегося во внутренней части диска (зона I) частицами полупродукта B^*. Во-вторых, турбулизация потока жидкости, увлекаемого вращающимся диском, наступает при сравнительно высоких числах Рейнольдса ($\mathrm{Re} > 4 \cdot 10^5$). Распределение концентрации полупродукта будет определяться уравнением конвективной диффузии (11, 20) на поверхность диска, в котором теперь концентрация будет зависеть от переменных (y, z). При этом предполагается, что в тех случаях, когда частицы B^* представляют ионы, раствор содержит избыток постороннего электролита и миграция отсутствует.

Система граничных условий имеет следующий вид.

В зоне I происходит реакция $A \rightarrow B$. Частицы вещества B^* образуются с постоянной скоростью равномерно по поверхности диска

[1]) Приводимый ниже расчет основан на работе [68].

в зоне I. Число частиц B^*, образующихся на 1 $см^2$ поверхности в 1 *сек*, равно плотности диффузионного потока частиц A, который дается формулой (11,30).

Исчезновение частиц полупродукта в результате электрохимической реакции можно охарактеризовать постоянной k, так что число распадающихся частиц Q равно $Q = kc|_{y=0}$, где $c|_{y=0}$ — концентрация B^* на поверхности.

Частицы полупродукта, не успевающие испытать превращения на поверхности диска в зоне I, диффундируют в поток.

Баланс частиц полупродукта гласит:

$$j_0 = kc\Big|_{y=0} - D\frac{\partial c}{\partial y}\Big|_{y=0}, \qquad r < r_1. \tag{58,2}$$

Знак минус означает, что частицы диффундируют от поверхности диска наружу.

В зоне II частицы полупродукта не возникают и не исчезают, так что здесь поток частиц равен нулю

$$\frac{\partial c}{\partial y}\Big|_{y=0} = 0, \qquad r_1 < r < r_2. \tag{58,3}$$

В зоне III скорость электродной реакции, в которую вступают частицы полупродукта, весьма велика по сравнению со скоростью их переноса к поверхности электрода, поэтому концентрация частиц полупродукта на поверхности диска равна нулю,

$$c|_{y=0} = 0, \qquad r_2 < r < r_3. \tag{58,4}$$

Вдали от поверхности диска, при $y \to \infty$, всюду концентрация полупродукта должна обращаться в нуль

$$\lim_{y\to\infty} c = 0, \qquad 0 < r < r_3. \tag{58,5}$$

Решение задачи о конвективной диффузии к поверхности «многослойного» диска с граничными условиями (58,2)—(58,5) оказывается возможным провести по методу Сэттона, изложенному в § 17.

Вводя, аналогично разобранному выше случаю пластинки, новые переменные

$$z = \frac{2}{3}\Psi^{3/4} = \sqrt{\frac{\gamma^3}{18}}\, r^{3/2} y^{3/2}, \tag{58,6}$$

$$\xi = \frac{D\gamma}{12} r^3, \tag{58,7}$$

где

$$\gamma = \sqrt{2 \cdot 0{,}51\omega}\sqrt[4]{\frac{\omega}{\nu}}, \tag{58,8}$$

можно преобразовать уравнение конвективной диффузии к виду (17,5). Перейдем к формулировке граничных условий в новых переменных.

В зоне I граничные условия запишутся в виде

$$\lim_{z\to 0}\left\{-z^{1/3}\frac{\partial c(z,\xi)}{\partial z}+h(\xi)\,c(z,\xi)\right\}=g(\xi),\qquad 0\leqslant\xi<\xi_1, \tag{58,9}$$

где

$$h(\xi)=\frac{1}{\xi^{1/3}}\frac{k}{D\sqrt[3]{\frac{\gamma^2}{D}}}\sqrt[3]{\frac{4}{9}}, \tag{58,10}$$

$$g(\xi)=\frac{1}{\xi^{1/3}}\frac{j_0}{D\sqrt[3]{\frac{\gamma^2}{D}}}\sqrt[3]{\frac{4}{9}}. \tag{58,11}$$

Помимо граничного условия (58,9), для полноты системы необходимо задать граничное условие на бесконечности. Имеем, очевидно,

$$\lim_{z\to\infty}c(z,\xi)=0. \tag{58,12}$$

На плоскости (z,ξ) точка $z=0$, $\xi=0$ является для уравнения (17,5) особой точкой. Записав $z\sim y^{3/2}\xi^{1/2}$, мы видим, что переход к $\xi\to 0$ при $z\neq 0$ отвечает неограниченному возрастанию y.

Поэтому

$$\lim_{\substack{\xi\to 0\\ z\neq 0}}c(z,\xi)=0. \tag{58,13}$$

В зоне II граничные условия принимают вид

$$\lim_{z\to 0}\left(z^{1/3}\frac{\partial c}{\partial z}\right)=0, \tag{58,14}$$

$$\lim_{z\to\infty}c(z,\xi)=0, \qquad \xi_1<\xi<\xi_2. \tag{58,15}$$

$$\lim_{\xi\to\xi_1}c(z,\xi)=c(z,\xi_1), \tag{58,16}$$

Последнее условие выражает непрерывность концентрации полупродукта при переходе из зоны I в зону II не на самой поверхности диска.

Наконец, в зоне III имеем:

$$\lim_{z\to 0}c(z,\xi)=0, \tag{58,17}$$

$$\lim_{z\to\infty}c(z,\xi)=0, \qquad \xi_2<\xi<\xi_3. \tag{58,18}$$

$$\lim_{\xi\to\xi_2}c(z,\xi)=c(z,\xi_2), \tag{58,19}$$

Мы видим, что решение каждой внутренней зоны входит в решение для внешней зоны в виде граничного условия. Именно, значение $c(z,\xi)$ для зоны I (внутреннего электрода) при $\xi\to\xi_1$ является граничным условием для зоны II (изолирующего кольца), а решение

$c(z, \xi)$ при $\xi \to \xi_2$ в зоне II — граничным условием для зоны III (внешнего электрода).

Общее решение краевой задачи может быть представлено контурным интегралом (17,8).

Для удовлетворения граничным условиям в зоне I выберем в качестве кривой интегрирования полубесконечную прямую $\lambda = 0$. Как будет ясно из дальнейшего, при этом получается выражение для $c(z, \xi)$, которое вместе со своей производной отлично от нуля при $z = 0$.

Полагая в (17,8) $A(\lambda, \rho) = 0$ и обозначив $B(0, \rho) Q(0, \rho) = f(\rho)$, имеем

$$c_1(z, \xi) = \frac{1}{2^{1/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^{\xi} f(\rho)\, \chi_2(z, \xi, \rho, \lambda = 0)\, d\rho =$$

$$= \frac{1}{2^{1/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^{\xi} f(\rho) \exp\left\{-\frac{z^2}{4(\xi - \rho)}\right\} \frac{d\rho}{(\xi - \rho)^{2/3}}. \qquad (58,20)$$

Подынтегральное выражение легко получить, разлагая бесселеву функцию $I_{-1/3}$, входящую в выражение $\chi_2(z, \xi, \rho, \lambda)$ при $\lambda \to 0$.

Функция $c_1(z, \xi)$ удовлетворяет уравнению конвективной диффузии (11,20) и предельным соотношениям

I $$\lim_{\xi \to 0} c_1(z, \xi) = 0,$$

II $$\lim_{z \to \infty} c_1(z, \xi) = 0,$$

III $$\lim_{z \to 0} c_1(z, \xi) = \frac{1}{2^{1/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^{\xi} f(\rho) \frac{d\rho}{(\xi - \rho)^{2/3}},$$

IV $$\lim_{z \to 0} \left\{ -z^{1/3} \frac{\partial c_1(r\ z)}{\partial z} \right\} = f(\xi).$$

Первые три — очевидны. Доказательство последнего приведено в цитированной работе Сэттона.

Сравнивая свойства I и II с граничными условиями (58,12) и (58,13), мы видим, что $c_1(z, \xi)$ автоматически им удовлетворяет.

Нам остается выбрать функцию $f(\rho)$ так, чтобы удовлетворить граничному условию (58,9).

Подставляя в него функцию $c_1(r, \xi)$ и учитывая приведенные предельные соотношения, находим, что этому условию отвечает интегральное уравнение

$$f(\xi) + \frac{2^{-1/3}}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} h(\xi) \int_0^{\xi} f(\rho)(\xi - \rho)^{-2/3}\, d\rho = g(\xi). \qquad (58,21)$$

Подставляя значения $h(\xi)$ и $g(\xi)$ из (58,10) и (58,11), имеем:

$$f(\xi)+a\int_0^{\xi} f(\rho)\frac{(\xi-\rho)^{-2/3}}{\xi^{1/3}}\,d\rho=\frac{b}{\xi^{1/3}}, \tag{58,22}$$

где

$$a=\frac{2^{-1/3}k}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)D\sqrt[3]{\frac{9\gamma^2}{4D}}}, \qquad b=\frac{j_0}{D\sqrt[3]{\frac{9\gamma^2}{4D}}}. \tag{58,23}$$

Интегральное уравнение (58,22) допускает точное решение, имеющее вид

$$f(\xi)=\frac{b}{1+a\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\frac{1}{\xi^{1/3}}=\frac{\alpha}{\xi^{1/3}}, \tag{58,24}$$

где

$$\alpha=\frac{b}{1+a\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}.$$

В справедливости решения (58,24) можно убедиться прямой подстановкой (58,24) в (58,22).

Учитывая (58,24), можем написать решение уравнения (11,20), удовлетворяющее граничным условиям (58,9), (58,12), (58,13) в зоне I, в виде

$$c_1(z,\xi)=\Phi(z,\xi)=\frac{\alpha}{2^{1/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\int_0^{\xi}\frac{(\xi-\rho)^{-2/3}}{\rho^{1/3}}\exp\left[-\frac{z^2}{4(\xi-\rho)}\right]d\rho. \tag{58,25}$$

Интеграл, входящий в определение функции c_1, удобно преобразовать, введя переменную $v=\frac{\xi}{\xi-\rho}$ и параметр $t=\frac{z^2}{4\xi}$. Обозначив

$$I=\int_0^{\xi}\frac{(\xi-\rho)^{-2/3}}{\rho^{1/3}}\exp\left[-\frac{z^2}{4(\xi-\rho)}\right]d\rho=\int_1^{\infty}\frac{e^{-tv}}{v(v-1)^{1/3}}\,dv,$$

дифференцируя по параметру t, имеем:

$$\frac{dI}{dt}=-e^{-t}\int_1^{\infty}\frac{e^{-t(v-1)}}{(v-1)^{1/3}}\,dv=-\frac{e^{-t}}{t^{2/3}}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right).$$

Интегрируя и учитывая, что $\lim_{t\to\infty} I(t) = 0$, получаем:

$$I(t) = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\int_t^\infty \frac{e^{-x}}{x^{1/3}}\,dx = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\frac{e^{-t/2}}{t^{1/3}}\,W_{-1/3,\,1/6}(t),$$

где $W_{-1/3,\,1/6}(t)$ — функция Уиттекера.

Таким образом, в зоне I распределение концентрации имеет вид

$$c_I(z,\,\xi) = c_I(t) = \frac{\alpha}{2^{1/3}}\,t^{-1/2}e^{-t/2}W_{-1/3,\,1/6}(t). \qquad (58{,}26)$$

В координатах $(r,\,y)$ для t имеем $t = \frac{\gamma^2}{6D}y^3$, так что для $c(r,\,y)$ находим:

$$c_I(r,\,y) = \frac{\alpha}{2^{1/3}}\left[\frac{\gamma^2}{6D}y^3\right]^{-1/6}\exp\left[-\frac{\gamma^2}{2\cdot 6\cdot D}y^3\right]W_{-1/3,\,1/6}\left[\frac{\gamma^2}{6D}y^3\right]. \qquad (58{,}27)$$

Независимость концентрации полупродукта от координаты в зоне I является следствием «равнодоступности» в диффузионном отношении поверхности диска.

Перейдем к нахождению функции $c(z,\,\xi)$ в зоне II. Для этого нужно выбрать такой путь интегрирования в (17,8), чтобы получить выражение, удовлетворяющее граничным условиям (58,14) — (58,16), в частности, с производной, обращающейся в нуль. Для этого выберем в качестве кривой интегрирования прямую $\rho = \xi_1 = \text{const}$. Полагая в (17,8):

$$A(\lambda,\,\xi_1) = 0, \quad B(\lambda,\,\xi_1)P(\lambda,\,\xi_1) = \varphi(\lambda,\,\xi_1),$$

напишем концентрацию в зоне II в виде

$$c_{II}(z,\,\xi) = \int_0^\infty \varphi(\lambda,\,\xi_1)\,\chi_2(z,\,\xi,\,\lambda,\,\xi_1)\,d\lambda =$$

$$= \frac{1}{2(\xi-\xi_1)}\int_0^\infty z^{1/3}\lambda^{2/3}\varphi(\lambda,\,\xi_1)\exp\left[-\frac{z^3+\lambda^2}{4(\xi-\xi_1)}\right]I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2(\xi-\xi_1)}\right)d\lambda \qquad (58{,}28)$$

$$(\xi_2 > \xi > \xi_1).$$

Функция $c_{II}(z,\,\xi)$ удовлетворяет предельным соотношениям

I $$\lim_{z\to\infty} c_{II}(z,\,\xi) = 0,$$

II $$\lim_{z\to 0}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_I(z,\xi)}{\partial z}\right\} = 0,$$

III $$\lim_{\xi\to\xi_1} c_{II}(z,\,\xi) = \varphi(z,\,\xi_1).$$

Таким образом, $c_{II}(z, \xi)$ автоматически удовлетворяет условиям (58,14), (58,15). Для удовлетворения условию (58,16) достаточно положить

$$\varphi(\lambda, \xi_1) = c_I(\lambda, \xi_1).$$

Подставляя это значение в (58,28) и используя (58,26), находим $c_{II}(z, \xi)$. Функцию $c_{II}(z, \xi)$ можно вычислить до конца, если c_I представить в виде экспоненты $c_I(t) = \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\frac{\alpha}{2^{1/3}} e^{-\beta t/2}$, выбрав параметр $\beta \approx 7{,}9$ так, чтобы наилучшим образом аппроксимировать $c_I(t)$, данную в (58,26). При этом

$$c_{II}(z, \xi) \approx \alpha \cdot 2^{-5/3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{\xi_1}{\xi - \frac{3}{4}\xi_1}\right)^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^2}{4\xi\left(1 - \frac{3}{4}\frac{\xi_1}{\xi}\right)}\right\}. \quad (58,29)$$

В координатах (r, y) при этом имеем:

$$c_{II}(r, y) \approx \alpha \cdot 2^{-5/3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\frac{1}{\left[1 - \frac{3}{4}\frac{r^3}{r_1^3}\right]^{2/3}} \exp\left\{-\frac{\gamma^2}{6D}\frac{y^3}{1 - \frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r^3}}\right\}. \quad (58,30)$$

Совершенно аналогично может быть найдена функция $c_{III}(z, \xi)$ в зоне III. Полагая в (57,8) $B(\lambda, \rho) = 0$, выбирая за путь интегрирования прямую $\xi = \xi_2$ и поступая аналогично предыдущему, получаем:

$$c_{III}(z, \xi) = \frac{1}{2(\xi - \xi_2)}\int_0^\infty \lambda^{2/3} z^{1/3} c_{II}(\lambda, \xi_2) \exp\left\{-\frac{z^2 + \lambda^2}{4(\xi - \xi_2)}\right\} I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2(\xi - \xi_2)}\right) d\lambda. \quad (58,31)$$

Функция c_{III} удовлетворяет уравнению конвективной диффузии и граничным условиям (58,17) — (58,19).

На опыте, однако, удобнее всего измерять полный ток, создаваемый частицами полупродукта на всю поверхность зоны III. Плотность потока частиц полупродукта на 1 *см* поверхности диска в зоне III равна

$$j = D\left(\frac{\partial c_{III}}{\partial z}\right)_{z=0} = D\sqrt[3]{\frac{9\gamma^2}{4D}}\,\xi^{1/3}\left\{z^{1/3}\frac{\partial C_{III}(z, \xi)}{\partial z}\right\}_{z=0}. \quad (58,32)$$

Для вычисления $j(\xi)$ удобнее не прибегать к дифференцированию $c_{III}(z, \xi)$, а воспользоваться следующим соотношением, вывод которого дан Сэттоном в цитированной работе:

$$\lim_{z\to 0}\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_{III}(z, \xi)}{\partial z}\right\} = \frac{2^{1/3}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)(\xi - \xi_2)^{1/3}}\int_0^\infty c_{II}\left[2\sqrt{s(\xi - \xi_2)}, \xi_2\right] e^{-s}\, ds. \quad (58,33)$$

Подставляя в (58,33) выражение для c_{II} из (58,29) и учитывая, что

$$c_{II}\left[2\sqrt{s(\xi - \xi_2)}, \xi_2\right] = 2^{-5/3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\alpha\left(\frac{\xi_1}{-\frac{3}{4}\xi_1 + \xi_2}\right)^{2/3} \exp\left\{-\frac{s(\xi - \xi_2)}{-\frac{3}{4}\xi_1 + \xi_2}\right\},$$

получаем:

$$\lim\left\{z^{1/3}\frac{\partial c_{\text{III}}(z,\xi)}{\partial z}\right\}=2^{-4/3}\alpha\left(\frac{\xi_1}{-\frac{3}{4}\xi_1+\xi_2}\right)^{2/3}\frac{-\frac{3}{4}\xi_1+\xi_2}{(\xi-\xi_2)^{1/3}\left(\xi-\frac{3}{4}\xi_1\right)}. \quad (58,34)$$

Используя (58,7), (28,23), (58,32) и (58,34), легко найти плотность тока частиц полупродукта на единицу поверхности зоны III

$$j(r)=\frac{0{,}4j_0}{1+\frac{k\delta'}{D}}\frac{r_1^2r_2}{r^3}\frac{\left(1-\frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r^3}\right)^{1/3}}{\left(1-\frac{r_2^3}{r^3}\right)^{1/3}\left(1-\frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r^3}\right)}. \quad (58,35)$$

В условиях опыта ширина изолирующего кольца обычно мала, т. е. $r_2-r_1\ll r_1$. Будем считать также, что и $r_3-r_2\ll r_2$.

Выражение (58,35) упрощается:

$$j(r)\approx\frac{j_0}{1+\frac{k\delta'}{D}}\frac{r_1^2r_2}{r^3\left[1-\frac{r_2^3}{r^3}\right]^{1/3}}. \quad (58,36)$$

Найдем величину полного тока полупродукта на всю кольцевую поверхность зоны III

$$I=2\pi\int_{r_2}^{r_3}j(r)\,r\,dr\approx\frac{0{,}8\left(1-\frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r_2^3}\right)^{1/3}I_0}{1+\frac{k\delta'}{D}}\int_1^{r_3/r_2}\frac{y^2\,dy}{(y^3-1)^{1/3}\left(y^3-\frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r_2^3}\right)}. \quad (58,37)$$

Как и следовало ожидать, этот ток пропорционален полному количеству полупродукта, выделившегося в зоне I (т. е. $\sim I_0$). Зависимость тока от величин ν и ω, определяющих конвективное движение жидкости, осуществляется через толщину диффузионного пограничного слоя δ'.

Чем больше δ', тем слабее, при прочих равных условиях, перенос вещества, тем меньше ток на поверхность зоны III.

Увеличение константы распада k также влечет за собой уменьшение полного потока на зону III.

По формуле (58,37) можно определить константу k через непосредственно измеряемые величины [1]).

---

[1]) Примечание при корректуре. Формула (58,37) находится в согласии с опытными данными полученными в работе [67].

§ 59. Растворение однородных металлов в кислотах. Растворение включений

Проблема растворения металлов в кислотах и тесно связанные с ней вопросы теории коррозийного процесса весьма сложны. Интересующихся более глубоким изучением современного состояния теории растворения, а также вопросов теории коррозии мы адресуем к специальной литературе [33]. Здесь же ограничимся рассмотрением лишь некоторых проблем растворения металлов, которые по своему характеру непосредственно примыкают к физико-химической гидромеханике.

Если металл M погружен в раствор электролита, содержащего ионы другого металла N (в том числе ионы водорода), то в принципе возможен переход ионов металла M в раствор, сопровождающийся вытеснением ионов N из раствора. Для этого необходимо, чтобы равновесный потенциал металла M стоял в ряду напряжений выше (имел более отрицательный потенциал), чем металл N в том же растворе.

Наибольший интерес представляет случай растворения с выделением водорода (растворения металлов в кислотах). Если процесс растворения происходит в электролитической ячейке, в которой растворяющийся металл служит анодом, то говорят о растворении металла под током. Если растворение не сопровождается электролизом, как, например, при погружении образца металла в кислоту, то говорят о саморастворении металла. Мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением саморастворения, поскольку электролиз представляет дополнительное усложняющее обстоятельство, не изменяющее принципиальную сторону явления.

При обсуждении проблемы саморастворения металлов мы будем отвлекаться от тех осложнений, которые возникают при растворении технических металлов, поверхность которых не однородна, а содержит всякого рода примеси и включения. Фактически металлов с однородной поверхностью не существует. Если, однако, как показал Н. Д. Томашев [34], размеры включений и неоднородностей, имеющихся на поверхности металлов, весьма малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя, то металл в диффузионном отношении будет вести себя, как совершенно однородный. Скорость растворения однородного (в этом смысле слова) металла в растворе без окислителя определяется медленной стадией процесса, слагающегося из кинетической стадии, — явлений, происходящих на самой поверхности металла, и диффузионной, связанной с отводом от поверхности выделившихся продуктов реакции.

Впервые систематическое изучение растворения металлов в кислотах было проведено Н. Н. Каяндером [35]. Им было установлено, что медленной стадией, определяющей скорость растворения ряда металлов в различных кислотах, является кинетическая стадия про-

цесса перехода частиц металла в раствор. Этот вывод впоследствии был многократно подтвержден экспериментально. В настоящее время можно считать установленным, что скорость растворения большинства однородных металлов в кислотах в отсутствие окислителя соответствует кинетической стадии процесса.

Теория растворения металлов с однородной поверхностью была впервые предложена А. Н. Фрумкиным [36]. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования автора этой теории и ряда других исследователей [36—40] в основном подтвердили правильность указанной теории.

Исследование диффузионной кинетики растворения металлов впервые было предпринято в цитированной выше (см. главу II) работе А. П. Щукарева. Систематические исследования Ван Наме [41] позволили установить, что в известных условиях быстрота процесса растворения в кислотах таких металлов, как кадмий, цинк, медь, серебро, никель и другие, лимитируется диффузионной стадией процесса.

В последнее время в работах Я. В. Дурдина и З. У. Духняковой [42] и Л. Биркумшоу и А. Риддифорда [43] было проведено систематическое и весьма полное исследование процесса растворения магния, марганца и цинка.

В работе Я. В. Дурдина и З. У. Духняковой [42] изучалось растворение марганца и магния в соляной кислоте и органических кислотах — уксусной и муравьиной.

Выделение газообразного водорода и переход атомов металла в раствор представляют быстрые стадии процесса, так что суммарная скорость процесса определяется быстротой подачи к поверхности растворяющегося образца ионов водорода при растворении в соляной кислоте и кислоты при растворении в органической кислоте. Скорость растворения образца определяется формулой

$$I = \frac{D_\eta c_\eta}{\delta_\alpha},$$

где c_α и D_η — концентрация и коэффициент диффузии ионов водорода в первом случае и органической кислоты во втором случае. Значение δ_α в случае, когда растворяющийся образец представляет вращающийся диск, дается формулой (11,31), в которой коэффициент диффузии имеет соответствующий смысл. Растворяющиеся диски из магния и марганца вращались со скоростью от 5 до 25 *об/сек*. Точная центрировка прибора обеспечивает хорошую воспроизводимость опытов, существенно лучшую, чем в опытах с растворением неподвижных образцов. Средняя погрешность измерений составляла около 2%.

Авторы наблюдали на дисках фигуры травления, в точности воспроизводившие линии тока жидкости. Рис. 11, *б* (см. стр. 74) представляет фигуры травления на поверхности диска из марганца, растворявшегося в 0,1 н. HCl.

Изучалась зависимость быстроты растворения от концентрации кислоты, скорости вращения диска, величины коэффициента диффузии, а также проводилось абсолютное количественное сравнение теоретической формулы с опытными данными. Наблюдалась строгая пропорциональность между быстротой растворения и концентрацией соляной кислоты при растворении магния и марганца как в HCl, так и в органических кислотах.

Таблица 13

Раствор	Металл	$v \cdot 100$ среднее						n среднее
		$\omega = 300$ об/мин	500 об/мин	750 об/мин	900 об/мин	1200 об/мин	1500 об/мин	
0,1 н. HCl + 0,5 н. KCl	Mg	107	132	164	172	207	225	0,52
	Mn	95	121	151	168	211	221	
0,1 н. HCl	Mg	88	109	133	146	170	189	0,49
0,15 н. HCOOH	Mg		73,5	94,5	108	122		0,55
0,15 н. CH_3COOH	Mg	43	57	69	76	80	94	0,51

Зависимость быстроты растворения от скорости вращения диска иллюстрируется табл. 13. В ней v — скорость растворения, пересчитанная на количество водорода, выделяющегося с 1 $см^2$ поверхности диска, n — показатель степени при угловой скорости в формуле (11,30).

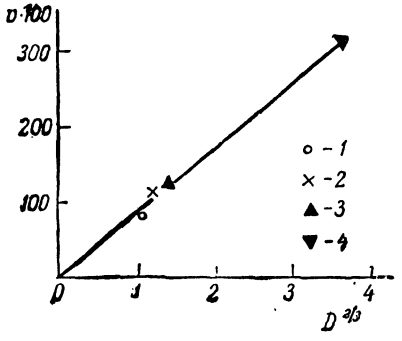


Рис. 65. Зависимость от коэффициента диффузии кислот скорости растворения Mg в кислотах:
1 — CH_3COOH; 2 — HCOOH; 3 — $(COOH)_2$; 4 — HCl.

Из табл. 13 видно, что значение показателя n не зависит от природы металла и состава кислоты и вполне удовлетворительно согласуется с его теоретическим значением $n = 1/2$. Зависимость скорости растворения магния в различных кислотах от коэффициента диффузии изображена на рис. 65. Согласно (8,15) и (11,32) скорость растворения должна быть пропорциональна $D^{2/3}$ — прямая на рис. 65. Все экспериментальные точки хорошо укладываются на теоретическую прямую.

В работе Я. В. Дурдина и З. У. Духняковой впервые было произведено абсолютное количественное сравнение вычисленных и измеренных значений скоростей растворения магния в различных кислотах. Результаты этого сравнения приведены в табл. 14. Главным

затруднением в таком сравнении служило отсутствие достаточно достоверных значений коэффициентов диффузии.

Таблица 14

Кислота	Нормальность кислоты	$v \cdot 10^7$ теоретическое	$v \cdot 10^7$ экспериментальное	Δ %
HCl	0,1	26,3	31,2	16
CH_3COOH	0,15	11,0	11,8	6
$(COOH)_2$	0,15	13,7	18,3	22
HCOOH	0,15	13,1	16,6	18

Из табл. 14 видно, что вычисленные и наблюдавшиеся абсолютные значения скорости растворения близки друг к другу. Однако измеренные значения скорости растворения выше вычисленных в среднем на 15%. Систематическое различие между теоретическими и измеренными значениями авторы объясняют увеличением истинной поверхности растворявшегося образца благодаря образованию фигур травления, а также недостаточной точностью значений коэффициентов диффузии, использованных при вычислении по формуле (8,15).

Растворение цинка в водном растворе иода изучено в работах Л. Биркумшоу и А. Риддифорда. Растворявшийся образец представлял диск довольно значительной толщины, вращавшийся на валу.

Изменение состава раствора и скорости вращения позволило изменять число Рейнольдса и Прандтля в весьма широких интервалах. Числа Рейнольдса варьировались от 142 до 5420, числа Прандтля — от 367 до 87 300. Исследовалась зависимость скорости процесса растворения от чисел Рейнольдса и Прандтля, а также входящих в эти безразмерные критерии величин — угловой скорости ω и вязкости раствора. Средняя погрешность измерений составляла 3,4%. Результаты, полученные этими авторами, приведены в табл. 15 и на рис. 66.

Таблица 15

ω, *рад · сек*$^{-1}$	5,23	7,85	10,5	15,7	20,9
10^3 δ, *см* (опыт) . . .	7,98	6,40	5,61	4,37	3,72
10^3 δ, *см* (теория) . . .	7,36	6,01	5,20	4,25	3,68

В таблице указаны значения толщин диффузионных слоев, вычисленные по формуле (11,31) с помощью полученных экспериментально значений скорости растворения.

Сравнение результатов показывает, что имеет место хорошее совпадение теоретических и опытных величин. При больших скоростях вращения расхождение между ними лежит в пределах ошибок измерений.

Изменение состава раствора (от концентрации иода, равной 0,002, до 0,16 грамм-эквивалент на литр) позволило изменять его вязкость в широких пределах. Наблюдавшееся при этом изменение

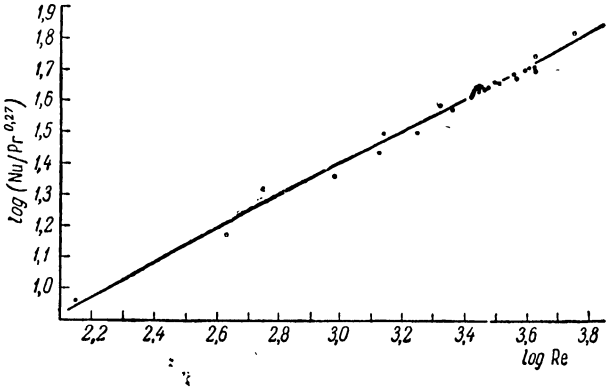


Рис. 66. Опыты Биркумшоу и Риддифорда по растворению цинка.

скорости растворения показывает, что последняя пропорциональна $\nu^{-0,76}$. Теоретическое значение согласно (11,32) $\sim \nu^{-0,83}$. Результаты измерений сведены авторами в эмпирическую формулу

$$Nu = 0,56\,Re^{0,53}\,Pr^{0,27}.$$

Сравнивая это выражение с (11,32), мы видим, что качественное согласие вполне удовлетворительное. Однако степень при Re несколько больше, а при Pr несколько меньше теоретической.

Как отмечают авторы, эти отличия связаны с некоторой (хотя и незначительной) турбулизацией потока, наблюдавшейся в условиях опыта. Эта турбулизация создавалась, в частности, держателем, в котором укреплялся растворившийся образец.

В указанных работах скорость процесса растворения металлов определялась чисто диффузионными факторами. Однако весьма часто изменение условий опыта приводит к переходу реакции из диффузионной в кинетическую область. Например, в работе Гальперна [44], в которой изучалось растворение меди в водном растворе аммиака [$Cu + 4NH_3 + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2OH^- + Cu(NH_3)_4^{++}$], растворявшийся образец представлял диск радиусом $\approx 0{,}8$ *см*, вращавшийся с угловыми скоростями от ~ 8 до 13,7 *об/сек*. В зависимости от давления кислорода в сосуде над поверхностью раствора кинетика

растворения имела различный характер. В табл. 16 приведены относительные скорости растворения (измеренные для двух давлений и рассчитанные по формуле (11,32).

Таблица 16

Скорость вращения диска, *об/сек*	Скорость растворения относительная (измеренная)		Рассчитанная
	низкие давления $P_{O_2}=1{,}1$ *атм*	высокие давления $P_{O_2}=7{,}8$ *атм*	
8	1	2	1
9,1	1,2	—	—
11	1,3	2	1,2
13,7	1,4	2	1,3

Из таблицы видно, что в пределах точности эксперимента скорость растворения при низких давлениях пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения, при высоких давлениях не зависит от скорости (процесс переходит в кинетическую область).

Если в растворе находится какое-либо вещество, могущее реагировать с ионами водорода на электроде (окислитель), то картина растворения существенно изменяется. В этом случае медленный процесс разряда ионов водорода заменяется реакцией ионизации кислорода.

При одинаковых потенциалах скорость процесса ионизации кислорода гораздо больше скорости разряда ионов водорода. Поэтому в присутствии окислителя скорость растворения многих металлов определяется скоростью подачи окислителя к поверхности металла. В качестве примера можно привести процесс растворения цинка в кислоте.

Скорость растворения в этих случаях равна диффузионному потоку окислителя к поверхности растворяющегося образца, с учетом количества атомов окислителя, требующихся для окисления иона водорода, и количеством ионов водорода, которые должны образоваться на поверхности для перехода атома металла в раствор. Это обстоятельство было экспериментально подтверждено Кингом с сотрудниками [16], а также З. У. Духняковой, которая показала, что скорость растворения цинка в присутствии окислителя совпадает при тех же условиях размешивания со скоростью растворения магния и марганца и определяется формулой (11,32).

Другим случаем растворения однородных металлов, в котором существенную роль играют диффузионные процессы, является рассмотренный Я. М. Колотыркиным [45] процесс растворения при начальной концентрации ионов металла в растворе, равной нулю.

Было установлено, что в стационарных условиях в этом случае процесс растворения идет в смешанной области, когда скорость процессов обмена частицами между твердой (металлической) и жидкой фазами равна скорости отвода растворившихся частиц металла

$$I = j_{\text{диффф}} = \frac{Dc_1}{\delta},$$

где I — суммарная скорость перехода частиц из металла в раствор, $j_{\text{диффф}}$ — диффузионный поток растворившихся частиц. Величина c_1 представляет концентрацию насыщенного раствора у поверхности металла.

Концентрация ионов металла в толще раствора равна нулю по условию. Зависимость концентрации c_1 от скачка потенциала $\Delta\varphi$ на границе металл — раствор определяется равновесной формулой (44,3).

В то же время скорость растворения I равна скорости выделения водорода, определяемой формулой Тафеля. Поэтому можно написать:

$$\frac{Dc_1}{\delta} = \text{const}\ e^{-\frac{F\Delta\varphi}{2RT}}. \qquad (59,1)$$

Подставляя сюда значение c_1, выраженное через $\Delta\varphi$ по формуле (44,3), считая, что растворяющийся образец имеет форму диска, вращающегося с угловой скоростью ω, а также учитывая, что δ, согласно выражению (11,31), зависит от ω, получаем:

$$\sqrt{\omega}\, e^{\frac{n_{\text{м}} F\Delta\varphi}{RT}} = \text{const}\ e^{-\frac{F\Delta\varphi}{2RT}}.$$

Отсюда можно найти стационарное значение скачка потенциала растворяющегося металла с зарядностью ионов $n_{\text{м}}$

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F}\frac{1}{n_{\text{м}} + \frac{1}{2}} \ln \sqrt{\omega} + \text{const}. \qquad (59,2)$$

Величина $\Delta\varphi$ оказывается пропорциональной $\ln \sqrt{\omega}$.

Таким образом, выведенные нами теоретические формулы могут с успехом применяться для расчета скоростей растворения в тех случаях, когда скорости растворения лимитируются диффузионной стадией процесса.

На практике очень редко приходится иметь дело с растворением совершенно чистых металлов, не содержащих никаких примесей и инородных включений.

Наличие инородных включений в основной массе металла существенно отражается на его растворимости.

Значение включений состоит в том, что они образуют с основным металлом гальванический элемент. Если перенапряжение для выделения водорода на включении меньше, чем на основном металле, включение

будет служить катодом этого элемента. На катоде происходит выделение водорода; основной металл, служащий анодом, переходит в раствор.

Действие таких гальванических элементов, получивших название локальных элементов, представляет основной механизм растворения неоднородных и технических металлов. Впервые представление о локальных элементах было выдвинуто Н. Н. Каяндером. Быстрота растворения определяется значением суммарного тока, текущего в системе локальных элементов, действующих на поверхности металлов.

Мы не можем здесь останавливаться на изложении всех вопросов, касающихся механизма действия локальных элементов. Им посвящена весьма обширная литература [46]. Заметим лишь, что размеры неоднородностей, встречающихся на практике, изменяются в весьма широких пределах — от молекулярных до макроскопических (порядка сантиметров). Часто приходится также встречаться с растворением неоднородных тел и конструкций, состоящих из нескольких металлов. В связи с этим величина тока, проходящего через локальный элемент, колеблется в широких пределах. В случае больших включений величина омического сопротивления на пути тока весьма велика и через локальный элемент протекает ток, малый по сравнению с предельным током. В этом случае величина тока определяется чисто электрическими факторами. Напротив, при небольших размерах включения, весьма малых по сравнению с размерами растворяющегося образца, омическое сопротивление раствора сравнительно мало. Механизм растворения технических металлов определяется многими факторами. В случае неоднородностей больших размеров существенным фактором может стать скорость диффузии ионов водорода или атомов окислителя к включению на поверхности металла.

Предположим, что включение представляет полоску шириной h в основной массе металла. Последний будем считать полубесконечной пластинкой, обтекаемой ламинарным потоком жидкости. Обозначим через l расстояние от переднего края пластинки до края включения.

При таких условиях вопрос нахождения диффузионного потока на включение эквивалентен задаче о потоке вещества на «лакированную» пластинку, рассмотренной в § 18.

Формула (18,18) дает:

$$j = \frac{j_{\text{пр}}}{\left[1-\left(\frac{l}{x}\right)^{3/4}\right]^{1/3}},$$

где $j_{\text{пр}}$ определяется формулой (15,11).

Поэтому

$$j = 0{,}3\,\frac{Dc_0\sqrt{U}}{\sqrt{\nu}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{x}}\,\frac{1}{\left[1-\left(\frac{l}{x}\right)^{3/4}\right]^{1/3}}. \qquad (59,3)$$

Полный поток, отнесенный к единице ширины включения, равен

$$I=\frac{0{,}3\,Dc_0}{\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\nu}}\int_{l}^{l+h}\frac{\sqrt{U}}{\sqrt{x}}\cdot\frac{1}{\left[1-\left(\frac{l}{x}\right)^{3/4}\right]^{1/3}}\,dx. \qquad (59{,}4)$$

Вводя переменную $x=l+y$, получаем:

$$I=\frac{0{,}3\,Dc_0\sqrt{U}}{\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\nu}}\cdot\frac{1}{\sqrt{l}}\int_{0}^{h}\frac{dy}{\sqrt{1+\frac{y}{l}}\left[1-\frac{1}{\left(1+\frac{y}{l}\right)^{3/4}}\right]^{1/3}}. \qquad (59{,}5)$$

Считая, что $h\ll l$, можно разложить подынтегральное выражение в ряд и написать:

$$I\approx\frac{0{,}3\,Dc_0\sqrt{U}}{\sqrt{\nu}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}}\cdot\frac{h^{2/3}}{\sqrt{l}}\cdot\frac{3l^{1/3}}{2\left(\frac{3}{4}\right)^{1/4}}\approx\frac{Dc_0\sqrt{U}}{\sqrt{\nu}}\cdot\frac{h^{2/3}}{l^{1/6}}\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}. \qquad (59{,}6)$$

На практике часто приходится иметь дело с работой локального элемента в условиях естественной конвекции. В этом случае, подставляя вместо $j_{\text{пр}}$ его значение согласно выражению (23,29), получаем аналогично (59,6) диффузионный поток на включение в металлической пластинке, ориентированной вертикально,

$$I\approx 0{,}7\,\mathrm{Pr}^{3/4}D\left[\frac{gc_0}{4\nu^2\rho}\left(\frac{\partial c}{\partial\rho}\right)\right]^{1/4}c_0\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{l^{1/12}h^{2/3}}{\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}}.$$

Диффузионный поток на включение при ламинарном режиме движения жидкости зависит от положения включения (его расстояния от края пластинки) и пропорционален $h^{2/3}$ как при вынужденной, так и при естественной конвекции.

При турбулентном размешивании жидкости положение изменяется. Релаксационные явления здесь будут затушевываться беспорядочными турбулентными пульсациями, так что диффузионный поток на включение будет в этом случае пропорционален его площади. Однако он все же будет зависеть от положения включения на поверхности металла. В том случае, когда включения содержатся в растворяющейся пластинке, эта зависимость будет определяться формулой (26.1). Зависимость скорости растворения от положения включения менее резкая, чем при ламинарном течении жидкости. Полученные выше характеристические выражения для потока на включение определяют скорость растворения неоднородного металла в том случае, когда она лимитируется только диффузией частиц к включениям. Некоторые другие случаи растворения — растворение шероховатостей, углов и углублений — были рассмотрены в § 29.

§ 60. Применение вращающегося дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии [1])

Развитие кинетики электрохимических реакций в последние годы ознаменовалось началом систематического изучения таких экектродных реакций, протекание которых тесно связано с сопутствующими химическими реакциями в объеме раствора.

Последние принято разделять на два класса.

Первый из них — так называемые кинетические реакции. Кинетическими реакциями принято именовать такие процессы, при которых электродная реакция частично поддерживается за счет продуктов объемной химической реакции в растворе. Один из продуктов последней диффундирует к электроду и вступает на нем в электродную реакцию.

Принципиальная схема подобного процесса может быть записана в виде

$$\begin{array}{ll} \text{объем} & \text{электрод} \\ n\,\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} m\,\mathrm{B} & \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}, \end{array}$$

где A, B и C символы веществ, входящих в реакции в соответствующих стехиометрических соотношениях, определяемых коэффициентами n и m. Вещество B восстанавливается на электроде, вещество A на электроде при данном потенциале не восстанавливается. k_1 и k_2 — константы скорости реакции.

К классу каталитических реакций принято относить реакции, при которых вещество, участвующее в электродной реакции, частично регенерируется в результате объемной реакции, в которую вступают продукты электродной реакции.

Принципиальную схему таких реакций можно представить в виде

$$\begin{array}{ll} \text{объем} & \text{электрод} \\ n\,\mathrm{A} + m\,\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C} & \mathrm{C} \rightarrow l\,\mathrm{A}. \end{array}$$

Вещество C в результате электродной реакции превращается в вещество A. Последнее переходит в объем раствора и, реагируя там с веществом B, регенерируется в вещество C.

Результирующая скорость процесса восстановления вещества C определяется диффузией соответствующих реагентов и скоростью реакции окисления вещества A веществом B.

Систематическое изучение кинетических и каталитических процессов, начатое чехословацкими исследователями, проводилось до настоящего времени при помощи капельного ртутного электрода.

---

[1]) Содержание этого параграфа основано на совместной работе Я. Коутецкого и автора [70].

Общая теория процессов, происходящих в этом приборе, была развита в работах Я. Коутецкого, которые будут кратко освещены в § 104.

Однако имеются все основания считать, что вращающийся дисковый электрод как прибор для изучения кинетических и каталитических токов имеет некоторые преимущества перед капельным электродом: процессы на вращающемся диске происходят при стационарном режиме.

Последнее обстоятельство позволяет без труда получать расчетные формулы для сравнительно сложных случаев реакций. Наличие подобных формул является необходимой предпосылкой для изучения скорости химических реакций. Вместе с тем, изучение стационарных процессов проще и с экспериментальной стороны.

Мы не ставим себе целью охватить все разнообразие различных кинетических и каталитических процессов. На нескольких примерах мы поясним характерную методику решения задач, возникающих при изучении кинетических и каталитических процессов.

В качестве первого примера рассмотрим кинетический процесс, идущий по схеме

$$\begin{array}{ll} \text{объем} & \text{электрод} \\ A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B & A \longrightarrow C. \end{array}$$

Реакция имеет квазимономолекулярный характер в том смысле, что константы скорости реакции $B \rightleftarrows A$ могут при этом зависеть от концентрации какого-либо вещества D, имеющегося в растворе:

$$k_2 = k_2[D].$$

В дальнейшем введем обозначения

$$k_2 = \rho, \quad k_1 = \rho\sigma, \quad \text{где } \sigma = \frac{k_1}{k_2[D]}.$$

Если c_1 и c_2 — концентрации веществ A и B соответственно в объеме раствора, вдали от электрода, то условие равновесия запишется в виде

$$c_2^{(0)} - \sigma c_1^{(0)} = 0. \tag{60,1}$$

При этом общая концентрация раствора имеет заданное значение:

$$c_1^{(0)} + c_2^{(0)} = c_0. \tag{60,2}$$

Рассмотрим теперь уравнения для распределения концентраций вблизи поверхности реакции, которой служит плоскость вращающегося диска $y = 0$.

Здесь происходит конвективный перенос частиц и одновременно объемная химическая реакция, в ходе которой исчезают и появляются молекулы вещества A и B.

Вблизи поверхности реакции равновесие будет нарушено, так как на самой поверхности вещество A исчезает в результате электродной реакции.

Мощность объемных источников вещества A и B может быть написана в виде

$$Q_1 = \rho c_2 - \sigma\rho c_1, \qquad Q_2 = -\rho c_2 + \sigma\rho c_1,$$

где ρc_2 — число молекул B исчезающих (равное числу молекул A возникающих) в данном месте раствора, отнесенное к 1 $см^3$ в 1 $сек$; $\rho\sigma c_1$ имеет аналогичный смысл.

Уравнения конвективной диффузии при наличии объемных источников согласно (8,10) могут быть написаны в виде

$$v\frac{dc_1}{dy} = D\frac{d^2c_1}{dy^2} + \rho(c_2 - \sigma c_1), \tag{60,3}$$

$$v\frac{dc_2}{dy} = D\frac{d^2c_2}{dy^2} - \rho(c_2 - \sigma c_1). \tag{60,4}$$

При написании (60,3) и (60,4) мы использовали специфическую особенность вращающегося диска, поверхность которого является равнодоступной в диффузионном отношении (при условии пренебрежения краевыми эффектами). Концентрации c_1 и c_2 можно считать не зависящими от координат r и φ в цилиндрической системе координат (y, r, φ) [1]).

Кроме того, для упрощения выкладок мы положили коэффициенты диффузии частиц A и B равными друг другу. На практике они часто имеют весьма близкие значения. Случай $D_1 \neq D_2$ не имеет принципиального отличия от рассмотренного ниже, но требует более длинных выкладок.

Граничными условиями на бесконечности служат соотношения (60,1) и (60,2). Сформулируем еще граничные условия на поверхности диска. Мы будем предполагать, что электродная реакция является весьма быстрой, так что концентрация c_1 вещества A у поверхности диска удовлетворяет условию

$$c_1 = 0 \quad \text{при} \quad y = 0, \tag{60,5}$$

т. е. мы ограничимся режимом предельного диффузионного потока.

Вещество B на электроде не исчезает и не появляется. Поэтому его концентрация c_2 удовлетворяет условию

$$\frac{dc_2}{dy} = 0 \text{ при } y = 0. \tag{60,6}$$

Можно без труда получить решение системы уравнений (60,3)—(60,4) при указанных граничных условиях, если объемная химическая реакция является достаточно быстрой. Ниже этому условию будет придан более точный смысл.

---

[1]) Случай $D_1 \neq D_2$ был рассмотрен Р. Р. Догонадзе [63].

Для решения системы удобно ввести новые неизвестные функции:

$$\varphi = \rho(c_2 - \sigma c_1), \tag{60,7}$$

$$\psi = c_1 + c_2. \tag{60,8}$$

Складывая (60,3) и (60,4), находим, что функция ψ удовлетворяет уравнению

$$v\frac{d\psi}{dy} = D\frac{d^2\psi}{dy^2}. \tag{60,9}$$

Умножая (60,3) на σ и вычитая из (60,4), находим:

$$v\frac{d\varphi}{dy} = D\frac{d^2\varphi}{dy^2} - \alpha\varphi, \tag{60,10}$$

где обозначено

$$\alpha = \rho(1+\sigma) = k_2\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right). \tag{60,11}$$

Напишем теперь граничные условия для новых неизвестных функций ψ и φ. Из (60,2) следует:

$$\psi \to c_0 \text{ при } y \to \infty, \tag{60,12}$$

тогда как (60,1) дает:

$$\varphi \to 0 \text{ при } y \to \infty. \tag{60,13}$$

На поверхности реакции в силу (60,5) находим:

$$\varphi = \rho\psi \text{ при } y = 0. \tag{60,14}$$

Из (60,6) получаем:

$$\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = \left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0},$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{y=0} = -\rho\sigma\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right) = -\rho\sigma\left(\frac{d\psi}{dy}\right) \text{ при } y = 0. \tag{60,15}$$

В силу формулы (11,26) общее решение (60,9) можно написать в виде

$$\psi = a_1\int_0^y \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\} dt + a_2,$$

где a_1 и a_2 — произвольные постоянные.

Учитывая граничное условие (60,12) и вводя обозначения § 11, имеем:

$$a_2 = c_0 - a_1\delta,$$

так что

$$\psi = a_1\int_0^y \exp\left\{\int_0^t \frac{v(t')\,dt'}{D}\right\} dt + (c_0 - a_1\delta). \tag{60,16}$$

Для решения (60,10) предположим, что скорость объемной химической реакции настолько велика, что всегда имеет место неравенство

$$v\frac{d\varphi}{dy} \ll \alpha\varphi. \tag{60,17}$$

Тогда вместо (60,10) мы можем написать $\varphi \approx \varphi_0$, где φ_0 удовлетворяет уравнению без конвективного члена

$$\frac{d^2\varphi_0}{dy^2} - \frac{\alpha}{D}\varphi_0 = 0. \tag{60,18}$$

Решение (60,18) с учетом (60,13) имеет вид

$$\varphi_0 = a_3 e^{-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,y}. \tag{60,19}$$

Граничные условия (60,14) и (60,15) дают:

$$a_1 = \frac{c_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}} + 1\right)\delta}, \quad a_3 = \rho\,(c_0 - a_1\delta)$$

и

$$\psi = \frac{c_0\left(\frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\right)}{\left(1 + \frac{\delta}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\right)}\int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v\,(t')\,dt'\right\}dt + (c_0 - a_1\delta), \tag{60,20}$$

$$\varphi_0 = \rho\,(c_0 - a_1\delta)\exp\left\{-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,y\right\}. \tag{60,21}$$

Из формул (60,20) и (60,21) без труда можно найти распределения концентраций c_1 и c_2:

$$c_1 = \frac{\rho\psi - \varphi_0}{\alpha},$$

$$c_2 = \frac{\rho\sigma\psi + \varphi_0}{\alpha}.$$

Основной интерес представляет суммарная скорость реакции, выражаемая формулой

$$j = D\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = D\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = Da_1 = \frac{Dc_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}} + 1\right)\delta} = \frac{j_0}{1 + \frac{\sigma}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\alpha}}},$$

где j_0 — диффузионный поток, определяемый формулой (11,30).

Величину $\sqrt{\frac{D}{\alpha}} = \delta_к$ можно по аналогии с δ назвать толщиной кинетического слоя. На расстоянии $\delta_к$ от поверхности реакции

$y=0$ величина φ практически обращается в нуль. Это означает, что вне слоя толщиной $\delta_к$ объемная химическая реакция протекает равновесным образом. Только в слое раствора толщиной $\delta_к$ на поверхности электрода происходит кинетический (неравновесный) химический процесс.

В случае диска $\delta_к$, как и δ имеет одно и то же значение по всей поверхности диска. С помощью толщин δ и $\delta_к$ можно записать j в виде

$$j=\frac{j_0}{1+\sigma\frac{\delta_к}{\delta}}.$$

Подставляя значения j_0 и δ находим:

$$j=\frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\left(1+\frac{\sigma}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}}\sqrt{\frac{D}{\alpha}}\right)}=$$

$$=\frac{Dc_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\left[1+\frac{\sigma}{1{,}61}\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}}\right]}. \qquad (60{,}22)$$

Для выяснения конкретного значения условия (60,17) следует вычислить поправку к φ следующего приближения. Полагаем

$$\varphi=\varphi_0+\varphi_1,$$

где $\varphi_1\ll\varphi_0$ и удовлетворяет уравнению

$$D\frac{d^2\varphi_1}{dy^2}-\alpha\varphi_1=v\frac{d\varphi_0}{dy}. \qquad (60{,}23)$$

Подставляя значение $v(y)$ по формуле (11,18), находим для φ_1 выражение

$$\varphi_1=-\frac{1}{4}\frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}\alpha}a_3 y e^{-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}y}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}y+\frac{1}{3}\left(\frac{\alpha}{D}\right)y^2\right].$$

С помощью φ_1 можно получить уточненное выражение для граничного условия на поверхчости диска.

Элементарные вычисления приводят к условию

$$-\rho\sigma\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0}=\left(\frac{d\varphi_0}{dy}\right)_{y=0}\left[1+\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3}\left(\frac{D}{\nu}\right)}\right].$$

Из последней формулы мы видим, что найденное выше решение, в котором был опущен конвективный член, справедливо, если выполнено неравенство

$$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3}\left(\frac{D}{\nu}\right)}\ll 1. \qquad (60{,}24)$$

Оно имеет простой смысл: если учесть, что основное изменение функции φ происходит на толщине кинетического подслоя $\delta_к$, то неравенство (60,17) с учетом (11,18) можно представить в виде

$$\sqrt{\nu\omega}\left(\sqrt{\frac{\omega}{\nu}}\,\delta_к\right)^2 \frac{\varphi_0}{\delta_к} \ll \alpha\varphi_0,$$

или, подставляя значение $\delta_к$, находим:

$$\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1, \tag{60,25}$$

что по порядку величины совпадает с (60,24).

Из неравенства (60,24) следует, что в случае быстрой химической реакции основное изменение φ происходит на расстоянии от поверхности $\delta_к$, которое мало по сравнению с толщиной диффузионного слоя δ. Поскольку на расстоянии $y \ll \delta$ конвективный перенос вещества мал, мы могли пренебрегать конвективным членом в левой части уравнения (60,10).

Следует заметить, что скорость объемных химических реакций обычно велика, так что неравенство (60,24) выполняется при всех разумных значениях условий скорости диска.

Рассмотрим теперь другой типичный пример кинетического процесса. Предположим, что объемная реакция определяется схемой

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

и имеет, таким образом, бимолекулярный характер. В этом случае плотность объемных источников имеет вид

$$Q_1 = k_2 c_2 - k_1 c_1^2,$$
$$Q_2 = \frac{1}{2} k_1 c_1^2 - \frac{1}{2} k_2 c_2.$$

Коэффициент $^1/_2$ означает, что при исчезновении одной молекулы вещества A возникает $^1/_2$ молекулы вещества B.

В этом случае распределение концентраций веществ A и B определяется уравнениями

$$v\frac{dc_1}{dy} = D\frac{d^2c_1}{dy^2} + k_2 c_2 - k_1 c_1^2, \tag{60,26}$$

$$v\frac{dc_2}{dy} = D\frac{d^2c_2}{dy^2} - \frac{1}{2} k_2 c_2 + \frac{1}{2} k_1 c_1^2. \tag{60,27}$$

Граничные условия на бесконечности можно записать в виде

$$k_1 c_1^2 - k_2 c_2 = 0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{60,28}$$

Последнее равенство выражает, очевидно, условие равновесия. Мы будем считать, что константа скорости реакции $B \to 2A$ велика

по сравнению с константой скорости обратной реакции, так что в объеме раствора имеет место неравенство

$$c_2^{(0)} \gg c_1^{(0)}.$$

Тогда граничное условие (60,2) можно написать в виде

$$c_2^{(0)} \approx c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{60,29}$$

По-прежнему ограничиваясь случаем весьма быстрой электродной реакции, можно считать граничные условия на поверхности диска имеющими вид (60,5) и (60,6). Для решения системы уравнений (60,26) и (60,27) введем новую неизвестную функцию:

$$\psi = c_1 + 2c_2.$$

Умножая (60,27) на 2 и вычитая из (60,26), находим, что ψ удовлетворяет уравнению (60,9), решение которого уже известно. Выражая c_2 через ψ и c_1, можем записать (60,26) в виде

$$v\frac{dc_1}{dy} = D\frac{d^2c_1}{dy^2} + k_2\frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2. \tag{60,30}$$

Полагая, как и в рассмотренном выше примере мономолекулярной реакции, что скорость объемной химической реакции достаточно велика, можно пренебречь конвективным членом в (60,30) и переписать уравнение в виде

$$D\frac{d^2c_1}{dy^2} + k_2\frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2 = 0. \tag{60,31}$$

Полагая, что изменение функции ψ происходит на толщине диффузионного слоя δ, а изменение c_1 — в пределах толщины кинетического слоя $\delta_к \ll \delta$, можно получить первый интеграл (60,31). Наше предположение позволяет в области изменения c_1 считать ψ величиной постоянной. Тогда, умножая (60,31) на $\frac{dc_1}{dy}$ и интегрируя, находим:

$$D\left(\frac{dc_1}{dy}\right)^2 + k_2\psi c_1 - \frac{k_2c_1^2}{2} - 2k_1\frac{c_1^3}{3} = \Gamma, \tag{60,32}$$

где Γ — постоянная интегрирования. Мы воспользуемся уравнением (60,32) для формулировки граничного условия для функции ψ.

На поверхности $y = 0$ в силу (60,5) имеем:

$$\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}.$$

С другой стороны, в силу (60,6)

$$\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = \left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}. \tag{60,33}$$

В том приближении, в котором ψ мало изменяется в слое $\delta_к$, можно связать его с постоянной Γ, рассмотрев уравнение (60,32) в области значений y, лежащих в пределах $\delta > y > \delta_к$.

При $y > \delta_к$ можно считать, очевидно,

$$\psi \approx 2c_2 + c_1^{(0)} \approx 2c_2 \gg c_1^{(0)},$$

$$c_1 \approx c_1^{(0)} \sim \sqrt{\frac{k_2 c_2}{k_1}} \sim \sqrt{\frac{k_2}{2k_1}}\sqrt{\psi} \sim \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\, c_0,$$

$$\frac{dc_1}{dy} \approx 0.$$

Кроме того, здесь выполнено неравенство

$$\psi c_1^{(0)} \sim c_2 c_1^{(0)} \gg \left(c_1^{(0)}\right)^2.$$

Поэтому мы можем опустить в (60,32) первый и третий члены и переписать его в виде

$$k_2 \psi c_1^{(0)} - \frac{2}{3} k_1 \left(c_1^{(0)}\right)^3 = \Gamma.$$

Подставляя для $c_1^{(0)}$ его значение, имеем:

$$\frac{\sqrt{2}}{3} \frac{k_2^{3/2}}{k_1^{1/2}} \psi^{3/2} = \Gamma.$$

Последняя формула определяет значение ψ при $y \sim \delta_к$. Считая, что

$$\psi_{y \sim \delta_к} \approx \psi_{y=0},$$

и подставляя значение Γ в (60,33), получаем:

$$\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = k\psi_{y=0}^{3/4}, \tag{60,34}$$

где

$$k = \left(\frac{k_2^3}{k_1 D^2}\right)^{1/4} \sqrt[4]{\frac{2}{9}}.$$

Граничное условие для ψ вдали от диска в силу (60,29) имеет простой вид

$$\psi \to 2c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{60,35}$$

Решение уравнения (60,9) при граничных условиях (60,34) и (60,35) идентично с проведенным в § 12 решением задачи о смешанной кинетике.

Мы видели в § 12, что решение задачи может быть написано в виде

$$\psi = \frac{2c_0 - \psi_{y=0}}{\delta} \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(t')\,dt'\right\} dt + \psi_{y=0}, \tag{60,36}$$

где $\psi_{y=0}$ удовлетворяет алгебраическому уравнению

$$(\psi_{y=0})^{3/4} + \frac{1}{k\delta}(\psi_{y=0}) - \frac{2c_0}{k\delta} = 0. \qquad (60,37)$$

Решение последнего уравнения может быть без труда получено графически, как это пояснялось в § 12. Для этого необходимо задаться числовым значением безразмерного параметра

$$\mu = \frac{c_0^{1/4}}{k\delta}.$$

Величина потока на поверхности, определяющего скорость суммарной реакции, равна

$$J = D\frac{2c_0 - \psi_{y=0}}{\delta}. \qquad (60,38)$$

Выясним еще законность сделанных приближений. Для этого необходимо оценить значение толщины кинетического слоя $\delta_к$. Точная оценка может быть получена из решения уравнения (60,30). Последнее, однако, не имеет аналитического решения. Поэтому мы ограничимся лишь самой грубой оценкой, написав:

$$D\frac{d^2c_1}{dy^2} \sim \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_к^2}$$

и

$$D\frac{d^2c_1}{dy^2} \quad \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_к^2} \sim k_2\psi \sim k_2c_2^{(0)} \sim k_2c_0.$$

Находим:

$$\delta_к \sim \sqrt{\frac{D}{k_2^{1/2}k_1^{1/2}c_0^{1/2}}} = \sqrt[4]{\frac{D^2}{k_1k_2c_0}}. \qquad (60,39)$$

Условие пренебрежения конвективным членом в уравнении (60,30) можно представить в виде

$$v(\delta_к)\frac{c_1^{(0)}}{\delta_к} \ll k_2\psi \sim k_2c_0$$

или

$$\left(\frac{\omega}{\sqrt{k_1k_2c_0}}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1. \qquad (60,40)$$

Условие постоянства ψ на длине $\delta_к$ сводится к неравенству

$$\delta_к \ll \delta_0.$$

Подстановка $\delta_к$ из (60,39) и δ из (11,31) показывает, что последнее неравенство тождественно с (60,40). В обоих разобранных примерах мы ограничились рассмотрением наиболее часто встречающегося на практике случая быстрой химической реакции. Обратный случай

медленной химической реакции требует решения с помощью рядов, которое имеет громоздкий вид.

В заключение рассмотрим случай каталитической реакции, идущей по квазимономолекулярному механизму, который характеризуется схемой

объем	электрод
$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$	$A \to B.$

При этом

$$k_2 = k_2[D].$$

Уравнения для распределения концентраций совпадают с (60,3)—(60,4). Граничные условия вдали от диска совпадают с (60,1) и (60,2). Однако на поверхности диска граничные условия должны быть сформулированы заново. Если рассмотреть предельный режим быстрой электродной реакции, на поверхности электрода все подходящие частицы A будут вступать в реакцию, и на диске концентрация c_1 будет удовлетворять уравнению (60,5).

Второе граничное условие получается из следующего рассуждения: поверхность $y = 0$ служит стоком частиц A и источником частиц B. В стационарном состоянии число вступающих в электродную реакцию и исчезающих частиц A должно быть равно числу образующихся частиц B, т. е.

$$D\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = -D\left(\frac{dc_2}{dy}\right)_{y=0}. \tag{60,41}$$

Знак минус показывает, что поток частиц A и поток частиц B направлены в разные стороны.

Для решения поставленной задачи введем, как и в первом примере, новые неизвестные функции ψ и φ. Считая химическую реакцию быстрой, можем написать для φ формулу (60,19). Граничные условия для ψ имеют вид

$$\left.\begin{aligned} &\rho\psi = \varphi = \text{const} \quad \text{при} \quad y = 0, \\ &\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = \left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} + \left(\frac{dc_2}{dy}\right)_{y=0} = 0, \\ &\psi \to c_0 = \text{const} \quad \text{при} \quad y \to \infty. \end{aligned}\right\} \tag{60,42}$$

Условия (60,42) показывают, что ψ вместе со своей производной имеет постоянное значение на обоих пределах интегрирования. Это означает, что всюду

$$\psi = c_1 + c_2 = \text{const} = c_0.$$

Соответственно этому

$$\varphi = \rho c_0 e^{-\sqrt{\frac{a}{D}}y}.$$

Плотность потока на электрод равна

$$j = D\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = \frac{D}{\rho}\frac{d}{dy}\left(\frac{\rho\psi - \varphi}{1+\alpha}\right) = -\frac{D}{\alpha}\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{y=0} =$$

$$= \rho c_0 \sqrt{\frac{D}{\alpha}} = c_0 k_2 \sqrt{\frac{D}{k_1 + k_2}}. \qquad (60{,}43)$$

Мы видим из (60,43), что при сделанных предположениях поток на электрод не зависит от размешивания и определяется исключительно кинетикой объемной реакции и диффузией вещества. Для этого должно выполняться неравенство

$$\delta_к \approx \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \ll \delta \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

или

$$\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{2/3}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1.$$

Число подобных примеров кинетических и каталитических процессов можно было бы значительно умножить, поскольку каждому механизму химической реакции отвечает своя схема процесса, т. е. своя система уравнений диффузии и граничных условий.

Сравнение вычислений для капельного электрода и вращающегося диска ясно показывает, что в последнем случае вычисления несравненно проще. Это означает, что в случае дискового электрода могут быть разобраны более сложные схемы процессов, в частности, включающие необратимые электрохимические реакции.

Диск, как поверхность реакции, имеет то важное достоинство, что он позволяет изучать процессы в стационарных условиях, которые можно широко варьировать, изменяя скорость вращения диска.

§ 61. Нестационарная конвективная диффузия. Время установления стационарного режима

Выше рассматривались различные случаи стационарного режима конвективной диффузии и концентрационной поляризации.

В ряде случаев, однако, приходится сталкиваться с процессами нестационарной диффузии. Так, например, при наложении э. д. с. в электрохимической ячейке в моменты времени, непосредственно следующие за включением, в цепи течет ток, превышающий предельный диффузионный (при фиксированном значении потенциала электрода). По мере обеднения токопроводящими ионами раствора в области, непосредственно прилегающей к электроду, величина тока постепенно снижается. За некоторое время T, которое мы будем называть временем установления стационарного режима, величина текущего тока снизится до значения, равного значению предельного тока при данном режиме размешивания.

В некоторых случаях в электрохимической практике приходится иметь дело с другим случаем установления стационарного режима. Речь идет о включении в ячейку заданной плотности тока i, превышающей величину предельного диффузионного тока (включение заданного тока осуществляется введением в цепь большого омического сопротивления, лимитирующего суммарный ток в цепи).

При прохождении тока через раствор происходит обеднение раствора вблизи электрода и соответствующий рост потенциала электрода. При обращении в нуль концентрации токопроводящих ионов у поверхности электрода потенциал электрода неограниченно растет и режим прохождения постоянной плотности тока прекращается. В этом случае время установления T представляет промежуток времени, в течение которого концентрация токопроводящих ионов на поверхности электрода обращается в нуль.

При изучении гетерогенных реакций в некоторых случаях целесообразно проводить процесс в нестационарных условиях; в начальные моменты времени скорость реакции определяется стадией реакции и последняя переходит в диффузионную стадию только по прошествии времени T установления стационарного режима.

Впервые вопрос о нестационарных явлениях в гетерогенных процессах был подробно изучен А. Н. Соколовым [54]. А. Н. Соколов изучал нестационарный режим концентрационной поляризации в неподвижной жидкости. Предполагалось, что ток, текущий через электрохимическую ячейку, лимитируется отводом (быстротой диффузии) продуктов реакции от поверхности электрода.

Следует отметить, что работа А. Н. Соколова была первым исследованием, в котором дан теоретический, расчетный анализ явлений, возникающих при прохождении тока через электролитическую ячейку.

Ниже мы рассмотрим некоторые случаи установления стационарного режима конвективной диффузии. При этом мы ограничимся стационарным режимом размешивания, т. е. будем считать, что скорость движения жидкости, обтекающей поверхность реакции, постоянна во времени и является известной функцией координат.

§ 62. Случай заданной концентрации у поверхности

Этот случай отвечает, например, электролизу при постоянном потенциале, когда изменяется во времени плотность тока, текущего на электрод.

В начальный момент плотность диффузионного тока может быть как угодно велика, но по мере обеднения раствора вблизи поверхности электрода эта плотность снижается. По прошествии времени установления она достигает значения предельной плотности тока на электрод, зависящей от скорости размешивания жидкости.

Для вычисления времени установления стационарного режима рассмотрим диффузионный поток на вращающийся дисковый электрод,

к которому в момент времени $t=0$ прикладывается достаточно большая э. д. с., так чтобы концентрация токопроводящих ионов у поверхности электрода $c_{y=0}=0$ при всяком $t>0$.

Для простоты мы будем считать, что в растворе имеется значительная добавка постороннего электролита.

Уравнение конвективной диффузии будет иметь вид

$$\frac{\partial c}{\partial t}+v_y\frac{\partial c}{\partial y}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{62,1}$$

Граничными условиями служат:

$$c=c_0 \quad \text{при} \quad t=0, \quad y\geqslant 0, \tag{62,2}$$

$$c=0 \quad \text{при} \quad y=0, \quad t>0, \tag{62,3}$$

$$c=c_0 \quad \text{при} \quad y\to\infty, \quad t\geqslant 0. \tag{62,4}$$

Оценим по порядку величины члены уравнения (62,1). Очевидно, что при $t<T$ конвективный член в нем мал по сравнению с диффузионным. Действительно, в начальный момент у поверхности электрода существует весьма большой градиент концентрации и поток вещества, переносимого диффузией, велик по сравнению с конвективным потоком.

Если обозначить через $\delta_{\text{диффф}}$ толщину диффузионного слоя при диффузии в неподвижной среде

$$\delta_{\text{диффф}}=\sqrt{Dt}, \tag{62,5}$$

то можно написать при малых значениях y

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\approx\frac{Dc}{\delta^2_{\text{диффф}}}.$$

Учитывая, что при $y<\delta_0$ (где δ_0 — толщина гидродинамического пограничного слоя), согласно формулам (11,18) и (11,31) можно положить $v_y=-v_0\frac{y^2}{\delta_0^2}=-\alpha y^2$ $\left(\text{где } v_0=6{,}5\sqrt{\nu\omega} \text{ и } \delta_0=3{,}6\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\right)$.

Тогда имеем:

$$v_y\frac{\partial c}{\partial y}\approx v_0\frac{\delta_{\text{диффф}}}{\delta_0^2}c.$$

Условие, в силу которого диффузионный поток велик по сравнению с конвективным, можно записать в виде

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\approx D\frac{c}{\delta^2_{\text{диффф}}}\gg v_0\frac{\delta_{\text{диффф}}c}{\delta_0^2}.$$

Это неравенство будет выполнено при значениях

$$\delta_{\text{диффф}}\ll\left(\frac{\delta_0^2 D}{v_0}\right)^{1/3} \tag{62,6}$$

или при временах

$$t \ll \frac{1}{\omega}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}. \tag{62,7}$$

Диффузионный и конвективный потоки делаются сравнимыми между собой (по порядку величины) и устанавливается стационарный режим конвективной диффузии при

$$t \approx T \approx \frac{1}{\omega}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}. \tag{62,8}$$

Определим теперь процесс установления стационарного режима диффузии количественно и рассмотрим зависимость диффузионного потока от времени.

В начале процесса, при $t \ll T$, можно опустить в выражении (62,1) конвективный член и свести это выражение к обычному уравнению диффузии в неподвижной среде

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2}. \tag{62,9}$$

Решением уравнения (62,9), удовлетворяющим граничным условиям (62,2) — (62,4), служит:

$$c_1 = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}\,dz. \tag{62,10}$$

Учтем теперь существование конвекции по методу последовательных приближений, считая конвективный поток малой добавкой к молекулярному. При этом в производную $\frac{\partial c}{\partial y}$ в уравнении (62,1) вместо c следует подставить концентрацию, определяемую формулой (62,10).

Решение уравнения (62,1) будем искать по методу последовательных приближений, написав:

$$c = c_1 + c_2, \tag{62,11}$$

где c_1 — решение диффузионного уравнения в неподвижной среде и c_2 — некоторая малая поправка.

Поправка c_2 определится уравнением

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} + \frac{v_0 c_0 y^2}{\delta_0^2\sqrt{\pi Dt}}\cdot e^{-\frac{y^2}{4Dt}}. \tag{62,12}$$

Граничными условиями для c_2 будут:

$$\begin{aligned} c_2 &= 0 \quad \text{при} \quad y = 0,\\ c_2 &= 0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \end{aligned} \tag{62,13}$$

Выражение (62,12) является уравнением типа уравнения теплопроводности с источниками тепла. Поскольку мы в дальнейшем будем

интересоваться только потоком вещества на поверхность реакции, в уравнении (62,12) можно ограничиться областью малых (по сравнению с $\sqrt{Dt})\,y$ и принять экспоненту $e^{-\frac{y^2}{4Dt}}$ равной единице. Это тем более необходимо, что выражение для скорости, использованное в уравнении конвективной диффузии (62,12), справедливо только при малых значениях y.

При такой замене выражение (62,12) значительно упростится и приобретет вид

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} + \frac{Dy^2 c_0}{\sqrt{\pi t}}\beta, \qquad (62,14)$$

где $\beta = \frac{v_0}{\delta_0^2 D^{3/2}}$.

Решение уравнения (62,14), при граничных условиях (62,13), удобно искать, используя метод преобразования Лапласа.

Умножая уравнение (62,14) на e^{-st} и интегрируя его по переменной t в пределах от нуля до бесконечности, находим следующее уравнение для изображения функции:

$$sF = DF'' + D\beta y^2 c_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{s}}. \qquad (62,15)$$

Выражение (62,15) является уравнением с полными производными и может быть решено без труда. Очевидно,

$$F = Ae^{-\sqrt{\frac{s}{D}}y} + Be^{\sqrt{\frac{s}{D}}y} + \frac{D\beta y^2 c_0}{s^{3/2}} + \frac{2\beta D^2 c_0}{s^{5/2}}. \qquad (62,16)$$

Первые два члена этого выражения представляют общее решение однородного уравнения (62,15), вторые два члена — частное решение неоднородного уравнения (62,15).

Исходя из граничных условий (62,13), можно написать для изображения F следующие условия:

$$F(0) = 0; \qquad F(\infty) = 0. \qquad (62,17)$$

Учитывая последние, находим:

$$A = -\frac{2\beta D^2 c_0}{s^{5/2}}, \quad B = 0.$$

Окончательно получаем для F:

$$F = \left[-\frac{2\beta D^2}{s^{5/2}}e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}y} + \frac{1}{s^{3/2}}\beta y^2 + \frac{2\beta D^2}{s^{5/2}}\right]c_0. \qquad (62,18)$$

Чтобы перейти от F к c_2, нет необходимости производить обратное преобразование выражения Лапласа, а можно воспользоваться таблицами для изображений и их оригиналов, имеющимися в ряде руководств. Используя, например, таблицу в монографии А. В. Лыкова

«Теплопроводность нестационарных процессов», получаем выражение для искомого оригинала c_2:

$$c_2(y, t) = \frac{c_0 8\sqrt{\pi}}{15}\beta D^2 t^{3/2} + \frac{2c_0 3Dy^2}{3}\sqrt{\pi t} - 2c_0\beta D^2\int_0^t e^{-\frac{y^2}{4Dz}}\frac{t-z}{\sqrt{\pi z}}\,dz. \tag{62,19}$$

Полученное решение для c_2 удовлетворяет, очевидно, граничному условию на поверхности диска $y=0$, не не удовлетворяет условию на бесконечности. Последнее обстоятельство связано с тем, что мы перешли от уравнения (62,12) к (62,14), заменив весьма быстро убывающее выражение $y^2 e^{-\frac{y^2}{4Dt}}$ на растущую с возрастанием y функцию y^2. Это ограничивает область применимости решения (62,19), которое можно использовать только для малых значений y.

Решение не упрощенного уравнения (62,12) приводит к громоздким выражениям, совпадающим при малых значениях y с (62,19). Поэтому выражение (62,19) можно использовать для нахождения интересующего нас потока на поверхность реакции — плоскость $y=0$. Поток вещества на 1 $см^2$ поверхности диска равен

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = D\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} + D\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

Подставляя значения c_1 и c_2 из выражений (62,10) и (62,19) получаем:

$$j = \frac{Dc_0}{\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{y^2}{4Dt}} + \frac{\beta c_0 D^2 t}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \frac{y}{z^{3/2}}e^{-\frac{y^2}{4Dz}}\,dz -$$

$$- \frac{D^2\beta c_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-\frac{y^2}{4Dz}}\frac{y\,dz}{\sqrt{z}} + \frac{4}{3}c_0 D^2\beta y\sqrt{\pi t}. \tag{62,20}$$

Прежде чем перейти к пределу $y=0$, следует преобразовать входящий в выражение (62,20) интеграл. Для этого вводим в него новую переменную

$$\frac{y}{2\sqrt{Dz}} = u.$$

После простых преобразований получаем окончательно:

$$\lim_{y\to 0}\int_0^t \frac{y}{z^{3/2}}e^{-\frac{y^2}{4Dz}}\,dz = 2\sqrt{\pi D},$$

$$\lim_{y\to 0}\int_0^t e^{-\frac{y^2}{4Dz}}\frac{y}{\sqrt{z}}\,dz = 0.$$

Используя эти выражения для последних интегралов, получаем следующее выражение для плотности потока вещества на поверхность диска:

$$j = Dc_0 \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + 1{,}02 \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} t \right]. \qquad (62{,}21)$$

Первое слагаемое в формуле (62,21) представляет, очевидно, поток вещества, переносимый молекулярной диффузией. Оно было получено впервые в цитированной работе А. Н. Соколова. Второй член правой части указанной формулы характеризует конвективный поток вещества для такого времени t, прошедшего с начала реакции, для которого можно считать конвективный поток еще крайне малым по сравнению с молекулярным потоком вещества. Очевидно, что конвективный поток вещества будет мал по сравнению с молекулярным для промежутков времени с начала реакции меньших, чем характерное время T, определяемое выражением

$$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \approx \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} T, \qquad (62{,}22)$$

T — время установления стационарного режима конвективной диффузии. Разумеется, для времен $t \geqslant T$ формула (62,21), выведенная в предположении, что конвективный поток вещества весьма мал по сравнению с диффузионным, неприменима. По прошествии времени T устанавливается стационарный режим конвективной диффузии вещества. Это означает, что при $t \approx T$ в уравнении конвективной диффузии (62,1) становится малым уже не член $v_y \frac{\partial c}{\partial y}$, а член $\frac{\partial c}{\partial t}$, который можно опустить. Тогда распределение вещества и поток вещества на поверхность реакции оказываются не зависящими от времени.

§ 63. Установление режима при заданной плотности тока

Другим встречающимся на практике случаем установления режима является включение в электрохимическую ячейку заданной плотности тока [55], превышающей предельную плотность диффузионного тока (при данных условиях размешивания).

Поддержание постоянной плотности тока достигается включением тока через весьма большое омическое сопротивление, так чтобы последнее было велико по сравнению со всеми другими сопротивлениями в цепи. В этом случае граничным условием на поверхности электрода вместо условия (62,3) является:

$$i = (nF) D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \text{const}. \qquad (63{,}1)$$

Условия, начальное и на бесконечности, остаются прежними. При малых значениях t можно пренебречь конвективным членом в уравнении (62,1).

Распределение концентрации определяется при этом уравнением (62,9). Решение уравнения (62,9), удовлетворяющее начальному условию (62,2) и граничному условию (62,4), можно написать в виде

$$c = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\left\{ c_0 \int_0^\infty e^{-\frac{(\xi-y)^2}{4Dt}}\, d\xi + \int_0^\infty f(-\xi)\, e^{-\frac{(\xi+y)^2}{4Dt}}\, d\xi \right\}. \qquad (63,2)$$

Граничному условию (63,1) можно удовлетворить, положив функцию $f(-\xi)$ равной

$$f(-\xi) = c_0 - \frac{2\sqrt{\pi Dt}\, i}{(nF)\, D}.$$

Подставляя это значение $f(-\xi)$ в уравнение (63,2) и производя простые преобразования, получим решение, удовлетворяющее указанным граничным и начальному условиям, в виде

$$c = c_0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}}\, e^{-\frac{y^2}{4Dt}} + \frac{2iy}{nFD\sqrt{\pi}} \int_{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-z^2}\, dz. \qquad (63,3)$$

Переходя от интегрирования по z к интегрированию по t и интегрируя по частям, можем переписать последнее выражение в виде

$$c = c_0 - \frac{i}{nF\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}}\, e^{-\frac{y^2}{4D\tau}}. \qquad (63,3')$$

В частности, на поверхности электрода, при $y = 0$, концентрация

$$c_1 = c_0 - \frac{2i}{(nF)}\sqrt{\frac{t}{\pi D}}. \qquad (63,4)$$

Последняя формула была получена Сандом [56], но в выводе ее автором была допущена некоторая неточность.

Из формулы (63,4) следует, что концентрация у поверхности уменьшается во времени и обращается в нуль по прошествии промежутка времени T_0,

$$T_0 = \left(\frac{nF}{2i}\right)^2 \pi D c_0^2. \qquad (63,5)$$

Уменьшению концентрации потенциал определяющих ионов отвечает по формуле Нернста

$$\varphi_к = \frac{RT}{(nF)} \ln c_{y=0} + \varphi_0$$

рост потенциала катода $\varphi_к$. При $t \to T$ потенциал катода неограниченно возрастает. При этом режим процесса нарушается (например, началом новой электрохимической реакции).

Однако нужно заметить, что формула (63,5) для времени установления режима получена без учета влияния конвекции. Перенос вещества конвекцией способствует более медленному обеднению раствора у поверхности электрода, т. е. увеличению времени установления режима T_0. Чтобы учесть это влияние, введем в уравнение переноса (62,1) конвективный член $v_y \frac{\partial c}{\partial y}$ как малую поправку. Таким образом, будем искать решение уравнения (62,12) в виде

$$c = c_1 + c_2, \tag{63,6}$$

где c_1 — решение уравнения (62,9).

Подставляя выражение (63,6) в уравнение (62,12), получаем для c_2

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + v_y \frac{\partial c_1}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2}. \tag{63,7}$$

Подставляя сюда значение $\frac{\partial c_1}{\partial y}$ из решения (63,3), находим:

$$c = c_1 + c_2 = c_0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}}\, e^{-\frac{y^2}{4Dt}} + \frac{2iy}{nFD\sqrt{\pi}} \int_{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy + \\ + 0{,}17 \frac{\omega^{3/2} j y^2 t}{\sqrt{\nu D}} + 0{,}08 i t^2 \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}}. \tag{63,8}$$

По поводу формулы (63,8) можно сделать те же замечания, что и о выражении (62,19). На поверхности электрода

$$c = c_0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}} + 0{,}08 \frac{\omega^{3/2} i t^2}{\nu^{1/2}}. \tag{63,9}$$

Формулой (63,9) можно пользоваться только для малых времен, когда третий член ее мал по сравнению со вторым.

По мере прохождения тока через раствор концентрация на поверхности уменьшается и при $t = T$ обращается в нуль. При этом, очевидно,

$$c_0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{T}{\pi D}} + 0{,}08 \frac{\omega^{3/2} T^2 i}{\sqrt{\nu}} = 0. \tag{63,10}$$

Формула (63,10) показывает, что время, в течение которого концентрация у поверхности обращается в нуль, оказывается увеличенным из-за конвекции. В отсутствие размешивания кривая $i = i\left(\frac{1}{\sqrt{T}}\right)$ обращается в прямую, проходящую через начало коорди-

нат. Размешивание изменяет вид функции $i\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)$ и зависимость i от $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$ перестает быть прямолинейной (рис. 67).

Влияние естественного размешивания на время установления стационарного режима изучалось Батлером и Армстронгом [57], предложившими экспериментальную формулу для выражения зависимости i от $\frac{1}{\tau}$:

$$i = i_0 + \frac{\alpha}{\tau}, \qquad (63,11)$$

где i_0 и α — константы, зависящие от режима размешивания.

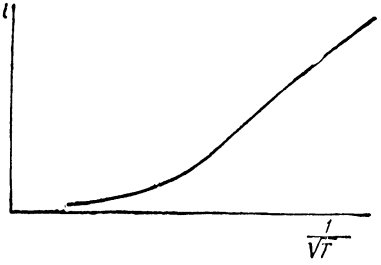


Рис. 67. Зависимость тока i на электрод от времени.

Подобный вид зависимости i от τ кажется весьма странным: формула (63,11) не переходит в (63,5) при уменьшении интенсивности размешивания и означает, что установление режима требует бесконечно большого времени.

Если изобразить экспериментальные данные Батлера и Армстронга на кривой $i = i\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)$, то получается кривая, изображенная на рис. 67. Кривая эта качественно согласуется с формулой (63,10): при больших $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$ она превращается в прямую, при малых $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$ кривая растет медленнее, чем линейно. Поэтому можно предполагать, что формула (63,11) является лишь неудачной экстраполяцией экспериментальных данных. Разумеется, провести количественное сравнение теоретической формулы (63,10) с экспериментальными данными Батлера и Армстронга не представляется возможным из-за совершенно различных условий размешивания.

В заключение следует указать, что в последние годы получили широкое развитие новые методы исследования кинетики электрохимических процессов, которые позволили проводить исследования в неподвижных растворах. Эти методы основаны на кратковременных измерениях вольтамперной характеристики разряда. Такие измерения проводятся, например, с помощью осциллографической аппаратуры. Поскольку за время измерения жидкость практически не успевает прийти в движение, раствор можно считать совершенно неподвижным.

Развитие указанной методики экспериментальных исследований сопровождалось развитием теории интегрирования уравнений диффузии в неподвижных средах при различных граничных условиях, отвечающих разным условиям проведения опыта (наложение постоянного тока, пилообразного напряжения, напряжения линейно растущего

во времени и т. п.) и разной кинетике (обратимые процессы, реакции разных порядков по концентрации).

Изложение этих вопросов не может входить в задачи данной книги. Мы ограничимся лишь ссылкой на монографию Делахея [48], посвященную этому кругу вопросов, а также ссылками на некоторые работы, появившиеся после опубликования этой монографии.

Существенный прогресс в развитии кинетики электродных реакций и реакций в растворах был достигнут в работах последних лет, посвященных исследованию кинетических и каталитических процессов. Эти работы, начатые чехословацкими исследователями, получили особенно плодотворное развитие на основе теории кинетических и каталитических процессов в полярографии, развитой Я. Коутецким.

В § 60 для случая дискового электрода был использован математический метод, развитый Я. Коутецким для капельного электрода. В последнем случае, однако, расчет имеет гораздо более громоздкий характер. Аналогичным методом было рассмотрено множество каталитических и кинетических реакций [59]. Обширная библиография имеется в монографии Делахея [48].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
2. E. Eiken, Z. phys. Chem. **59**, 72 (1907).
3. Agara. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A), **169**, 217 (1938); Agar, Far. Soc. Disc. **1**, 26 (1947).
4. Фольмер, ЖФХ **5**, 319 (1934); А. Н. Фрумкин, Phys. Z. Soc. Union **4**, 364 (1932); Ergebn. exakt. Naturwiss. **7**, 235 (1928); В. А. Зарянский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и дзета-потенциал, ГОНТИ, 1938; М. Дол, Основы электрохимии, ОНТИ, 1937; М. И. Темкин, ЖФХ **15**, 296 (1941); А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
5. Л. В. Канторович и В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, Гостехиздат, 1949.
6. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **15**, 784 (1941).
7. C. Wagner, J. Elektrochem. Soc. **98**, 116 (1951).
8. B. Wagner, Handb. Metallphysik **1**, t. 2, 196 (1940); А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 1475 (1949); В. С. Даниель-Бек, ЖФХ **22**, 697 (1948); T. Hoar, J. Agar, Far. Soc. Disc. **1**, 162 (1947).
9. В. Г. Левич, ЖФХ **18**, 335 (1944); О прохождении тока через растворы (диссертация), Казань, 1943.
10. Nernst, Z. phys. Chem. **35**, 20 (1900); Nernst u. Merriam, Z. phys. Chem. **53**, 235 (1905).
11. Centnerschwer, Z. phys. Chem. **141** (A), 297 (1929); Van Name, Z. phys. Chem. **73**, 97 (1910).
12. Мюллер, Acta physicochimica URSS, № 3 (1935).
13. E. Eiken, Z. Elektrochem. **58**, 342 (1932).
14. Brunner, Z. phys. Chem. **47**, 56 (1904).
15. Van Name, Am. Journ. Sci. **29**, 230 (1910).
16. Kinga, Shack, Am. Chem. Soc. **57**, 1212 (1935); King a. Brawerman, Am. Chem. Soc. **54**, 1744 (1932).
17. Wilderman, Z. phys. Chem. **66**, 445 (1909).

18. Б. Н. Кабанов и Ю. Г. Сивер, ЖФХ 22, 53 (1948).
19. Б. Н. Кабанов, ЖФХ 23, 428 (1949).
20. E. Hogge a. M. B. Kraichman, ACS 76, 1431 (1954).
21. Э. А. Айказян и А. И. Федорова, ДАН СССР 86, 1137 (1952).
22. Г. А. Аксельруд, ЖФХ 27, № 10, 1446 (1953).
23. Trümpler a. Zeller, Helv. Chim. Acta 34, 952 (1951).
24. A. Brenner, Proc. Educational Sessions of Twentyvinth. Ann. Convention, Am. Electrochem. Soc., p. 28 (1941).
25. N. Ibl, Helv. Chim. Acta 37, 1149 (1953); N. Ibl, W. Rüegg u. G. Trümpler, Helv. Chim. Acta 37, 1624 (1933).
26. И. А. Багоцкая, ДАН СССР 85, 1057 (1952).
27. А. И. Федорова и Г. Л. Видович, ДАН СССР 109, 135 (1951).
28. E. Eckert, Heat and Masstransfer, N. Y., 1950, p. 141; Г. А. Михайлов, Сов. котлотурбостроение, № 12 (1939); Г. Н. Кружилин и В. А. Шваб, ЖТФ 5, № 4 (1935).
29. Kolthoff a. Linghein, Phys. Chem. 45, 1079 (1941); Скобец, Зав. лабор. 13, 2, 133 (1947); Ляликов, Зав. лабор. 14, 2, 141 (1948); Чирков, Зав. лабор. 14, 11, 1300 (1948).
30. А. И. Федорова, Г. Л. Видович, Л. И. Богуславский, В. Д. Юхтанова, Доклад на IV Совещании по электрохимии.
31. Э. А. Айказян, Ю. В. Плесков, ЖФХ 31, 205 (1957).
32. M. Stackelberg, M. Pilgram u. V. Toome, Zs. f. Elektrochem, 57, 342 (1953).
33. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951, гл. XIV.
34. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945; Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947.
35. Н. Н. Каяндер, ЖРФХО 13, отдел 1 (1881).
36. А. Н. Фрумкин, Труды Второй конференции по коррозии металлов, Изд. АН СССР, т. I, 1940.
37. А. И. Шултин, Труды Второй конференции по коррозии металлов, т. I; ЖФХ 15, 359, 370, 399 (1941); 18, 611 (1944).
38. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР 23, 446, 450 (1911); ЖФХ 15, 346 (1946).
39. И. А. Багоцкая, ЖФХ 25, 459 (1951).
40. Я. В. Дурдин, Журн. общ. хим. 17, 844, 862 (1947).
41. Van Name, Z. phys. Chem. 73, 97 (1910).
42. Я. В. Дурдин и З. У. Духнякова, Сб. статей по общей химии, т. I, 1953, стр. 157.
43. L. L. Bircumshaw a. A. C. Riddiford, J. Chem. Soc., p. 598 (1951); p. 1490 (1951); p. 698 (1952); p. 701 (1952).
44. J. Halpern, J. Electrochem. Soc. 100, № 10, 42 (1953).
45. Я. М. Колотыркин, ЖФХ 25, 1248 (1951).
46. Г. В. Акимов, Успехи химии 12, 374 (1943); Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН СССР 58, 819, 1669, 1973 (1947); 59, 75, 399 (1948); В. Пальмаер, Труды Менделеевского съезда 2 (1937).
47. R. Brdicka, Collection suppl. II, 19, 41 (1954).
48. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957.
49. Я. Коутецкий, Доклад на IV совещании по электрохимии, М., 1956.
50. J. Koutecky, Collection 18, 597 (1953).
51. J. Koutecky, R. Brdicka, Collection 12, 237 (1947).
52. J. Koutecky, Nature 174, 232 (1954).
53. J. Koutecky, Collection 18, 311 (1953).
54. А. Н. Соколов, Труды Отделения физических наук Общества любителей естествознания, т. 3, в. 2, 1890, стр. 22.
55. В. Г. Левич, Acta physicochimica URSS 19, 133 (1944).

56. Sand, Phil. Mag. **1**, 45 (1900); Karnoglanoff, Z. Elektrochem. **12**, 5 (1906).
57. Butler a. Armstrong, Proc. Roy. Soc. **139**, 406 (1933).
58. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, ДАН СССР **100**, **315** (1955).
59. H. Matsuda, Bull. Chem. Soc., Japan **26**, 342 (1953); I. Kolthoff, J. Jordan, S. Prager, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5221 (1954); H. Rubin, F. Collins, J. Phys. Chem. **58**, 958 (1954); A. Hickling, J. Maxwell, Trans. Far. Soc. **51**, 44 (1955); Z. Gierst, Z. Elektrochem. **59**, 784 (1954); W. Stricks, I. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2085 (1956); T. Kambara, Bull. Chem. Soc., Japan **27**, 523, 527, 529 (1954); J. Tachi, T. Kambara, Bull. Chem. Soc., Japan **28**, 25 (1955); T. Kambara, Z. phys. Chem., N. F. **5**, 52 (1955); M. Smutek, Chem. Listy **47**, 963 (1953).
60. Р. Р. Догонадзе, В. Г. Левич, Ю. А. Чизмаджев, ЖФХ **33**, вып. 5 (1959).
61. Coehn a. Schnurman, Zeitschr. f. Physik **46**, 354 (1928); C. Reed a. W. Schriever, Journ. Chem. Physik **17**, 955 (1949); W. Schriever a. Ferguson, Journ. Chem. Physik **19**, 609 (1951); J. Faria, Comp. Rendus, 235, № 21 (1952); D. MacInnes, T. Shedlowsky a. L. Longworth, Journ. Chem. Physik **18**, 233 (1950).
62. В. Г. Левич, Статья в сб. Некоторые вопросы теоретической физики, МИФИ, 1958.
63. Р. Р. Догонадзе, ИСФХ **32**, 2437 (1958).
64. S. K. Friedlander, A. J. Ch. E. Journ. **3**, 43 (1957).
65. W. E. Ranz, W. R. Marshall, Chem. Eng. Progr. **48**, 141, 173 (195).
66. H. Kramers, Rhysica **12**, 61 (1946).
67. А. Н. Фрумкин и Л. И. Некрасов, ДАН СССР **126**, № 1 (1939).
68. Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, Статья в сб. Некоторые вопросы теоретической физики, МИФИ, 1958; ДАН СССР **126**, № 5 (1959).
69. С. С. Духин, Б. В. Дерегин, Коллоидный журнал **20**, 705 (1958); ДАН СССР **121**, 503 (1958); Коллоидный журнал **21**, 37 (1959).
70. Я. Коутецкий, В. Г. Левич, ЖФХ **32**, 1565 (1958); ДАН СССР **117**, 441 (1957).

Обзоры

Agar, Discuss. of Farad. Soc., 1947, № 1, p. 26.
Tobias, J. Am. Electrochem. Soc. **99**, 359 (1953).
Vielstich, Z. f. Elektrochem. **57**, № 8 (1953).
N. Ibl, Chimica 9, 135 (1955).

ГЛАВА VII

КАПИЛЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 64. Поверхностный слой

Граница соприкосновения объемных фаз вещества носит название поверхностного слоя или, коротко, поверхности [1].

Поверхностным слоем следует называть тонкий объемный слой, окружающий геометрическую поверхность раздела, в котором свойства вещества заметно отличаются от его свойств в объемных фазах. Толщина поверхностного слоя не является строго определенной, так как изменение свойств вещества происходит непрерывно. Однако вдали от критической точки толщина переходного слоя составляет всего несколько молекулярных слоев и во всяком случае она весьма мала по сравнению с длиной волны видимого света. На это непосредственно указывают данные по отражению света от поверхности жидкости. Вблизи критической точки толщина поверхностного слоя резко увеличивается и достигает весьма заметных значений.

Мы ограничимся приближением, в котором толщина поверхностного слоя будет бесконечно малой, т. е. будем рассматривать поверхность раздела фаз как геометрическую поверхность. Свойства объемных фаз будем считать неизменными вплоть до самой поверхности раздела.

Поскольку толщина поверхностного слоя имеет порядок молекулярных размеров, такое приближение является вполне оправданным при рассмотрении макроскопических свойств жидкостей. Так как свойства вещества в поверхностном слое отличаются от его объемных свойств, то поверхность обладает свободной энергией F^{Σ}, отличной от энергии объемных фаз (отнесенных к одному и тому же количеству молекул).

Мы рассмотрим лишь случай однокомпонентной системы.

Свободная энергия поверхности F^{Σ} определяется как

$$F^{\Sigma} = F - (F_1 + F_2),$$

где F — свободная энергия системы, состоящей из двух фаз, разделенных поверхностью, и $F_1 + F_2$ — сумма свободных энергий фаз, вычисленная в предположении, что обе фазы остаются однородными

вплоть до поверхности раздела. Свободная энергия поверхности является термодинамическим потенциалом переменных T и Σ, где T — температура и Σ — площадь поверхности. Поэтому

$$dF^{\Sigma} = -S^{\Sigma}\,dT + \sigma\,d\Sigma,$$

где S^{Σ} — энтропия поверхности.

Величина [1])

$$\sigma = \left(\frac{\partial F^{\Sigma}}{\partial \Sigma}\right)_T$$

представляет свободную энергию единицы поверхности при постоянной температуре. Очевидно, что работа обратимого изотермического расширения поверхности dA равна убыли свободной энергии, т. е.

$$dA = -\sigma\,d\Sigma.$$

Величина σ носит название поверхностного, или пограничного, натяжения.

В однокомпонентной системе свободная энергия поверхности полностью определяется двумя параметрами, например Σ и T. Поэтому поверхностное натяжение σ является функцией только температуры T.

Поверхностное натяжение жидкостей падает с температурой. Общепринятой и достаточно обоснованной теории зависимости поверхностного натяжения от температуры нет. Универсальный характер зависимости поверхностного натяжения от температуры проявляется лишь вблизи критической точки.

§ 65. Условия равновесия между двумя неподвижными жидкими фазами

Найдем условия термодинамического равновесия в системе, состоящей из двух фаз — жидкой и газовой, разделенных поверхностью раздела с поверхностным натяжением σ [2].

Первым очевидным условием равновесия является равенство температур обеих фаз. Предположив, что температуры фаз равны между собой, найдем условие равновесия при постоянной температуре. Как известно, условием термодинамического равновесия системы, находящейся при постоянной температуре, является требование минимума свободной энергии системы, т. е. выполнение условия

$$\delta F = 0,$$

где δF — произвольное бесконечно малое изменение свободной энергии системы. Выделим мысленно в обеих фазах два цилиндра,

[1]) Это определение справедливо только для рассматриваемых однокомпонентных систем.

опирающихся на элемент поверхности $d\Sigma$, и будем относить все величины к этому элементу. Свободная энергия системы слагается из свободной энергии объемных фаз в соответствующих цилиндрах F_1 и F_2 и свободной энергии поверхности. Поэтому

$$\delta F = \delta F_1 + \delta F_2 + \delta F^{\Sigma} = 0. \tag{65,1}$$

При постоянной температуре изменение свободной энергии системы может быть обусловлено только изменением объемов первой и второй фаз и площади поверхности раздела. Изменение свободной энергии объемных фаз при постоянной температуре можно написать в виде

$$\delta F_1 = -p_1 \delta V_1, \tag{65,2}$$

$$\delta F_2 = -p_2 \delta V_2, \tag{65,3}$$

где p_1 и p_2 — полные давления и δV_1 и δV_2 — изменения объемов обоих цилиндров. Изменение свободной энергии поверхности при постоянной температуре равно:

$$\delta F^{\Sigma} = \sigma\, d\Sigma. \tag{65,4}$$

Поскольку полный объем системы остается неизменным, увеличение объема одной фазы влечет за собой равное по величине уменьшение объема другой фазы, т. е.

$$\delta V_1 = -\delta V_2. \tag{65,5}$$

Поэтому полное изменение свободной энергии системы

$$\delta F = -(p_1 - p_2)\delta V_1 + \sigma\, \delta\Sigma. \tag{65,6}$$

Мы должны теперь установить связь между величинами δV и $\delta\Sigma$. Рассмотрим сперва случаи, когда поверхность раздела имеет весьма малую кривизну. При этом в процессе вычисления изменения свободной энергии отклонение поверхности раздела от плоскости мы сможем считать достаточно малым для того, чтобы им пренебрегать.

Прежде всего, определим изменение величины поверхности $\delta\Sigma$, если все ее элементы испытывают некоторое произвольное бесконечно малое смещение по нормали к недеформированной поверхности — плоскости $z = 0$.

Пусть на поверхности раздела выделен элемент площади $d\Sigma_0$ со сторонами dx и dy, так что $d\Sigma_0 = dx\, dy$. Деформация поверхности состоит в том, что этот элемент поверхности растягивается или сжимается, превращаясь в элемент с площадью

$$d\Sigma = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2}\, d\Sigma_0, \tag{65,7}$$

где ζ — вертикальное смещение над плоскостью $z = 0$.

В формуле учтены лишь такие деформации элементов длины на поверхности (x, y), при которых изменяется величина площади элемента поверхности $d\Sigma$.

Для простоты мы считали также, что смещения ζ происходят в плоскости $y=\text{const}$, так что возникающая поверхность имеет одинарную кривизну.

При малых смещениях ζ выражение (65,7) можно приближенно представить в виде

$$d\Sigma \approx \left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2\right) dx\, dy. \tag{65,8}$$

Площадь поверхности после деформации

$$\Sigma = \int\int \left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2\right) dx\, dy.$$

Вариация площади поверхности

$$\delta\Sigma = \int\int \frac{\partial \zeta}{\partial x}\frac{\partial\, \delta\zeta}{\partial x}\, dx\, dy =$$

$$= \int \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\,\delta\zeta\Big|_1^2\right) dy - \int\int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\,\delta\zeta\, dx\, dy = -\int\int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\,\delta\zeta\, dx\, dy, \tag{65,9}$$

поскольку две точки поверхности можно считать закрепленными и в них $\delta\zeta_1 = \delta\zeta_2 = 0$.

Изменение объема первой фазы δV_1 при бесконечно малом смещении точек поверхности может быть написано в виде

$$\delta V_1 = \int \delta\zeta\, dx\, dy. \tag{65,10}$$

Подставляя выражения (65,9) и (65,10) в уравнение полного изменения свободной энергии системы (65,6), находим:

$$\delta F = \int\int \left[-(p_1 - p_2) + \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right] \delta\zeta\, dx\, dy. \tag{65,11}$$

В состоянии равновесия свободная энергия имеет минимум и $\delta F = 0$. Поскольку $\delta\zeta$—произвольная бесконечно малая величина, из уравнения (65,11) следует:

$$p_1 - p_2 = -\sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}. \tag{65,12}$$

Разность давлений в двух соприкасающихся фазах при наличии поверхностного натяжения получила название капиллярного давления p_σ. Из (65,12) следует, что при малых деформациях поверхности одинарной кривизны

$$p_\sigma = p_1 - p_2 = -\sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}. \tag{65,13}$$

Выражение $p_\sigma = p_1 - p_2$ показывает, как изменяется условие механического равновесия двух соприкасающихся фаз, если поверхностью раздела между фазами служит неплоская поверхность. Формула (65,13) и аналогичные ей выражения, которые будут получены ниже, определяют форму свободной поверхности жидкости.

Аналогичный вывод выражения для капиллярного давления может быть проделан в случае поверхности двойной кривизны.

В дальнейшем нам понадобятся выражения для капиллярного давления при малых деформациях цилиндрической и сферической поверхности.

Площадь поверхности в цилиндрических координатах (r, z, ψ) может быть написана в виде

$$\Sigma = \int\int \sqrt{r^2 + r^2\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial \psi}\right)^2}\, d\psi\, dz. \qquad (65{,}14)$$

Полагая, что недеформированная цилиндрическая поверхность имела радиус a, а деформированная $a+\zeta(\psi, z)$, причем смещение $\zeta(\psi, z)$ мало, находим для деформированной поверхности

$$\Sigma = \int\int (a+\zeta)\sqrt{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{a^2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\right)^2}\, dz\, d\psi \approx$$

$$\approx \int\int (a+\zeta)\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2a^2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\right)^2\right] dz\, d\psi \approx$$

$$\approx \int\int \left[a + \zeta + \frac{a}{2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2a}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\right)^2\right] dz\, d\psi.$$

Вариация площади поверхности

$$\delta\Sigma = \int\int \left[\delta\zeta + a\left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)\frac{\partial \delta\zeta}{\partial z} + \frac{1}{a}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\right)\frac{\partial \delta\zeta}{\partial \psi}\right] dz\, d\psi.$$

Интегрируя второй и третий члены последней формулы по частям, по переменным z и ψ соответственно, имеем:

$$\int\int \frac{\partial \zeta}{\partial z}\frac{\partial \delta\zeta}{\partial z}\, dz\, d\psi = \int \frac{\partial \zeta}{\partial z}\delta\zeta\Big|_0^L d\psi - \int\int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2}\delta\zeta\, dz\, d\psi =$$

$$= -\int\int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2}\delta\zeta\, dz\, d\psi,$$

$$\int\int \frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\frac{\partial \delta\zeta}{\partial \psi}\, dz\, d\psi = \int \frac{\partial \zeta}{\partial \psi}\delta\zeta\Big|_0^{2\pi} dz - \int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \psi^2}\delta\zeta\, dz\, d\psi.$$

Здесь через L обозначена длина цилиндра. На пределах интегрирования, как и раньше, вариацию $\delta\zeta$ можно считать обращающейся в нуль.

Тогда находим:

$$\delta\Sigma = \int\int \delta\zeta\left[1 - a\frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - \frac{1}{a}\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \psi^2}\right] d\psi\, dz. \qquad (65{,}15)$$

Изменение объема при бесконечно малом смещении поверхности в цилиндрических координатах можно написать в виде

$$\delta V = \int\int \delta\zeta\,(a+\zeta)\, dz\, d\psi. \qquad (65{,}16)$$

Подставляя (65,15) и (65,16) в (65,6), находим:

$$\delta F = \int\int -(p_1 - p_2)\,\delta\zeta\,(a+\zeta)\,dz\,d\psi + \\ + \int\int \sigma\left[1 - a\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2} - \frac{1}{a}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right]\delta\zeta\,d\psi\,dz.$$

Условие минимума свободной энергии дает:

$$-(p_1 - p_2) + \frac{\sigma}{a+\zeta}\left[1 - a\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2} - \frac{1}{a}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right] = 0,$$

откуда

$$p_0 = (p_1 - p_2) \approx \frac{\sigma}{a} - \frac{\sigma}{a^2}\left[\zeta + a^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right].$$

Первый член $\frac{\sigma}{a}$ представляет несущественную постоянную и может быть опущен. Тогда имеем:

$$p_0 \approx -\frac{\sigma}{a^2}\left[\zeta + a^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right]. \qquad (65,17)$$

Совершенно таким же способом можно найти капиллярное давление, возникающее при деформации сферической поверхности.

В сферических координатах (r, θ, ψ) площадь поверхности может быть написана в виде

$$\Sigma = \int\int \sqrt{1 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial r}{\partial\psi}\right)^2}\, r^2\sin\theta\,d\theta\,d\psi.$$

Если недеформированная сфера имеет радиус R, то радиус деформированной поверхности можно записать в виде $R+\zeta(\theta, \psi)$. Считая смещение ζ малым, можем написать для деформированной поверхности

$$\Sigma = \int\int \sqrt{1 + \frac{1}{R^2}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{1}{R^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\psi}\right)^2}\,(R+\zeta)^2\sin\theta\,d\theta\,d\psi \approx \\ \approx \int\int \left[1 + \frac{1}{2R^2}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{1}{2R^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\psi}\right)^2\right](R+\zeta)^2\sin\theta\,d\theta\,d\psi.$$

Вариация площади соответственно имеет вид

$$\delta\Sigma = \int\int \left\{2(R+\zeta)\,\delta\zeta + \frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\frac{\partial\delta\zeta}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial\zeta}{\partial\psi}\frac{\partial\delta\zeta}{\partial\psi}\right\}\sin\theta\,d\theta\,d\psi.$$

Интегрируя два последних члена по частям, имеем:

$$\int \frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\frac{\partial\delta\zeta}{\partial\theta}\sin\theta\,d\theta = \left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\sin\theta\right)\delta\zeta\Big|_0^\pi\right] - \int \delta\zeta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right)d\theta,$$

$$\int \frac{\partial\zeta}{\partial\psi}\frac{\partial\delta\zeta}{\partial\psi}\,d\psi = \left[\frac{\partial\zeta}{\partial\psi}\delta\zeta\Big|_0^\pi\right] - \int \delta\zeta\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\,d\psi.$$

Поскольку вариацию $\delta\zeta$ на пределах интегрирования можно считать

равной нулю, находим:

$$\delta\Sigma = \int\int \left\{2(R+\zeta) - \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right\}\delta\zeta\sin\theta\,d\theta\,d\psi. \tag{65,18}$$

Изменение объема, заключенного внутри поверхности, равно

$$\delta V = \int \delta\zeta\,(R+\zeta)^2\sin\theta\,d\theta\,d\psi. \tag{65,19}$$

Подставляя (65,18) и (65,19) в (65,6), имеем:

$$\delta F = \int \left\{-(p_1-p_2)(R+\zeta)^2 + 2\sigma(R+\zeta) - \right.$$
$$\left. - \frac{\sigma}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right) + \frac{\sigma}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right\}\delta\zeta\sin\theta\,d\theta\,d\psi.$$

Требование минимума свободной энергии приводит к выражению для капиллярного давления

$$p_\sigma = -\frac{2\zeta\sigma}{R^2} - \frac{\sigma}{R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right]. \tag{65,20}$$

Формулы (65,13), (65,17) и (65,20) часто записывают в виде

$$p_\sigma = \sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right), \tag{65,21}$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривизны поверхности. Формула (65,21) носит название уравнения Лапласа. Можно показать, что при малых кривизнах (больших радиусах кривизны) выражения для суммы радиусов кривизны совпадают с указанными формулами.

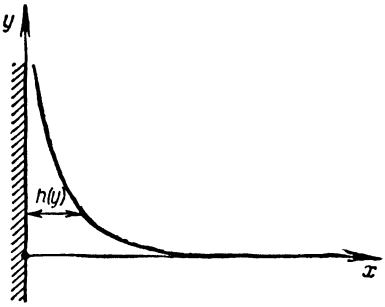


Рис. 68. Мениск у вертикальной пластинки.

В простых геометрических условиях уравнение (65,15) может быть проинтегрировано до конца. Пусть, например, жидкость соприкасается с одной стороны с плоской вертикальной стенкой (рис. 68). Через y обозначим высоту мениска, через h — его толщину, а через θ — краевой угол, образуемый жидкостью со стенкой. Направим ось y вертикально вверх, выбрав поверхность жидкости за плоскость $y=0$. Давление в газе p_2 постоянно и может быть принято за начальное для отсчета давлений. Давление в покоящейся жидкости

$$p_1 = \text{const} - \rho g y. \tag{65,22}$$

Один из радиусов кривизны, например R_2, равен нулю.

Поэтому условие (65,21) дает:

$$-\rho g y = \frac{\sigma}{R_1} + \text{const}. \tag{65,23}$$

Для радиуса кривизны можно написать:

$$\frac{1}{R_1} = -\frac{\dfrac{d^2h}{dx^2}}{\left(1+\left(\dfrac{dh}{dx}\right)^2\right)^{3/2}}. \tag{65,24}$$

Принимая const в выражении (65,23) равной нулю, имеем:

$$\frac{\dfrac{d^2h}{dx^2}}{\left(1+\left(\dfrac{dh}{dx}\right)^2\right)^{3/2}} = \frac{\rho g x}{\sigma}. \tag{65,25}$$

Двукратное интегрирование уравнения (65,25) дает выражение, определяющее форму поверхности

$$h(x) = -\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,\operatorname{arg\,ch}\,2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g x^2}} + \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}\sqrt{2-\frac{\rho g x^2}{2\sigma}} + \text{const}. \tag{65,26}$$

Постоянная определяется здесь величиной краевого угла [1]).

Наряду с нормальным давлением на поверхность жидкости при известных условиях могут действовать тангенциальные силы. Если поверхностное натяжение жидкости изменяется от точки к точке, то наряду с нормальным давлением на поверхности появляется дополнительная сила, направленная тангенциально к поверхности. Эта сила, аналогичная объемной силе, возникающей в среде с переменным давлением, определяется градиентом поверхностного натяжения.

Тангенциальная сила, отнесенная к единице поверхности,

$$p_t = \operatorname{grad}\sigma. \tag{65,27}$$

Знак плюс перед градиентом означает, что сила p_t стремится привести поверхность жидкости в движение в направлении от мест с меньшим к местам с большим поверхностным натяжением.

§ 66. Капиллярное движение

Наличие поверхностного натяжения на свободной поверхности жидкости может в некоторых случаях существенно сказываться на режиме движения жидкости. Такие случаи движения жидкости, при которых поверхностное натяжение играет существенную роль, часто объединяют термином капиллярная гидродинамика.

Наличие поверхности раздела жидких фаз может, как ясно из предыдущего, влиять на движение жидкости в двух случаях: когда поверхность раздела обладает конечной кривизной и когда погра-

[1]) Примечание при корректуре. В изящной работе М. М. Кусакова и Д. Н. Некрасова [9] было рассмотрено капиллярное поднятие в капиллярах произвольной формы.

ничное натяжение является переменным от точки к точке на поверхности жидкости. В обоих случаях в поверхностном слое жидкости возникают силы, влияющие, вообще говоря, на ее движение. Формально влияние поверхностного натяжения на движение жидкости сказывается в том, что изменяется система граничных условий на поверхности раздела соприкасающихся жидкостей.

Напишем систему граничных условий на поверхности раздела двух жидких фаз.

Как было указано в § 1, на границе раздела двух жидких фаз имеют место следующие условия:

1) Тангенциальная слагающая скорости на поверхности жидкости должна оставаться непрерывной

$$v_t^{(1)} = v_t^{(2)}. \tag{66,1}$$

Условие (66,1) показывает, что молекулярное взаимодействие частиц в обеих фазах исключает скольжение между ними.

2) Нормальные слагающие скорости на границе раздела несмешивающихся фаз обращаются в нуль

$$v_n^{(1)} = v_n^{(2)} = 0. \tag{66,2}$$

Наличие пограничного натяжения не сказывается на граничных условиях (66,1) и (66,2). Помимо этих кинематических условий, на границе раздела должны выполняться условия динамические.

3) Нормальные слагающие силы, отнесенные к единице площади раздела фаз (нормальные слагающие тензора напряжений), должны оставаться непрерывными

$$p_{nn} + p_\sigma = p'_{nn}. \tag{66,3}$$

Условие (66,3) представляет непосредственное обобщение условия (65,13) и выражает баланс нормальной слагающей сил, действующих на поверхность раздела фаз.

4) Касательная слагающая силы, отнесенная к единице площади, должна оставаться непрерывной. Это условие выражается непрерывностью тангенциальных слагающих тензора напряжений

$$p_{tt} + p_t = p'_{tt}. \tag{66,4}$$

В эти граничные условия входят величины p_σ и p_t, зависящие от поверхностного натяжения. Очевидно, что именно в условиях (66,3) и (66,4) сказывается влияние пограничного натяжения. При этом нужно заметить, что если условие (66,3) может быть выполнено на поверхности неподвижной жидкости, то условие (66,4) в статических условиях выполнено быть не может.

Действительно, в покоящейся жидкости нормальная слагающая тензора напряжений согласно (1,5) сводится к обычному давлению и (66,3) совпадает с (65,13).

Напротив, по определению (1,5) касательная слагающая тензора напряжений обращается в нуль для покоящейся жидкости. Поэтому в покоящейся жидкости граничное условие (66,4) не может быть удовлетворено, поскольку $p_{tt} = p_{t't'} = 0$, а $p_t \neq 0$. Наличие переменного поверхностного натяжения всегда приводит жидкость в движение.

Второе общее замечание, которое можно сделать по поводу граничных условий (66,3) и (66,4), состоит в следующем: влияние поверхности жидкости не может сказываться на движении крупного масштаба.

Исходя из граничных условий (66,3) и (66,4), можно оценить диапазон такого влияния. Пусть, например, движение происходит в поле тяжести. Из условия (66,3) следует, что капиллярным давлением можно пренебречь, если выполнено неравенство

$$p_\sigma \approx \frac{\sigma}{\lambda} \ll \rho g \lambda, \tag{66,5}$$

где λ — масштаб движения.

Иными словами, если масштаб движения λ велик по сравнению с капиллярной постоянной $\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2}$, поверхностные силы не влияют на движение. Так, например, как будет показано в § 93, поверхностное натяжение существенно определяет волновой процесс на поверхности жидкости только для волн, длина которых λ меньше, чем $\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2}$.

В общем виде вопрос о влиянии переменного поверхностного натяжения на движение жидкости со свободной поверхностью или граничащей с другой жидкостью можно рассмотреть следующим образом. Приведем граничные условия, например условие (66,4), к безразмерному виду. Считая сперва, что движение жидкости имеет характер вязкого движения, можем написать по порядку величин:

$$\frac{\mu U}{L}\frac{\partial V_x}{\partial \lambda} - \frac{1}{l}\frac{\partial \sigma}{\partial X} = \frac{\mu' U'}{L}\frac{\partial V'_x}{\partial Y} \tag{66,6}$$

или

$$\frac{\partial V_X}{\partial Y} - \left|\frac{\partial}{\partial \lambda}\right| \frac{1}{\mu U}\frac{L}{l} = \frac{\mu' U'}{\mu U}\frac{\partial V'_X}{\partial Y}. \tag{66,7}$$

Считая безразмерную производную $\frac{\partial V_X}{\partial X}$ имеющей порядок единицы, мы видим, что членом, содержащим поверхностное натяжение, можно пренебречь, если

$$\frac{L}{l}\left|\frac{\partial}{\partial \lambda}\right|\frac{1}{\mu U} \ll 1 \tag{66,8}$$

или

$$\frac{L}{l}\left|\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right|\frac{L^2}{\nu^2} \ll \mathrm{Re}. \tag{66,9}$$

При этом число Рейнольдса, по предположению о вязкостном режиме движения жидкости, должно быть мало по сравнению с единицей. Поэтому критерий (66,9) можно записать в виде

$$\left|\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right|\frac{L^2}{\rho\nu^2}\ll 1. \tag{66,10}$$

Из (66,10) следует, что влиянием переменного поверхностного натяжения на движение жидкости можно пренебречь при изменении поверхностного натяжения

$$\left|\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right|\ll\frac{\rho\nu^2}{L^2}.$$

В маловязкой жидкости и в слое достаточно большой толщины пренебрегать действием поверхностных сил, связанных с изменением поверхностного натяжения от точки к точке в жидкости, можно лишь при весьма малых значениях $\left|\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right|$.

Разумеется, значение L не может быть чрезмерно большим, поскольку число Рейнольдса должно оставаться малым по сравнению с единицей.

§ 67. Скорость капиллярного поднятия

В качестве простейшего примера капиллярного движения рассмотрим поднятие жидкости в цилиндрическом капилляре.

Капиллярное поднятие жидкостей часто встречается на практике и в природе, играя большую роль при движении жидкостей в пористых средах.

На поверхность жидкости, заполняющей вертикальный капилляр, действует капиллярная сила, равная $p_\sigma \cdot S$, где p_σ — капиллярное давление и S — открытая поверхность жидкости. Капиллярное давление p_σ равно, очевидно, $p_\sigma=\frac{2\sigma}{r}$. Столб жидкости, высотой h, оказывает гидростатическое давление, равное ρgh. Поэтому на жидкость будет оказывать воздействие разность давлений, равная $\Delta p = p_\sigma - \rho gh$. Под действием этой разности давлений жидкость придет в движение, скорость которого можно без труда вычислить.

Поскольку градиент давления вдоль капилляра — постоянный, для определения скорости поднятия можно воспользоваться формулой Пуазейля и написать:

$$v=\frac{dh}{dt}=\frac{r^2}{8\mu}\frac{\Delta p}{h}, \tag{67,1}$$

где v — скорость поднятия под действием разности давлений.

Подставляя значение Δp, находим:

$$\frac{dh}{dt}=\frac{r^2}{8\mu h}\left(\frac{2\sigma}{r}-\rho gh\right). \tag{67,2}$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$t = \frac{8\mu}{r^2\rho g}\left(h_0 \ln \frac{h_0}{h_0 - h} - h\right). \qquad (67,3)$$

Для упрощения последнего выражения мы обозначили в нем через h_0 равновесную высоту капиллярного поднятия, определяемую соотношением $\frac{2\sigma}{r} - \rho g h_0 = 0$.

Из последней формулы следует, что, хотя время, требующееся для поднятия жидкости на максимальную высоту, бесконечно велико, фактически жидкость за сравнительно небольшое время достигает высоты, весьма мало отличающейся от максимальной.

Аналогичные элементарные выкладки для горизонтального капилляра приводят к следующему выражению для времени, в течение которого жидкость проходит путь l по капилляру,

$$t = \frac{2\mu l^2}{r\sigma}.$$

При выводе формулы (67,3) мы пользовались законом Пуазейля (67,1), справедливым для стационарного течения; в действительности же капиллярное поднятие не является строго стационарным процессом.

При больших значениях t процесс приобретает квазистационарный характер. Поэтому формулой (67,3) можно пользоваться только при больших значениях t, а именно при $t \gg \frac{\rho r^2}{\mu}$.

Эксперименты С. С. Козловского [4] с трансформаторным маслом подтвердили применимость формулы (67,3) к капиллярному поднятию жидкостей в стеклянной трубке при $t \gg \frac{\rho r^2}{\mu}$.

§ 68. Термокапиллярное движение

В качестве второго примера капиллярного движения можно рассмотреть движение жидкости под действием переменного поверхностного натяжения. Изменение поверхностного натяжения от точки к точке приводит к появлению на поверхности жидкости тангенциальных напряжений, определяемых формулой (65,27).

При этом причина, по которой изменяется поверхностное натяжение жидкости, является несущественной. В дальнейшем на многочисленных примерах мы покажем, что причиной изменения поверхностного натяжения могут служить нанесения поверхностноактивных веществ на поверхность жидкости с концентрацией, изменяющейся от точки к точке, переменный электрический заряд на поверхности жидкости и т. п.

Однако простейшей причиной, вызывающей изменение поверхностного натяжения на поверхности жидкости, может служить изменение температуры последней.

Предположим, что жидкость помещена в сосуд, стенки которого имеют различную температуру. Тогда и температура самой жидкости будет переменной от точки к точке. В частности, будет меняться от точки к точке температура на поверхности жидкости. Ввиду того, что, как мы установили выше, поверхностное натяжение жидкости зависит от температуры, оно в различных точках поверхности жидкости в этом случае также будет различно. Под действием тангенциальных сил, действующих на поверхность жидкости, в ней начнется движение, которое можно назвать капиллярной конвекцией. Разумеется, различие в температуре стенок сосуда вызовет в жидкости наряду с капиллярной конвекцией также и обычное конвективное движение. Однако в некоторых случаях можно ожидать, что последнее будет играть сравнительно малую роль. Именно, если поверхность жидкости достаточно велика по отношению к ее объему, например если жидкость налита в весьма мелкую широкую кювету, то можно ожидать, что обычная тепловая конвекция будет приводить к скоростям движения, являющимся малыми по сравнению с теми, которые будут вызываться капиллярной конвекцией. Действительно, в этом случае поверхностные эффекты должны быть велики по сравнению с объемными, поскольку величина поверхности относительно очень велика, а силы поверхностного натяжения весьма значительны по сравнению с гравитационными, пропорциональными крайне малым изменениям плотности жидкости.

Количественный расчет подтверждает эти качественные соображения [5].

Рассмотрим движение жидкости, налитой в мелкую кювету глубиной h, две стенки которой имеют температуры T_1 и T_2, причем $T_2 > T_1$. Предположим, что можно пренебречь обычным тепловым конвективным размешиванием и считать градиент температуры постоянным вдоль кюветы. Ниже мы проверим, в какой мере это предположение можно считать фактически оправданным.

Найдем закон изменения величины поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости. Направим ось x вдоль градиента температуры, а ось y перпендикулярно к поверхности жидкости. Очевидно, изменение поверхностного натяжения будет определяться формулой

$$\operatorname{grad}\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial T}\operatorname{grad} T. \tag{68,1}$$

Поверхность жидкости примем за плоскость $y = 0$, дно кюветы — за плоскость $y = h$.

Для всех жидкостей температурный коэффициент поверхностного натяжения $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right) < 0$, т. е. σ уменьшается с ростом температуры

жидкости. В первом приближении можно считать градиент температуры постоянным по длине кюветы, так что

$$\sigma = \sigma(T_1) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)\frac{T_2 - T_1}{l}x. \tag{68,2}$$

Поверхностное натяжение жидкости будет изменяться от точки к точке вдоль поверхности жидкости так, что поверхностное натяжение будет наибольшим у более холодной стенки кюветы, уменьшаясь по линейному закону по направлению к более нагретой стенке.

Согласно выражению (65,27) на 1 $см^2$ поверхности жидкости будет действовать сила, равная

$$p_t = \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)\operatorname{grad} T. \tag{68,3}$$

Определим движение жидкости, вызываемое этой силой. Так как глубина кюветы весьма мала по сравнению с остальными ее размерами и сделано допущение, что обычная конвекция не имеет места, в уравнения гидродинамики можно внести весьма существенные упрощения.

Поскольку градиента температуры поперек кюветы нет, не будет и движения жидкости в этом направлении. Далее, в отсутствие конвекции, связанной с изменением плотности жидкости при ее нагревании, не будет никаких сил, действующих в направлении оси y. Поэтому компонент скорости обратится в нуль. Уравнение для x компонента скорости будет согласно выражению (1,2) иметь вид

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right). \tag{68,4}$$

Так как глубина кюветы очень невелика по сравнению с остальными ее размерами, производная $\partial v_x/\partial x$ будет весьма мала по сравнению с производной $\partial v_x/\partial y$. Исходя из этого, мы можем в уравнении (53,4) пренебречь членом $\partial^2 v_x/\partial x^2$ старшего порядка малости. Тогда получим:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \tag{68,5}$$

Ввиду небольшой глубины кюветы можно считать, что давление не зависит от координаты y. Это видно, в частности, и из уравнения для y компонента скорости, которое имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0. \tag{68,6}$$

Поэтому в уравнении (68,5) давление p можно считать функцией только от координаты x.

Систему уравнений (68,5) и (68,6) следует дополнить уравнением непрерывности. Последнее в нашем случае удобно выразить через полный поток жидкости в кювете, приравняв его нулю. Действи-

тельно, течение жидкости у поверхности, приводимой в движение поверхностными силами, сопровождается возвратным ее течением в остальном сечении кюветы. Последнее происходит за счет градиента давления вдоль кюветы, фигурирующего в уравнении (68,5).

Таким образом, уравнение непрерывности можно в рассматриваемом случае записать в виде

$$\int_0^h v_x\,dy = 0. \tag{68,7}$$

Напишем теперь систему граничных условий для уравнений (68,5) — (68,7). На дне кюветы скорость жидкости должна обращаться в нуль, так что здесь мы имеем:

$$(v_x)_{y=h} = 0. \tag{68,8}$$

На свободной поверхности жидкости должно удовлетворяться условие непрерывности касательной слагающей тензора напряжений, т. е. условие равенства вязкого напряжения и поверхностной силы, отнесенной к единице поверхности жидкости. Имеем, следовательно,

$$\mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=0} = p_t. \tag{68,9}$$

Учитывая значение p_t, граничное условие на поверхности можно записать в виде

$$\mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{\partial\sigma}{\partial T}\operatorname{grad} T. \tag{68,10}$$

Интегрируя уравнение (68,5) и учитывая, что давление зависит только от координаты x, находим:

$$v_x = a + by + \frac{1}{2}\frac{1}{\mu}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}\cdot y^2. \tag{68.11}$$

Граничные условия (68,8) и (68,10) дают для постоянных a и b:

$$b = -\frac{1}{\mu}\frac{\partial\sigma}{\partial x}; \qquad a = \frac{1}{\mu}\frac{\partial\sigma}{\partial x}h - \frac{1}{2\mu}\frac{\partial p}{\partial x}h^2.$$

В качестве примера практически важного явления, в котором термокапиллярное движение играет основную роль, рассмотрим перенос вещества через тонкую пленку жидкости.

Перенос вещества (кислорода) через тонкие слои жидкости играет важную роль в механизме коррозии металлов, покрытых пленкой электролита. Последняя соприкасается с атмосферой и на ее внешней поверхности устанавливается равновесная концентрация.

Быстрота коррозионного процесса будет существенно зависеть от величины потока кислорода к поверхности металла.

Уравнение конвективной диффузии в тонкой пленке будет иметь вид

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2},$$

где v_x определяется формулой (68,11). Считая, что диффузионное сопротивление лежит в области малых скоростей (т. е. что толщина диффузионного слоя мала по сравнению с толщиной пленки), можем написать для v_x выражение

$$v_x \approx \alpha y',$$

где y' — вертикальная координата $y' = y - h$, отсчитываемая от поверхности подложки, и $\alpha = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial x}$. При этом граничные условия запишутся в виде

$$c \to c_0 \quad \text{при} \quad y' \to \infty,$$
$$c = 0 \quad \text{при} \quad y' = 0.$$

Таким образом, получаем:

$$v_x = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial x} (h - y) - \frac{1}{2\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} (h^2 - y^2). \qquad (68,11')$$

Подставляя это выражение для скорости в уравнение непрерывности, получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{3}{2h} \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

Интегрируя уравнение для градиента давления, находим распределение давления в жидкости

$$p = p_0 + \frac{3}{2h} [\sigma(x) - \sigma(0)]. \qquad (68,12)$$

Постоянная p_0 является неопределенной постоянной давления.

Используя выражение (68,12) для градиента давления, приходим к окончательной формуле распределения скорости:

$$v_x = \frac{1}{4h\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial T} (3y^2 - 4hy + h^2) \frac{dT}{dx}. \qquad (68,13)$$

Максимальная скорость жидкости на поверхности равна

$$(v_x)_{y=0} = \frac{1}{4\mu} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot h \cdot \frac{dT}{dx}. \qquad (68,1$$

Она возрастает с величиной градиента температуры и толщиной слоя жидкости в кювете. Последнее имеет место только для тонких слоев жидкости. Если глубина кюветы становится достаточно большой, полученное решение теряет силу, поскольку оно выведено в предположении, что выполняется неравенство

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} \ll \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2},$$

т. е. при допущении, что толщина слоя жидкости h^2 мала по сравнению с $\frac{\nu l}{|v_x|}$. Используя выражение (68,14) получаем в качестве условия применимости нашего решения неравенство

$$h^3 \ll \frac{4\nu^2\rho l}{\left|\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right|\left|\frac{\partial T}{\partial x}\right|}. \tag{68,15}$$

Скорости, приобретаемые жидкостью под действием поверхностной силы, довольно значительны. Например, для воды при $|\operatorname{grad} T| = 0{,}1$ *град/см* в кювете толщиной $h = 0{,}03$ *см*, учитывая, что $\frac{\partial\sigma}{\partial T} = -0{,}15$ *эрг/см*$^2 \cdot$ *град*, находим:

$$(v_x)_{y=0} = 0{,}1 \text{ см/сек}.$$

Эти скорости существенно превосходят те, которые приобретает жидкость под действием обычной конвекции, вызванной различием в плотностях жидкости у обеих стенок.

Нужно еще иметь в виду, что формула (68,14) выведена в предположении о малом значении числа Рейнольдса. Эта формула может применяться лишь при условии

$$\mathrm{Re} = \frac{(v_x)_{y=0}h}{\nu} = \frac{1}{4\rho\nu^2}\frac{\partial\sigma}{\partial T}\frac{dT}{dx}h^2 \ll 1. \tag{68,16}$$

Последнее неравенство совпадает с общим условием (66,10).

Диффузионная задача оказывается идентичной с задачей о диффузии во входной части трубы, рассмотренной в § 20. Пользуясь формулой (20,11), можем написать для потока вещества

$$I_{\text{дифф}} \approx 0{,}6\,\frac{c_0 S D^{2/3}}{L^{1/3}}\left(\frac{1}{\mu}\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)^{1/3},$$

где S — площадь пленки и L — ее длина (больший размер).

Поток вещества оказывается не зависящим от толщины пленки при условии, что последняя велика по сравнению с толщиной диффузионного слоя, т. е.

$$\delta' = L^{1/3}D^{1/3}\frac{1}{\left(\frac{1}{\mu}\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)^{1/3}} \ll h.$$

При значениях δ' порядка h величина потока равна просто

$$I \sim \frac{Dc_0 S}{h}.$$

В опытах И. Л. Розенфельда и К. А. Жигаловой наблюдались описанные закономерности [6].

Измеренные значения средней плотности тока по кислороду, равной $\frac{IFn}{S}$, изображены на рис. 69.

Мы видим, что требуемая теорией независимость I от h наблюдается при $h > 3 \cdot 10^{-2}$ *см*. При этом $\delta' \approx \frac{4}{100} h$.

Оценка значения $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ в этих опытах дает $\frac{\partial \sigma}{\partial x} \sim 1$ (при длине пленки L, равной нескольким сантиметрам). Такое изменение поверхностного натяжения могло возникать вследствие неравномерности испарения, изменения состава раствора при электролизе и т. п. и вызванного этим изменения концентрации электролита в разных частях пленки.

С термокапиллярным движением связано всякого рода наползание тонких пленок неравномерно нагретой жидкости.

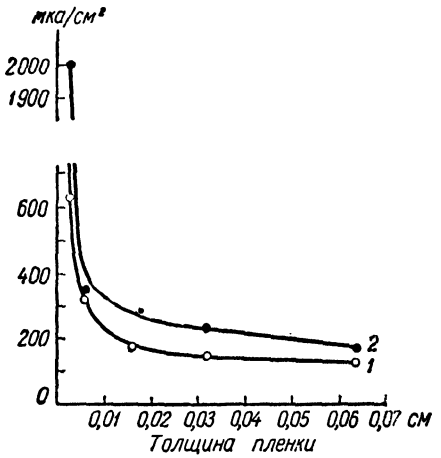


Рис. 69. Зависимость скорости восстановления кислорода от толщины пленки электролита. Электролит — 0.1 н. NaCl, материал катода — медь. Упругость водяного пара: 1 — 17 *мм* рт. ст., 2 — 1,15 *мм* рт. ст.

§ 69. Влияние поверхностно-активных веществ на движение жидкости

На практике сравнительно редко приходится изучать поведение жидкости с чистой поверхностью. Обычно последняя в большей или меньшей степени покрыта следами поверхностноактивных веществ [7].

Пленка поверхностноактивного вещества изменяет силы, действующие на поверхность жидкости. Это изменение не сводится к простому снижению поверхностного натяжения, а связано с появлением тангенциальных сил, действующих на граничную поверхность жидкости. Это обстоятельство приводит к изменению капиллярных сил, а также к появлению дополнительных поверхностных сил того же масштаба, что и силы капиллярного давления.

Поэтому наличие поверхностноактивных веществ может приводить к существенному изменению гидродинамического режима. Действительно, движение жидкости и обусловленное им изменение формы поверхности приводит к изменению распределения концентрации поверхностноактивного вещества, так что его концентрация Γ на поверхности будет изменяться от точки к точке:

$$\Gamma = \Gamma(x, y, z),$$

где (x, y, z) связаны между собой уравнением поверхности. Изменение концентрации поверхностноактивного вещества повлечет за собой и изменение поверхностного натяжения, которое также будет переменным вдоль поверхности. Поэтому капиллярное давление, т. е. нормальная сила, действующая на 1 $см^2$ поверхности,

$$p_n = \frac{2\sigma(\Gamma)}{R}, \tag{69,1}$$

будет различным в разных точках поверхности.

Если поверхностное натяжение жидкости изменяется от точки к точке, то, помимо капиллярного давления, на поверхности жидкости возникает тангенциальная сила, направленная от мест с большим к местам с меньшим поверхностным натяжением. Эта сила, отнесенная к единице поверхности жидкости, может быть представлена выражением

$$p_t = \operatorname{grad}\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\operatorname{grad}\Gamma \tag{69,2}$$

и направлена по касательной к поверхности.

Таким образом, наличие поверхностноактивных веществ приводит к появлению поверхностных сил и изменяет граничные условия, которым должна удовлетворять скорость на поверхности жидкости.

В присутствии поверхностноактивных веществ граничные условия на поверхности раздела двух жидкостей (или жидкость — газ) гласят:

$$p_{nn} + p_\sigma = p'_{nn}, \tag{69,3}$$

$$p_{tt} + p_t = p'_{tt}, \tag{69,4}$$

где p_{nn} и p_{tt} — нормальная и тангенциальная слагающие тензора вязких напряжений, p_σ — капиллярное давление и p_t — тангенциальная сила (отнесенная к 1 $см^2$ поверхности).

Изменение граничных условий на поверхности жидкости, покрытой пленкой, по сравнению с чистой жидкостью приводит в свою очередь к изменению режима движения.

Влияние поверхностноактивных веществ на движение жидкости может проявляться лишь до тех пор, пока существенную роль играет граничное условие (69,4). В последнее входят только вязкие напряжения в жидкости. Поэтому при больших числах Рейнольдса, когда вязкие силы малы по сравнению с силами инерции и вязкость жидкости не играет существенной роли, на тангенциальную скорость жидкости не налагается никаких ограничений. При больших числах Рейнольдса наличие поверхностноактивных веществ не может существенно

сказываться на движении жидкости[1]). Последнее утверждение имеет простое содержание; при больших скоростях движения жидкости поверхностноактивные вещества будут ею полностью сноситься («сдуваться»). Напротив, при вязком режиме движения последовательный учет влияния поверхностноактивных веществ показывает, что оно может быть очень значительным. Необходимо подчеркнуть, что наряду с влиянием поверхностноактивного вещества на движение жидкости можно также рассматривать движение самого поверхностноактивного вещества. Действительно, диссипация энергии вследствие необратимых процессов происходит не только в жидкости, но также и в пленке, образованной поверхностноактивным веществом. Можно говорить о вязкости пленки, которая проявляется при возникновении движения в пленке.

Поскольку, однако, как правило, пленки поверхностноактивных веществ представляют монослой поверхностноактивных молекул, диссипация энергии в объеме, занятом монослоем, мала по сравнению с диссипацией энергии в пространственной фазе. Впоследствии (§ 77) мы подробно обсудим вопрос о вязкости монослоев и о том, при каких условиях учет этой вязкости может являться существенным. Во всяком случае, дальнейшие выводы могут быть без труда обобщены так, чтобы автоматически включать учет вязкости монослоя. Значение последней может быть найдено только из опытных данных по диссипации энергии в жидкостях, покрытых монослоями поверхностноактивных веществ. Эксперимент всегда дает суммарные характеристики эффектов, не расчленяя диссипацию энергии в объемной и поверхностной фазах.

Для раздельного определения энергии, диссипированной в жидкой фазе и в монослое, необходимо знать режим движения жидкости в присутствии поверхностноактивного вещества. Это позволит вычислить энергию, диссипируемую в жидкости. Разность между измеренной на опыте и вычисленной величиной диссипации энергии (или других соответствующих величин) представляет диссипацию энергии, обусловленную вязким движением в поверхностной фазе.

В дальнейшем будет показано, что в ряде случаев, например при падении капли в жидкости, когда ее поверхность покрыта поверхностноактивным веществом, вязкое движение в самом монослое и обусловленная этим движением диссипация энергии столь малы по сравнению с диссипацией энергии в объемной фазе, что этой

---

[1]) Однако нужно иметь в виду, что и при больших числах Рейнольдса поверхностноактивные вещества могут качественно влиять на движение жидкости. С. И. Костериным и М. Н. Рубашовичем [8] показано, что при течении жидкости в трубах наличие поверхностноактивных веществ может вызвать устойчивое пенообразование. Наличие многочисленных пузырьков, прилипающих к стенкам трубы, приводит к увеличению коэффициента гидродинамического сопротивления (на отрыв пузырьков от стенок требуется затрата некоторой, довольно значительной работы).

частью дисипации энергии можно пренебречь. В этом смысле можно вовсе не учитывать вязкость монослоя. Было бы, однако, неосмотрительно приписать этому выводу универсальный характер.

В других случаях диссипация энергии в монослое может быть столь значительной, что ее необходимо учитывать в полном балансе диссипируемой энергии.

Вопрос о существовании заметной вязкой диссипации энергии в самом монослое может быть решен лишь на основе экспериментальных данных и расчетов режима движения жидкости, принимая во внимание влияние на него поверхностноактивных веществ.

Указанный расчет должен проводиться на основе учета граничных условий (69,3) и (69,4) на поверхности жидкости, покрытой адсорбированным поверхностноактивным веществом.

Входящие в выражения (69,3) и (69,4) нормальная p_σ и касательная p_t силы могут быть вычислены, если известно распределение поверхностноактивного вещества на поверхности жидкости, т. е. $\sigma(x, y, z)$.

Исходя из сделанного нами предположения, что $\sigma = \sigma(\Gamma)$, для нахождения поверхностных сил необходимо знать распределение поверхностноактивного вещества на поверхности движущейся жидкости.

Это распределение обусловлено несколькими факторами. Во-первых, поверхностноактивное вещество, находящееся на поверхности жидкости, увлекается движением последней. В связи с этим вдоль поверхности жидкости возникает конвективный поток поверхностноактивного вещества

$$\mathbf{j}_{\text{пов}} = \Gamma \mathbf{v}_t, \tag{69,5}$$

где $\mathbf{v}_t$ — касательная к поверхности скорость жидкости. Далее, вследствие того, что концентрация поверхностноактивного вещества на поверхности является переменной от точки к точке, на поверхности жидкости возникает диффузия молекул поверхностноактивного вещества из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией. На поверхности возникает диффузионный поток вещества, характеризуемый выражением

$$\mathbf{j}_{\text{дифф}} = -D_s \operatorname{grad} \Gamma, \tag{69,6}$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии.

Если поверхностноактивное вещество растворимо в жидкости, то в каждой точке поверхности жидкости может происходить переход его из поверхностной фазы в объемный раствор или обратно.

Пусть j_n означает поток вещества с единицы поверхности в объемную фазу или из объемной фазы на поверхность. Величина потока определяется более медленной из двух стадий, на которые может быть расчленен процесс перехода поверхностноактивного вещества в объемный раствор (или обратно):

1) процесс десорбции (или адсорбции),

2) отвод растворенных поверхностноактивных веществ в глубь раствора (или подача их из толщи раствора к поверхности).

Тогда закон сохранения поверхностноактивного вещества может быть написан в виде

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{j}_{\text{пов}} + \mathbf{j}_{\text{дифф}}) + j_n = 0,$$

или

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \operatorname{div}(\Gamma \mathbf{v}_t - D_s \operatorname{grad} \Gamma) + j_n = 0. \qquad (69,7)$$

В частности, в случае плоской поверхности жидкости в декартовых координатах, приняв поверхность жидкости за плоскость, имеем:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + j_n + \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma v_x - D_s \frac{\partial \Gamma}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma v_y - D_s \frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right) = 0. \qquad (69,8)$$

Из выражения (69,7) вытекает, что распределение вещества по поверхности может быть найдено, если известно распределение скоростей жидкости (поток j_n может зависеть от распределения скоростей в жидкости, если он определяется быстротой переноса поверхностноактивного вещества).

Для нахождения распределения скоростей в свою очередь необходимо знать силы, действующие на поверхности жидкости, т. е. распределение поверхностноактивного вещества.

Таким образом, для решения полной задачи о движении жидкости в присутствии поверхностноактивного вещества необходимо провести совместное решение уравнений движения вязкой жидкости с учетом граничных условий (69,3) и (69,4) и уравнения сохранения поверхностноактивного вещества (69,7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947; Э. Райдил, Химия поверхностных явлений, ОНТИ, 1936.
2. А. Ю. Давидов, Теория капиллярных явлений, М. 1851; Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Handb. d. Exp. Phys., Bd. 6, Lpz., 19[illegible].
3. F. Pickett, Appl. Phys. 15, 623 (1944).
4. С. С. Козловский, Труды Грозн. нефт. ин-та, № 7, 1949; Bikerman, Surf. chem. industr. Res., № 4, 1948, стр. 20.
5. А. И. Федосов, Кандидатская диссертация, М., 1948.
6. И. Л. Розенфельд и К. А. Кигалова, ДАН СССР 101, 876 (1955).
7. В. Г. Левич, К теории поверхностных явлений, «Сов. наука», 1941.
8. С. И. Костерин и М. Н. Рубанович, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 7, 1085 (1949).
9. М. М. Кусаков, Д. Н. Некрасов, ДАН СССР 119, 97 (1958).

ГЛАВА VIII

ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ И ПУЗЫРЬКОВ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

§ 70. Движение капель жидкости в жидких средах

Движение капель жидкости в жидкой среде изучалось экспериментально и теоретически, и этому вопросу посвящено значительное количество работ.

Изучение этого процесса позволяет сделать важные суждения о свойствах границы раздела двух жидкостей, а также границы жидкость — газ, если средой, в которой происходит движение капель, является газ.

Изучение закономерностей, определяющих движение капель в жидкой среде, имеет существенное значение для решения экспериментальных и актуальных технических вопросов. Сюда относятся разнообразные опыты по движению капель эмульсий, экстрагирование из жидких капель, распыл и дробление капель при впрыске горючего в двигателях внутреннего сгорания, дождевание и др.

Движение жидких ртутных и других металлических капель в растворах электролитов характеризуется наличием зарядов на поверхностях этих капель и поэтому будет нами рассмотрено отдельно.

С проблемой движения капель жидкости тесно связан вопрос о величине диффузионного потока к поверхности раздела капля — раствор. Нахождение последнего представляет существенный практический и теоретический интерес. Вопросы, связанные с диффузией к границе капля — раствор, будут разобраны нами в § 72.

Ограничимся сперва рассмотрением движения в жидкой среде капель столь малых размеров, чтобы это движение можно было считать вязким ($Re \ll 1$). Чаще всего приходится изучать падение капель в поле тяжести. В дальнейшем мы будем считать, что движущей силой является поле тяжести.

Движение твердого шара при $Re \ll 1$ определяется известной формулой Стокса.

Расчеты, произведенные Рыбчинским [1] и независимо от него Адамаром [2], показали, что изменение граничных условий на поверхности жидкой капли по сравнению с твердым шариком приводит к существенному изменению скорости падения капель. Поскольку

расчеты, подобные тем, которые производились при выводе формулы Рыбчинского — Адамара, понадобятся нам в дальнейшем, мы приведем здесь полный вывод этой формулы.

Рассмотрим падение в жидкой среде капли другой жидкости, не смешивающейся с первой и имеющей отличную от нее плотность и вязкость.

Пусть жидкая среда имеет вязкость μ и плотность ρ. Эти же величины для капли имеют значения μ' и ρ'.

Ориентировав ось x вертикально вниз, заметим, что на каплю действует сила тяжести, направленная вдоль оси x и равная

$$F = (\rho - \rho') g \cdot V,$$

где V — объем капли.

Под действием этой силы капля будет падать в жидкой среде с некоторой скоростью U. При движении капли жидкость внутри капли приобретает скорость $\mathbf{v}'$, а жидкая среда, окружающая каплю — скорость $\mathbf{v}$. При этом капля в процессе падения остается недеформированной и сохраняет сферическую форму. По прошествии некоторого промежутка времени после начала движения падение капли в вязкой среде приобретает стационарный характер.

Уравнения Навье — Стокса для стационарного движения жидкой среды и для жидкости внутри капли имеют вид

$$\operatorname{grad} p = \mu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{i} (\rho - \rho') g, \tag{70,1}$$

где p — давление и $\mathbf{i}$ — орт в положительном направлении оси x. Соответственно

$$\operatorname{grad} p' = \mu' \Delta \mathbf{v}', \tag{70,2}$$

где p' — давление в жидкости внутри капли. Скорости $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$ удовлетворяют уравнению непрерывности

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{v}' &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{70,3}$$

Уравнение (70,1) удобно привести к виду, тождественному с (70,2), введя вместо внешней силы дополнительное эффективное давление π:

$$\pi = (\rho - \rho') g x = \frac{Fx}{V}.$$

Нетрудно убедиться в том, что если проинтегрировать по поверхности напряжение трения, включающее эффективное давление π, то полная сила, действующая на сферическую каплю, будет равна как раз силе F.

Тогда уравнение (70,1) приобретает вид

$$\operatorname{grad} (p - \pi) = \mu \cdot \Delta \mathbf{v}, \tag{70,4}$$

по форме тождественный с (70,2).

Тождественность уравнений, описывающих движение внутренней и внешней жидкостей, позволяет несколько сократить промежуточные выкладки.

Для нахождения распределения скоростей $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$, а также давлений p и p' необходимо решить систему уравнений (70,1) — (70,4) с учетом соответствующих граничных условий.

Симметрия задачи указывает на целесообразность перехода к сферическим координатам (r, θ, φ) с началом, помещенным в центре капли. Угол θ будем отсчитывать от точки набегания потока против часовой стрелки.

Поскольку движение капли обладает симметрией относительно оси x, направленной по вертикали, скорости движения внутренней и внешней жидкостей не будут зависеть от угла φ, т. е. будут иметь компоненты $v_r(\theta, r)$, $v_\theta(r, \theta)$, $v'_r(r, \theta)$ и $v'_\theta(r, \theta)$.

Уравнения Навье — Стокса в сферических координатах имеют вид

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \mu\left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \right.$$
$$\left. - \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{2v_r}{r^2} - \frac{2\operatorname{ctg}\theta}{r^2} v_\theta\right), \qquad (70,5)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta} = \mu\left(\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \right.$$
$$\left. + \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r^2 \sin^2\theta}\right), \qquad (70,6)$$

а уравнение непрерывности —

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{2v_r}{r} + \frac{v_\theta \operatorname{ctg}\theta}{r} = 0. \qquad (70,7)$$

Аналогичный вид имеют уравнения движения внутренней жидкости.

Для формулировки граничных условий удобно перейти к системе координат, движущейся вместе с центром тяжести падающей капли. В этой системе отсчета капля как целое считается неподвижной, а внешняя жидкость — находящейся в движении (как целое) в сторону, противоположную направлению фактического движения капли со скоростью $(-U)$, (U — скорость движения капли).

Таким образом, вдали от падающей капли распределение скоростей в жидкой среде имеет вид

$$\left.\begin{aligned} v_r &= U\cos\theta, \\ v_\theta &= -U\sin\theta \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r \to \infty. \qquad (70,8)$$

На поверхности раздела жидкостей остаются непрерывными компоненты тензора вязких напряжений — нормальный компонент p_{rr} и

касательный $p_{r\theta}$. В сферических координатах нормальный и касательный компоненты тензора напряжений имеют вид

$$\left.\begin{aligned} p_{rr} &= -p + 2\mu\frac{\partial v_r}{\partial r}, \\ p_{r\theta} &= \mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right). \end{aligned}\right\} \tag{70,9}$$

Давление, входящее в нормальную слагающую тензора напряжений p_{rr}, представляет полное давление в жидкости.

В наших обозначениях во внешней жидкости полное давление равно $(p - \pi)$. Поэтому граничные условия для напряжений на поверхности капли при $r = a$ запишутся в виде

$$-(p-\pi) + 2\mu\left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)_{r=a} = -p' + 2\mu'\left(\frac{\partial v'_r}{\partial r}\right)_{r=a}, \tag{70,10}$$

$$\mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right)_{r=a} = \mu'\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v'_r}{\partial\theta} + \frac{\partial v'_\theta}{\partial r} - \frac{v'_\theta}{r}\right)_{r=a}. \tag{70,11}$$

Кроме того, на поверхности капли скорости внешней и внутренней жидкостей должны удовлетворять следующим условиям:

1) нормальные компоненты скорости движения внешней и внутренней жидкостей должны обращаться в нуль:

$$v_r = v'_r = 0 \quad \text{при} \quad r = a. \tag{70,12}$$

Действительно, поскольку капля является недеформируемой и ее поверхность не совершает каких-либо пульсаций (при больших скоростях движения это не так, см. § 79), а внешняя и внутренняя жидкости не смешиваются, внешняя поверхность жидкой капли в отношении радиального компонента скорости ничем не отличается от непроницаемой поверхности твердой частицы.

2) Граничное условие для касательных компонентов скоростей на жидкой поверхности раздела существенно отличается от граничного условия на твердой поверхности.

На поверхности раздела двух жидкостей касательные слагающие скорости обеих жидкостей должны оставаться непрерывными, т. е.

$$v_\theta = v'_\theta \quad \text{при} \quad r = a. \tag{70,13}$$

Требование непрерывности касательной слагающей скоростей на границе раздела жидкостей непосредственно следует из хорошо известного экспериментального факта — отсутствия скольжения одной жидкости относительно другой на поверхности раздела.

Последним условием, которому должна удовлетворять скорость жидкости внутри капли, является условие, заменяющее условия (70,8) для скорости внешней жидкости. Оно гласит, что компоненты скорости v'_r, v'_θ должны оставаться конечными во всех

точках внутри капли и, в частности, в центре капли (в начале координат):

$$v_r',\ v_\theta' \text{ конечны при } r=0. \tag{70,14}$$

Решение уравнений (70,1)—(70,4) с учетом граничных условий (70,8)—(70,14) позволяет найти распределение скоростей и давлений в жидкости.

Приведенные граничные условия на бесконечности (70,8) показывают, что решение уравнений (70,1)—(70,4) следует искать в виде

$$\left.\begin{gathered} v_r=f(r)\cos\theta;\quad v_\theta=\varphi(r)\sin\theta,\\ p=\mu\psi(r)\cos\theta \end{gathered}\right\} \tag{70,15}$$

и аналогично

$$\begin{gathered} v_r'=f'(r)\cos\theta;\quad v_\theta'=\varphi'(r)\sin\theta,\\ p'=\mu'\psi'(r)\cos\theta. \end{gathered}$$

Подставляя эти решения (70,15) в уравнения (70,5) и (70,6), находим:

$$\frac{d^2f}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{df}{dr}-\frac{4(f+\varphi)}{r^2}=\frac{d\psi}{dr}, \tag{70,16}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}-\frac{2(f+\varphi)}{r^2}=-\frac{\psi}{r}, \tag{70,17}$$

$$\frac{df}{dr}+\frac{2(f+\varphi)}{r}=0. \tag{70,18}$$

Аналогичная система уравнений получается для внутренней жидкости. Выражения (70,16)—(70,18) представляют систему обыкновенных линейных дифференциальных уравнений, решение которой может быть без труда получено. А именно, из уравнения (70,18) имеем:

$$\varphi=-\frac{r}{2}\frac{df}{dr}-f. \tag{70,19}$$

Подставляя значение φ в уравнение (70,17), находим:

$$\frac{\psi}{r}=\frac{d^2}{dr^2}\left(\frac{r}{2}\frac{df}{dr}+f\right)+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{r}{2}\frac{df}{dr}-f\right)-\frac{1}{r}\frac{df}{dr},$$

или

$$\psi=\frac{1}{2}r^2\frac{d^3f}{dr^3}+3r\frac{d^2f}{dr^2}+2\frac{df}{dr}. \tag{70,20}$$

Подставляя значение ψ в уравнение (70,16), получим:

$$r^3\frac{d^4f}{dr^4}+8r^2\frac{d^3f}{dr^3}+8r\frac{d^2f}{dr^2}-8\frac{df}{dr}=0. \tag{70,21}$$

Выражение (70,21) представляет собой уравнение типа Эйлера. Согласно общей теории интегрирования уравнений этого типа, ищем решение в виде

$$f\approx r^n.$$

Тогда имеем для n уравнение

$$n(n-1)(n-2)(n-3)+8n(n-1)(n-2)+8n(n-1)-8n=0,$$

или

$$n(n-2)(n+1)(n+3)=0.$$

Корни его суть:

$$n_1=0; \quad n_2=+2; \quad n_3=-1; \quad n_4=-3.$$

Поэтому для f находим:

$$f=\frac{b_1}{r^3}+\frac{b_2}{r}+b_3+a_1r^2. \tag{70,22}$$

При подстановке f в уравнения (70,20) и (70,19) находим:

$$\varphi=\frac{b_1}{2r^3}-\frac{b_2}{2r}-b_3-2a_1r^2, \tag{70,23}$$

$$\psi=\frac{b_2}{r^2}+10a_1r. \tag{70,24}$$

Подставляя найденные значения функций f, φ и ψ в (70,14), (70,22), (70,24), находим:

$$v_r=\left(\frac{b_1}{r^3}+\frac{b_2}{r}+b_3+a_1r^2\right)\cos\theta, \tag{70,25}$$

$$v_\theta=\left(\frac{b_1}{2r^3}+\frac{b_2}{2r}-b_3-2a_1r^2\right)\sin\theta, \tag{70,26}$$

$$p=\mu\left(\frac{b_2}{r^2}+10a_1r\right)\cos\theta. \tag{70,27}$$

Выражения для компонентов скорости и давления (70,25) — (70,27) представляют общее решение уравнений (70,1) — (70,3). Точно такие же выражения могут быть написаны и для распределения скорости и давления внутри капли. Значения постоянных должны быть подобраны так, чтобы удовлетворялись условия (70,8) — (70,13). Для того чтобы внешнее решение удовлетворяло условиям (70,8) и (70,9), необходимо, чтобы постоянная a_1 для внешней жидкости была равна нулю. В противном случае v_r, $v_\theta\to\infty$ при $r\to\infty$. Таким образом, внешнее решение должно иметь вид

$$v_r=\left(\frac{b_2}{r}+\frac{b_1}{r^3}+b_3\right)\cos\theta, \tag{70,28}$$

$$v_\theta=\left(\frac{b_1}{2r^3}+\frac{b_2}{2r}-b_3\right)\sin\theta, \tag{70,29}$$

$$p=\mu\frac{b_2}{r^2}\cos\theta. \tag{70,30}$$

Согласно (70,14) распределение скоростей внутри капли должно быть написано так, чтобы компоненты скорости имели конечное значение

при $r = 0$. Для этого во внутреннем решении должны быть положены равными нулю постоянные при $\frac{1}{r}$ и $\frac{1}{r^2}$. Распределение скоростей и давления внутри капли имеет вид

$$v'_r = (a_1 r^2 + a_2)\cos\theta, \tag{70,31}$$

$$v'_\theta = -(2a_1 r^2 + a_2)\sin\theta, \tag{70,32}$$

$$p' = \mu'(10a_1 r + a_0)\cos\theta. \tag{70,33}$$

В формулах (70,28) — (70,33) содержится пять неизвестных постоянных b_1, b_2, b_3, a_1, a_2. Граничные условия (70,8) — (70,13) содержат шесть уравнений для определения этих постоянных и шестой постоянной — величины U. В ходе вычислений постоянная входящая в (70,33) была приравнена нулю. Этот произвол связан с тем, что определенное значение имеет лишь разность давлений в жидкости. Подставляя значения (70,28) и (70,29) в граничные условия (70,8) и (70,9), находим:

$$b_3 = -U. \tag{70,34}$$

Подставляя в условия (70,10) — (70,13) значения соответствующих величин v_r, v'_r, v_θ, v'_θ, p, p' и π, находим после элементарных, хотя и несколько длинных вычислений

$$U = \frac{2(\rho' - \rho)\,ga^2}{3\mu}\,\frac{\mu + \mu'}{2\mu + 3\mu'}. \tag{70,35}$$

Эта формула носит название формулы Рыбчинского — Адамара; она переходит в закон Стокса

$$U_{ст} = \frac{2}{9}\,\frac{(\rho' - \rho)\,ga^2}{\mu}, \tag{70,36}$$

если вязкость внутренней жидкости $\mu' \gg \mu$.

Сравнивая выражения (70,36) и (70,35), находим:

$$\frac{U}{U_{ст}} = 3\,\frac{\mu + \mu'}{2\mu + 3\mu'} > 1. \tag{70,37}$$

Этот результат имеет простой смысл: благодаря подвижности поверхности раздела градиенты скоростей, существующие в жидкости, меньше, чем градиенты скорости при твердой границе раздела. Снижение градиентов скорости приводит к уменьшению диссипации энергии в жидкости.

При той же движущей силе (силе тяжести) и меньшей диссипации энергии скорость стационарного падения жидкой капли должна быть больше, чем скорость падения твердого шарика.

На поверхности капли жидкость движется со скоростью

$$(v_\theta)_{r=a} = v_0 \sin\theta, \tag{70,38}$$

где v_0 — абсолютная величина скорости на экваторе капли

$$v_0 = \frac{\mu}{2}\frac{U}{\mu+\mu'}. \qquad (70,39)$$

При $\mu' \gg \mu$ скорость на поверхности мала и в пределе обращается в нуль (случай твердой поверхности); при $\mu' \approx \mu$ $v_0 \approx \frac{U}{4}$, при $\mu \gg \mu'$ v_0 имеет максимальное значение: $v_0 \approx \frac{U}{2}$.

§ 71. Сравнение формулы Рыбчинского — Адамара с опытными данными

Во многих экспериментальных работах проводилось сравнение формулы Рыбчинского — Адамара с опытом. В весьма тщательно проведенных измерениях А. А. Лебедева [4] скорости падения ртутных капель в касторовом масле в точности совпали со скоростями падения твердых шариков. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [5, 6]. На основании этих данных был сделан общий вывод о неприменимости формулы Рыбчинского — Адамара для характеристики падения капель в реальных условиях. Для объяснения этого противоречия теории с экспериментом Буссинеск [7] выдвинул гипотезу о существовании вблизи поверхности раздела жидкостей тонкого слоя повышенной вязкости. Гипотеза о существовании поверхностной вязкости в тонком, но макроскопическом слое жидкости вблизи граничной поверхности получила весьма широкое распространение. Более подробно эта теория будет рассмотрена ниже. По расчетам скорость падения капли выражается формулой

$$U = \frac{2}{3}\frac{\rho-\rho'}{\mu} g a^2 \frac{\mu+\mu'+\frac{2e}{3a}}{2\mu+3\mu'+\frac{2e}{a}}. \qquad (71,1)$$

e представляет здесь коэффициент поверхностной вязкости и выражает отношение поверхностного натяжения к скорости изменения поверхности жидкости.

Из формулы (71,1) видно, что при больших значениях радиуса капли поверхностной вязкостью можно пренебречь по сравнению с объемной. Напротив, для малых радиусов поверхностная вязкость имеет очень большое значение.

Бонд [8] установил, что капли достаточно больших размеров падают со скоростями, близкими к скоростям, даваемым формулой Рыбчинского — Адамара. Напротив, маленькие капли падают, как твердые шарики. Указанный автор пытался интерпретировать полученный им результат как эффект изменения поверхностного натяжения капли, которое препятствует тангенциальному движению поверх-

ности раздела жидкостей. Однако подобное объяснение вызывает недоумение: никакого изменения поверхностного натяжения при падении капли в чистой жидкости не происходит. Время установления равновесия между поверхностью и объемом чистой жидкости весьма мало. Поэтому практически всегда можно считать, что поверхность и объем жидкости находятся в состоянии статистического равновесия. Однако изменение состава равновесных фаз и обмен молекулами между ними не может приводить к изменению свободной энергии. В частности, обновление молекул, находящихся в поверхностном слое капли, при движении последней не может приводить к изменению величины поверхностного натяжения. Поэтому резкий переход режима падения капли от падения ее как твердого шара (по закону Стокса) к падению капли с подвижной поверхностью (по закону Рыбчинского — Адамара) при переходе радиуса капли через критическое значение $a = a_{кр}$, наблюдавшийся в опытах Бонда, отнюдь не был следствием изменения поверхностного натяжения. Ниже будет показано, что результаты этих опытов могут быть вполне объяснены и без гипотезы о существовании значительной поверхностной вязкости по Буссинеску.

В противоположность приведенным выше работам, измерения скорости падения капель расплавленного свинца в расплаве Be_2O_3, проведенные М. П. Воларовичем и А. А. Леонтьевой [9], показали, что скорость падения капель в полтора раза превышает стоксовскую, что и следует из формулы Рыбчинского — Адамара при $\mu \gg \mu'$. Аналогичный результат был получен в работе А. Н. Фрумкина и И. А. Багоцкой [10], установивших, что падение ртутных капель в весьма чистом глицерине, специально очищенном от поверхностно-активных веществ, происходит со скоростями, точно отвечающими формуле Рыбчинского — Адамара.

Из сказанного вытекает, что данные измерений скоростей падения капель зачастую противоречили гидродинамической теории Рыбчинского — Адамара, но, вместе с тем, вследствие большой разноречивости результатов не могли вполне однозначно служить для доказательства правильности гипотезы Буссинеска.

Все это побудило автора настоящей книги совместно с А. Н. Фрумкиным заняться изучением вопроса о влиянии поверхностноактивных веществ на движение капель [11].

В этой работе, а также в специальных исследованиях, поставленных для проверки предложенной теории, удалось выяснить механизм влияния поверхностноактивных веществ на движение капель. Оказалось, что в некоторых случаях поверхностноактивные вещества могут тормозить движение поверхности капли (когда капля мала), в результате чего последняя начинает двигаться, как твердый шарик. В других же условиях движение капли строго подчиняется закону Рыбчинского — Адамара. В дальнейшем анализу причин этого явления будет уделено особое внимание, теперь же рассмотрим вопрос

о диффузионном потоке на каплю, играющем существеннейшую роль в разработке теории движения капли в присутствии поверхностно-активных веществ. При обсуждении области применимости выражения для диффузионного потока следует иметь в виду, что как будет показано в § 78, поверхностноактивные вещества не могут тормозить движение поверхности капель сравнительно больших размеров. Поэтому даже в среде, содержащей поверхностноактивные вещества, капли больших размеров падают в условиях свободного движения поверхности.

§ 72. Диффузионный поток на движущуюся каплю

Рассмотрение конвективной диффузии у границы раздела двух жидкостей основано на тех же общих принципах, которые были применены нами в главе II для границы раздела жидкость — твердое тело.

Вычисление диффузионного потока на движущуюся поверхность капли имеет большое практическое значение в самых разнообразных процессах. Так, промышленный процесс экстрагирования из жидкой фазы часто проводится из капель, падающих в некоторой жидкой среде. При этом экстрагируемое вещество переходит из падающих капель в раствор. Скорость процесса экстрагирования в большинстве случаев определяется величиной конвективного диффузионного потока от поверхности капли. Вычисление диффузионного потока на каплю представляет существенный интерес для полярографии.

Процесс конвективной диффузии к границе раздела жидкость — жидкость существенно отличается от диффузии к границе жидкость — твердое тело. Объясняется это, прежде всего, различием гидродинамических условий на поверхностях раздела фаз. Непосредственно на поверхности твердого тела скорость движения жидкости всегда равна нулю. Напротив, на границе раздела двух жидких фаз жидкость сохраняет подвижность; на этой границе обращается в нуль только нормальная, но не касательная слагающая скорости.

Конвективный перенос вещества движущейся жидкостью к границе раздела жидкость — твердое тело проходит в условиях в известной мере заторможенного потока, так что скорость переноса вещества у поверхности значительно ниже, чем в объеме раствора. Напротив, диффузия к границе жидкость — жидкость происходит в более благоприятных условиях незаторможенного потока. По этой причине конвективная диффузия вещества к границе раздела двух жидкостей происходит значительно интенсивнее, чем к границе жидкость — твердое тело.

В дальнейшем мы вычислим диффузионный поток к поверхности капли, падающей в жидкой среде [12]. Будем считать жидкости не смешивающимися и имеющими различные плотности. Для конкретности положим, что плотность жидкости в капле больше, чем

плотность среды, так что рассматриваемая капля падает под действием поля тяжести. В дальнейшем ограничимся изучением потока, воздействующего на каплю достаточно малых размеров, благодаря чему число Рейнольдса в рассматриваемых случаях будет значительно меньше единицы. Тем не менее, как мы видели на примере твердой частицы (§ 14), число Пекле может быть достаточно велико, так что вблизи поверхности капли образуется диффузионный пограничный слой.

Распределение концентрации в пограничном слое описывается уравнением (14,1),

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \tag{72,1}$$

где c — концентрация вещества, диффундирующего от поверхности капли в раствор. Граничными условиями служат:

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad r \to \infty,$$
$$c = c_1 \quad \text{при} \quad r = a,$$

где a — радиус капли, c_0 и c_1 — заданные концентрации.

Для интегрирования уравнения (72,1) введем функцию тока ψ, связанную с v_r и v_θ соотношениями (14,3),

$$v_\theta = -\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}; \quad v_r = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Перейдем к новым переменным, выбрав в качестве таковых полярный угол θ и функцию тока ψ (ср. § 13). После соответствующего преобразования производных найдем:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial c}{\partial \psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -r \sin\theta v_\theta \left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_\theta,$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_r = \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_\psi + \frac{\partial c}{\partial \psi} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_\psi + r^2 \sin\theta v_r \left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_\theta.$$

Поскольку уравнение (72,1) справедливо в пограничном слое вблизи поверхности капли, в нем значение компонента скорости v_θ нужно брать при значениях r, близких к a.

Введем новую переменную y, представляющую расстояние до поверхности капли, положив

$$y = r - a,$$

и будем считать, что $y \ll a$.

В уравнении (72,1) выразим r через y и ограничимся членами первого порядка малости. Тогда имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Da^3 (v_\theta)_{y=0} \sin^2\theta \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}\right). \tag{72,2}$$

Значение $(v_\theta)_{y=0}$ (т. е. значение v_θ на поверхности капли) определяется формулой (70,38). Значение $\frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}$ берется при малых значениях y, когда для ψ справедливо выражение

$$\psi \approx -v_0 a y \sin^2\theta. \tag{72,3}$$

Подставляя значение $(v_\theta)_{y=0}$ в (72,2), получаем окончательно:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = Da^3 v_0 \sin^3\theta \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}.$$

Вводя новую переменную

$$t = Da^3 v_0 \int \sin^3\theta\, d\theta = Da^3 v_0 \left(\frac{\cos^3\theta}{3} - \cos\theta\right) + a_1, \tag{72,4}$$

где a_1 — постоянная интегрирования, находим:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}. \tag{72,5}$$

Таким образом, в результате замены переменных мы пришли к классическому уравнению теплопроводности.

Граничные условия, выраженные в новых переменных, приобретают вид

$$\begin{aligned} c &= c_0 \quad \text{при} \quad \psi \to \infty, \\ c &= c_1 \quad \text{при} \quad \psi \to 0. \end{aligned} \tag{72,6}$$

В точке набегания потока на каплю (точка $r = a$, $\theta = 0$) раствор должен быть необедненным и его концентрация должна быть равна концентрации вдали от капли.

В переменных (t, ψ) последнее условие может быть записано в виде

$$c = c_0 \qquad \text{при } t = t_0 = a_1 - \frac{2}{3} Da^3 v_0.$$

Решение уравнения (72,5), удовлетворяющее граничным условиям, может быть написано в виде

$$c = \frac{2(c_0 - c_1)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\psi}{2\sqrt{t - t_0}}} \exp\{-z^2\}\, dz + c_1.$$

Подставляя значения ψ по (72,3) и t по (72,4) и переходя к переменным (y, θ), имеем:

$$c = \frac{2(c_0 - c_1)}{\sqrt{\pi}} \int_0^N e^{-z^2} dz + c_1,$$

где через N обозначено

$$N=\frac{av_0\sin^2\theta\dot{y}}{2\sqrt{Dv_0a^3\left(\frac{2}{3}-\cos\theta+\frac{\cos^3\theta}{3}\right)}}.$$

Для плотности диффузионного потока на поверхность капли находим:

$$j=D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{Dv_0a\sin^2\theta\,(c_0-c_1)}{\sqrt{D\pi v_0a^3\left(\frac{2}{3}-\cos\theta+\frac{\cos^3\theta}{3}\right)}}=$$

$$=\left(\frac{Dv_0}{a}\right)^{1/2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sqrt{\frac{(1+\cos\theta)^2}{2+\cos\theta}}(c_0-c_1)=\frac{D(c_0-c_1)}{\delta}, \qquad (72,7)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, равная

$$\delta=\sqrt{\frac{\pi}{3}}\left(\frac{aD}{v_0}\right)^{1/2}\sqrt{\frac{2+\cos\theta}{(1+\cos\theta)^2}}. \qquad (72,8)$$

Формула (72,7) показывает, что плотность диффузионного потока пропорциональна корню квадратному из скорости движения жидкости на поверхности капли, обратно пропорциональна корню из размера капли, а также зависит от угла θ. Наибольшая плотность потока (и наименьшая толщина диффузионного слоя) будет в точке набегания свежего раствора $\theta=0$. По мере возрастания θ плотность потока постепенно уменьшается и достигает значения, равного нулю в точке $\theta=\pi$. Соответственно в этой точке ($\theta=\pi$) толщина диффузионного слоя оказывается бесконечно большой. Нужно, однако, иметь в виду, что все вычисления, основанные на представлении о существовании диффузионного пограничного слоя, справедливы только до тех пор, пока толщина этого слоя мала по сравнению с радиусом капли. Фактически обращение толщины диффузионного слоя δ в бесконечность означает, что в кормовой части капли толщина диффузионного слоя делается сравнимой с радиусом капли. Соответственно диффузионный поток в кормовой части капли по порядку величины равен $\frac{D(c_0-c_1)}{a}$.

Здесь весьма наглядно проявляется роль тангенциального переноса вещества к поверхности реакции, которую мы уже отмечали в § 18. На подвижной поверхности раздела фаз, где обращается в нуль только нормальная слагающая скорости, тогда как касательная слагающая имеет тот же порядок величины, что и в невозмущенном потоке, роль тангенциального переноса становится особенно существенной. Вещество в основном переносится именно вдоль поверхности капли, и обеднение раствора в кормовой части капли выявляется особенно рельефно. Полный поток вещества на поверхность капли

получается из выражения (72,7) интегрированием по всей поверхности капли

$$I = 2\pi a^2 \int_0^\pi j \sin\theta\, d\theta = 2\sqrt{3\pi}\, a^2 \left(\frac{Dv_0}{a}\right)^{1/3} \int_0^\pi \frac{1+\cos\theta}{\sqrt{2+\cos\theta}} \sin\theta\, d\theta\, (c_0 - c_1).$$

Вычисление интеграла дает:

$$I = 8(c_0 - c_1)\sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{Dv_0}{a}\right)^{1/3} a^2. \qquad (72,9)$$

Перепишем формулу (72,9), заменив в ней скорость движения жидкости на поверхности v_0 скоростью падения капли U по формуле (70,39).

Тогда выражение (72,9) примет вид

$$I = 8\sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{D}{2a} \cdot \frac{\mu}{\mu+\mu'}\right)^{1/3} a^2 (c_0 - c_1)\sqrt{U}. \qquad (72,10)$$

Вводя в эту формулу безразмерные величины $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$ и Pr, можно определить безразмерный диффузионный поток на поверхность капли Nu

$$\mathrm{Nu} = \frac{Ia}{4\pi a^2 D (c_0 - c_1)} = \frac{2}{\sqrt{6\pi}} \mathrm{Pr}^{1/3}\mathrm{Re}^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu+\mu'}\right)^{1/3}. \qquad (72,11)$$

Интересно сравнить выражение (72,9), полученное для I, с выражением для полного потока вещества I на поверхность твердой сферы, даваемого формулой (14,18). Мы видим, что выражение (72,9) содержит число Прандтля в более высокой степени, чем формула (14,18). При одинаковых числах Рейнольдса диффузионный поток на каплю оказывается бо́льшим, чем на твердую частицу. Это связано с более благоприятными условиями размешивания вблизи поверхности капли, чем у поверхности твердой частицы.

Выведенные выражения для полного потока I характеризуют последний, только когда числа Рейнольдса $\mathrm{Re} \ll 1$. При числах Рейнольдса $\mathrm{Re} > 1$ распределение скоростей вблизи поверхности капли изменяется, а при достаточно больших скоростях падения капля теряет сферическую форму.

Теория движения капли при $\mathrm{Re} > 1$ не разработана. Тем не менее, можно предполагать, что общий вид зависимости I от Re и Pr, даваемый формулой (72,10), имеет место и при числах Рейнольдса, существенно превышающих единицу (но при которых движение еще ламинарное). Действительно, если на поверхности частицы существует некоторый диффузионный пограничный слой, то толщина его δ может быть найдена (по порядку величины) из соотношения

$$v_0 \frac{c}{a} \approx D \frac{c}{\delta^2}. \qquad (72,12)$$

Формула (72,12), аналогичная (10,13), показывает, что на расстоянии δ от поверхности капли диффузионный член в уравнении кон-

вективной диффузии (72,1) имеет тот же порядок величины, что и конвективный.

Каково бы ни было распределение скоростей у поверхности капли при $\mathrm{Re} > 1$, не вызывает сомнений, что тангенциальная скорость у поверхности v_0 по порядку величины равна скорости движения капли U. Поэтому из формулы (72,12) находим:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{Da}{U}} \tag{72,13}$$

и соответственно

$$I \approx \frac{D(c_0 - c_1) \cdot 4\pi a^2}{\sqrt{\frac{Da}{U}}}. \tag{72,14}$$

В безразмерном виде формула (72,14) приводит к той же критериальной зависимости Nu, что и (72,11), но с неопределенным числовым коэффициентом. В том случае, когда позади капли образуется турбулентный след, положение существенно усложняется и формула типа (72,11) в кормовой части неприменима.

Экспериментальная проверка подтвердила правильность формулы (72,11) в тех условиях, в которых движение на поверхности капли можно считать незаторможенным поверхностноактивными веществами (см. § 115).

§ 73. Падение капель в жидких средах в присутствии поверхностноактивных веществ

Если в жидкой среде, в которой происходит падение капли, находятся растворенные молекулы поверхностноактивных веществ, они будут адсорбироваться на границе раздела обеих жидкостей [11].

В согласии с общими положениями о влиянии поверхностноактивных веществ на движение жидкости, изложенными в § 69, можно предполагать, что адсорбция этих веществ на поверхности капли будет оказывать заметное влияние на ее движение. Действительно, в передней части капли поверхностная плотность молекул адсорбированного вещества из-за постоянного растяжения поверхности будет меньше, чем в состоянии равновесия с исходным раствором. Напротив, в кормовой части капли поверхностная плотность будет превышать равновесную. Движением жидкости молекулы поверхностноактивных веществ, находящихся на поверхности капли, будут сноситься к кормовой части капли. Скопление поверхностноактивного вещества будет понижать поверхностное натяжение в кормовой области капли. При этом возникнет сила, действующая вдоль поверхности капли, которая будет стремиться затормозить поверхностное движение последней и тем самым предотвратит дальнейшее накопление поверхностноактивного вещества в кормовой части капли.

Для получения количественной характеристики указанного процесса и нахождения результирующей скорости падения капли мы воспользуемся общими положениями, изложенными в § 69. При этом мы сделаем допущение, что поверхностноактивные вещества растворимы в жидкой среде, но нерастворимы в жидкости капли. Здесь, как и в § 69, мы примем, что поверхностное натяжение зависит только от наличного количества адсорбированного вещества Γ (т. е. не будем учитывать возможность существования релаксационных процессов в поверхности, возникающих при ее деформации и не зависящих от Γ; одним из примеров последних могут служить ориентационные процессы в адсорбированной пленке).

Рассмотрим падение капли, на поверхности которой адсорбировано некоторое поверхностноактивное вещество с равновесным количеством Γ на единице поверхности.

Уравнения движения внешней и внутренней жидкости совпадают с выражениями (70,1)—(70,4).

Граничные условия (70,8), (70,9), (70,12) и (70,13) также останутся неизменными. Однако наличие поверхностноактивных веществ и связанного с ними переменного поверхностного натяжения приводит к изменению граничных условий (70,10) и (70,11).

Напишем последние условия, ограничиваясь случаем вязкого режима падения, когда $\mathrm{Re} \ll 1$:

$$-p+2\mu\frac{\partial v_r}{\partial r}+\pi+p_\sigma=-p'+2\mu'\frac{\partial v_r'}{\partial r}, \tag{73,1}$$

$$\mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}+\frac{\partial v_\theta}{\partial r}-\frac{v_\theta}{r}\right)+p_t=\mu'\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r'}{\partial\theta}+\frac{\partial v_\theta'}{\partial r}-\frac{v_\theta'}{r}\right), \tag{73,2}$$

где p_σ — капиллярное давление и p_t — тангенциальная сила, действующая на 1 $см^2$ поверхности капли, неравномерно покрытой поверхностноактивным веществом. При отсчете угла θ против часовой стрелки имеем:

$$p_\sigma=\frac{2\sigma}{a}, \tag{73,3}$$

$$p_t=-\frac{1}{a}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}. \tag{73,4}$$

В отсутствии поверхностноактивных веществ поверхностное натяжение $\sigma=\mathrm{const}$, так что $p_t=0$, а капиллярное давление сводится к несущественной постоянной, поскольку радиус падающей капли остается неизменным.

В присутствии поверхностноактивного вещества его концентрация, как это пояснено выше, изменяется от точки к точке на поверхности капли, т. е. $\Gamma=\Gamma(\theta)$. Поскольку, в свою очередь, поверхностное натяжение зависит от концентрации поверхностноактивного вещества Γ, оно оказывается переменным вдоль поверхности, т. е. $\sigma(\Gamma)=\sigma[\Gamma(\theta)]$.

Удобно выразить поверхностное натяжение в данной точке через поверхностное натяжение на экваторе капли $\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)$ следующим образом:

$$\sigma(\theta) = \sigma_{\frac{\pi}{2}} + \int\limits_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{d\Gamma}{d\theta}\,d\theta.$$

Тогда для капиллярного давления и тангенциальной силы, как функций угла θ, можно написать следующие выражения:

$$p_\sigma = \frac{2\sigma(\theta)}{a} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} + \frac{2}{a}\int\limits_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{d\Gamma}{d\theta}\,d\theta, \tag{73,5}$$

$$p_t = -\frac{1}{a}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{d\Gamma}{d\theta}. \tag{73,6}$$

Таким образом, для нахождения сил, действующих на поверхность капли, нужно знать распределение адсорбированного вещества по ее поверхности $\Gamma(\theta)$.

Количество вещества, адсорбированного на единице поверхности капли, должно удовлетворять закону сохранения вещества, который для капли выразится

$$j_n = \operatorname{div}_s(\Gamma\mathbf{v}_t) - \operatorname{div}(D_s \operatorname{grad}_s \Gamma), \tag{73,7}$$

где $\Gamma\mathbf{v}_t$ — поток адсорбированного вещества, переносимого вдоль поверхности тангенциальной слагающей скорости течения, а $\operatorname{div}_s(\Gamma\mathbf{v}_t)$ — поверхностная дивергенция этого потока. Величина j_n представляет поток вещества, отводимого в объем ($j_n < 0$) или поступающего ($j_n > 0$) на единицу поверхности капли из раствора; $(-D_s \operatorname{grad}_s \Gamma)$ выражает поверхностный диффузионный поток адсорбированного вещества на поверхности жидкости. При этом D_s означает коэффициент поверхностной диффузии поверхностноактивного вещества. Таким образом, в балансе поверхностноактивного вещества правая часть выражает полную дивергенцию диффузионного и конвективного потоков вещества вдоль поверхности капли. В левой части стоит поток вещества, уходящий или приходящий из объема раствора. Очевидно, величина последнего будет зависеть от распределения скоростей вблизи поверхности капли, тогда как величина конвективного потока вдоль поверхности капли определяется скоростью на самой поверхности капли.

Таким образом, для нахождения скорости движения капли необходимо знать распределение адсорбированного вещества на ее поверхности, тогда как для нахождения последнего в свою очередь требуется знание распределения скоростей. Задача, однако, может быть

разрешена, если принять, что форма капли в присутствии адсорбированных поверхностноактивных веществ не теряет сферической симметрии.

Величина потока поверхностноактивного вещества с поверхности капли в объем жидкости j_n определяется более медленным из двух процессов:

1) адсорбции — десорбции;

2) подачи молекул поверхностноактивного вещества к поверхности капли из объема жидкости.

Если скорость процесса адсорбции — десорбции мала по сравнению со скоростью подачи вещества к поверхности капли, количество молекул поверхностноактивного вещества, покидающих (или приходящих) на 1 $см^2$ поверхности в единицу времени, j_n, определяется балансом десорбирующихся (или адсорбирующихся) молекул. Если, напротив, кинетика процессов адсорбции и десорбции является весьма быстрой по сравнению со скоростью переноса поверхностноактивных молекул из объема раствора к поверхности капли, то количество молекул поверхностноактивного вещества, покидающих (или приходящих) на 1 $см^2$ поверхности в единицу времени, равно диффузионному потоку в движущейся жидкости.

В дальнейшем мы будем считать, что отклонение адсорбированного количества Γ от равновесного количества Γ' всегда мало, так что можно написать:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma', \tag{73,8}$$

где $\Gamma' \ll \Gamma_0$.

Подставляя значение из (73,8) и (73,7), имеем:

$$j_n = \Gamma_0 \operatorname{div} \mathbf{v}_t + \operatorname{div}_s (\Gamma' \mathbf{v}_t) - \operatorname{div}_s (D_s \operatorname{grad}_s \Gamma_0) - \\ - \operatorname{div}_s (D_s \operatorname{grad}_s \Gamma') \approx \Gamma_0 \operatorname{div}_s \mathbf{v}_t - \operatorname{div}_s (D_s \operatorname{grad} \Gamma') \tag{73,9}$$

поскольку Γ_0 постоянно. Произведением $\Gamma' \mathbf{v}_t$ можно пренебречь, поскольку движение считается медленным и это произведение является величиной второго порядка малости.

Считая форму капли сферической, представим тангенциальную скорость на поверхности $|\mathbf{v}_t|$ в виде $v_0 \sin\theta$, где v_0 — скорость на экваторе капли, которая является неизвестной постоянной, подлежащей в дальнейшем определению. Тогда

$$\operatorname{div}_s \mathbf{v}_t = \frac{1}{a \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (v_0 \sin^2\theta) = \frac{2v_0 \cos\theta}{a}. \tag{73,10}$$

Кроме того, $$\operatorname{div}_s \operatorname{grad}_s \Gamma' = \frac{1}{a \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Gamma'}{d\theta} \right) \tag{73,11}$$

Поэтому окончательно уравнение баланса вещества можно приближенно записать в виде

$$j_n = \Gamma_0 \frac{2v_0 \cos\theta}{a} - \frac{D_s}{a \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Gamma'}{d\theta} \right). \tag{73,12}$$

§ 74. Падение капли в присутствии поверхностноактивного вещества, скорость подачи которого определяется адсорбцией

Прежде всего рассмотрим явления, имеющие место при падении капли в жидкости в условиях, когда скорость обмена поверхностноактивным веществом между объемом жидкости и поверхностью капли лимитируется процессом адсорбции—десорбции. Кроме того, поверхностную диффузию молекул поверхностноактивного вещества будем считать настолько малой, что ею можно пренебречь.

Обозначим через $P(\Gamma)$ число молекул, десорбирующихся с единицы поверхности в единицу времени, а $Q(c_1, \Gamma)$ — число молекул, адсорбирующихся на единицу поверхности в единицу времени, когда на ней имеется Γ молекул поверхностноактивного вещества, при его объемной концентрации вблизи капли c_1.

Ввиду того, что согласно сделанному допущению доставка вещества из объема раствора происходит во много раз быстрее, чем его адсорбция, концентрацию вещества в объеме раствора вблизи поверхности капли можно считать равной равновесной концентрации в растворе c_0.

Суммарная скорость процесса адсорбции — десорбции с единицы поверхности

$$j_n = -P(\Gamma) + Q(c_0, \Gamma) = -P(\Gamma_0 + \Gamma') + Q(c_0, \Gamma_0 + \Gamma') \approx$$
$$\approx -P(\Gamma_0) + Q(c_0, \Gamma_0) - \frac{\partial P}{\partial \Gamma}\Gamma' + \frac{\partial Q_0}{\partial \Gamma}\Gamma' = -\alpha\Gamma', \qquad (74,1)$$

где

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial \Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial \Gamma}. \qquad (74,2)$$

При установившемся равновесном состоянии системы скорости процессов адсорбции и десорбции равны между собой, так что

$$P(\Gamma_0) = Q(c_0\Gamma_0).$$

Подставляя значение j_n из уравнения (74,1) в выражение (73,12), находим:

$$\Gamma' = -\frac{2\Gamma_0 v_0}{\alpha a}\cos\theta. \qquad (74,3)$$

Учитывая это значение Γ' в формулах (73,5) и (73,6), находим распределение тангенциальных и нормальных напряжений, обусловленных переменным поверхностным напряжением,

$$p_t = -\frac{2\Gamma_0 v_0}{\alpha a^2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \sin\theta, \qquad (74,4)$$

$$p_n = \frac{2\sigma}{a} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} - \frac{4}{a^2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \cdot \frac{\Gamma_0 v_0}{\alpha} \cos\theta. \qquad (74,5)$$

Поскольку задача о движении капли имеет сферическую симметрию, распределение скоростей и давлений вне и внутри капли

нужно искать в виде (70,28)—(70,33). Для определения постоянных b_1, b_2, b_3, a_1, a_2 и v_0 нужно воспользоваться граничными условиями (70,8)—(70,11), (73,1) и (73,2). В последние вместо p_e и p_i должны быть подставлены их значения (74,4) и (74,5).

Граничные условия содержат дополнительно две неизвестные постоянные U и v_0. Последнюю можно легко выразить через постоянные b_1, b_2, и b_3, поскольку v_0 представляет значение v_θ при $r=a$ и $\theta=\frac{\pi}{2}$. Тогда остается шесть неизвестных постоянных, связанных шестью граничными условиями.

Решение этой системы алгебраических уравнений не представляет затруднений.

При этом получаем значения U и v_0:

$$U=\frac{2}{3}\frac{(\rho'-\rho)\,ga^2}{\mu}\cdot\frac{\mu+\mu'+\frac{2\Gamma_0}{3\alpha a}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}}, \tag{74,6}$$

$$v_0=\frac{1}{3}\frac{(\rho'-\rho)\,ga^2}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}}. \tag{74,7}$$

Введем обозначения:

$$\gamma_1=\frac{2\Gamma_0}{3\alpha a}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}, \tag{74,8}$$

$$U_0=\frac{2}{9}\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}. \tag{74,9}$$

Тогда окончательно

$$U=3U_0\frac{\mu+\mu'+\gamma_1}{2\mu+3\mu'+3\gamma_1}, \tag{74,10}$$

$$v_0=\frac{3U_0}{2}\frac{\mu}{2\mu+3\mu'+3\gamma_1}. \tag{74,11}$$

Формула (74,10) переходит в формулу Стокса $U=U_0$ при $\gamma_1\gg(\mu+\mu')$ и в формулу Рыбчинского — Адамара $U=3U_0\frac{\mu+\mu'}{2\mu+3\mu'}$ при выполнении неравенства $\gamma_1\ll(\mu+\mu')$. При $\gamma\gg(\mu+\mu')$, как и следовало ожидать, $v_0\ll U_0$.

Таким образом, поверхностноактивные вещества оказывают тормозящее действие на движение капли.

Величина γ_1 представляет количественную характеристику тормозящего действия поверхностноактивного вещества.

При достаточно большом значении коэффициента торможения движение на поверхности капли полностью затухает и скорость жидкости v_0 обращается в нуль.

Рассмотрим подробнее коэффициент торможения γ_1. Перепишем в виде

$$\gamma_1=\frac{2}{3}\frac{\Gamma_0}{\alpha a}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial c_0}\cdot\frac{\partial c_0}{\partial\Gamma}. \tag{74,12}$$

Используя формулу Гиббса

$$\frac{\partial\sigma}{\partial c_0} = \frac{\Gamma_0 RT}{c_0}, \tag{74,13}$$

коэффициент торможения можно представить в виде

$$\gamma_1 = \frac{2}{3}\cdot\frac{\Gamma_0^2 RT}{\alpha a c_0}\cdot\frac{\partial c_0}{\partial\Gamma_0}. \tag{74,14}$$

Значение γ_1, выражаемое через $\partial c_0/\partial\Gamma_0$, зависит от механизма адсорбционного процесса. Действительно, легко показать, что величина $\partial c_0/\partial\Gamma_0$ зависит от конкретного течения процессов адсорбции и десорбции.

Предположим, что равновесная зависимость Γ_0 от c_0 выражается адсорбционной изотермой Лангмюра. Это допущение при адсорбции на границе ртуть — раствор приближенно справедливо для веществ с 3—5 атомами углерода в молекуле. Адсорбционная изотерма Лангмюра допускает различные кинетические истолкования. Если предположить, как это делается обычно при элементарном выводе формулы Лангмюра, что скорость десорбции равна $P = \alpha_0\Gamma_0$, а скорость адсорбции $Q = \beta_0 c_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$, где α_0 и β_0 — постоянные, то, следовательно,

$$c_0 = \frac{\alpha_0}{\beta_0}\cdot\frac{\Gamma_0}{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{74,15}$$

Вводя обозначение $k = \frac{\beta_0}{\alpha_0}$, находим уравнение равновесной адсорбции

$$\Gamma_0 = \frac{kc_0}{1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{74,16}$$

При таких равновесных значениях P и Q величина α равна

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial\Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial\Gamma} = \frac{\alpha_0}{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{74,17}$$

Подставляя полученные значения соответствующих величин в выражение для γ_1, получаем:

$$\gamma_1 = \frac{2RT}{a}\cdot\frac{\Gamma_0}{3\alpha_0}. \tag{74,18}$$

Подставляя значение Γ_0 из выражения (74,16) в уравнение (74,18), можно коэффициент торможения γ_1 представить в виде

$$\gamma_1 = \frac{2RT}{3\beta_0 a}\cdot\frac{k^2 c_0}{1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{74,19}$$

Так как величина β_0 должна зависеть в первую очередь от свойств полярной группы, то, по-видимому, β_0 мало изменяется или даже несколько убывает при увеличении длины цепи. Таким образом, при малых заполнениях поверхности эффект торможения растет в гомологических рядах (например, в ряду жирных кислот), как квадрат адсорбируемости. Из уравнения (74,19) следует, что величина γ_1 монотонно растет с ростом Γ_0 и стремится к пределу $\frac{2RTk\Gamma_\infty}{3\beta_0 a}$ при приближении Γ_0 к Γ_∞, т. е. при $c_0 \to \infty$.

Лангмюр предложил [13] иную схему кинетики адсорбции, в которой принимается, что скорость адсорбции всегда равна $\theta = \beta_0 c_0$ и не зависит от степени заполнения поверхности. Если принять, что равновесная адсорбция выражается по-прежнему изотермой Лангмюра, то скорость десорбции должна определяться формулой

$$P = \frac{\alpha_0 \Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}.$$

При такой схеме адсорбционного процесса введенная нами величина α оказывается равной

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial \Gamma}(P - Q) = \frac{\alpha_0}{\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}. \qquad (74,20)$$

Подставляя это значение в уравнение (74,14) и заменяя c_0 и $\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0}$ их значениями из формулы (74,15), находим для величины торможения следующее выражение:

$$\gamma_1 = \frac{2RT\Gamma_0}{3\alpha_0 a}\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right) = \frac{2RT}{3\beta_0 a} k\Gamma_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \qquad (74,21)$$

Величина γ_1, даваемая формулой (74,21), сперва растет, затем проходит через максимум и, наконец, убывает при $\Gamma_0 \to \Gamma_\infty$.

При малых заполнениях поверхности уравнения (74,21) и (74,18) совпадают.

§ 75. Падение капли в присутствии поверхностноактивных веществ, скорость подачи которых определяется процессами объемной и поверхностной диффузии

Более сложен для расчета случай, когда суммарная скорость процесса обмена поверхностноактивного вещества определяется скоростью подачи его из объема к поверхности капли, т. е. скоростью конвективной диффузии. Здесь кинетику процесса адсорбции — десорбции можно считать как угодно быстрой, так что концентрация объемного раствора вблизи поверхности имеет значение c_1, равновесное с Γ, но отличное от значения концентрации в толще

раствора c_0. Величина c_0 отвечает, очевидно, равновесной концентрации Γ_0 на поверхности.

Вследствие этого возникает поток поверхностноактивного вещества между раствором, прилегающим к капле, и его толщей. Плотность потока может быть, очевидно, представлена в виде

$$j_n = D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a}, \tag{75,1}$$

где D — коэффициент диффузии поверхностноактивных молекул, а производная берется на самой поверхности капли.

Поэтому в граничном условии (73,12) в случае быстрой кинетики j_n имеет вид выражения (75,1) и само граничное условие (73,12) приобретает вид (в пренебрежении поверхностной диффузией)

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} = \Gamma_0 \operatorname{div}_s \mathbf{v}_t. \tag{75,2}$$

Для нахождения общего решения уравнений гидродинамики с граничным условием (75,2) необходимо также найти распределение объемной концентрации. Последнее определяется уравнением конвективной диффузии

$$\mathbf{v} \operatorname{grad} c = D\Delta c. \tag{75,3}$$

Решение совокупности уравнений гидродинамики и конвективного переноса с соответствующими граничными условиями представляет весьма серьезные математические трудности.

Именно, совокупность уравнений (70,1) — (70,4) и (75,3) не допускает решений, зависящих от угла θ, в виде первой шаровой функции и ее производной (т. е. как $\cos\theta$ и $\sin\theta$). Это означает, что форма капли неизбежно должна отклоняться от сферической. Поэтому метод решения, развитый нами для разобранного выше случая, не может быть строго применен для решения данной задачи, и в дальнейшем мы ограничимся качественным ее решением.

Для получения приближенного выражения для скорости движения капли предположим, что изменение поверхностного натяжения вдоль капли мало по сравнению с его абсолютным значением, так что отклонением формы капли от сферической можно пренебречь. Предположим, далее, что зависимостью диффузионного тока от угла θ также можно пренебречь, заменив в выражении (75,1) истинное значение тока его средним значением по капле.

Величина среднего значения плотности тока $\bar{j}_n$ может быть представлена, таким образом, в виде

$$\bar{j}_n = D\frac{\Delta c}{\delta}, \tag{75,4}$$

где Δc — разность концентрации между объемом раствора и точкой вблизи поверхности и δ — средняя толщина диффузионного слоя.

Считая форму капли неизменной, представим тангенциальную слагающую скорости на поверхности в виде $v_0 \sin\theta$ и, пользуясь формулой (73,10) и значением j_n из выражения (75,4), запишем граничное условие (75,2) в виде

$$\frac{D\,\Delta c}{\delta} = \frac{2v_0\Gamma_0\cos\theta}{a}. \qquad (75,4')$$

Положив, далее,

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial \Gamma}\Delta\Gamma = -\frac{\partial c}{\partial \Gamma}(\Gamma - \Gamma_0) = -\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\Gamma',$$

находим выражение для распределения количества адсорбированных молекул вдоль поверхности

$$\Gamma' = -\frac{\delta}{D}\frac{2v_0\Gamma_0\cos\theta}{a\left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)}. \qquad (75,5)$$

Соотношение (75,5) аналогично выражению (74,3) для капиллярного давления.

Из приближенной зависимости Γ' от угла θ можно найти распределение поверхностного натяжения вдоль поверхности капли

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \int_{\pi/2}^{\theta}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}d\theta = \int\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta + \sigma_{\pi/2} =$$

$$= \sigma_{\pi/2} - \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{2\Gamma_0 v_0\delta}{Da\left(\frac{\partial c}{\partial\Gamma}\right)}\cos\theta = \sigma_{\pi/2} - \frac{2\Gamma_0 v_0\delta}{Da}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)\cos\theta, \qquad (75,6)$$

где $\sigma_{\pi/2}$ — поверхностное натяжение на экваторе капли.

Зная зависимость поверхностного натяжения от угла θ, можно перейти к формулировке граничных условий и определению постоянных b_1, b_2, b_3, a_1 и a_2 в выражениях для компонентов скорости, скорости падения капли U и введенной нами константы v_0 в выражении для тангенциального компонента скорости на поверхности капли (всего семь постоянных).

Вычисления, не отличающиеся от предыдущих, приводят к выражениям для U и v_0, идентичным с (74,10) и (74,11), в которых величина γ имеет значение

$$\gamma_2 = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{3Dac_0}. \qquad (75,7)$$

Если Γ_0 выражается формулой (74,16), то для γ_2 имеем:

$$\gamma_2 = \frac{2RT\delta}{3Da}\cdot\frac{k^2c_0}{\left(1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}\right)^2} = \frac{2RT\delta}{3Da}\cdot k\Gamma_0\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \qquad (75,8)$$

В формуле (75,8) все величины, кроме коэффициента адсорбируемости k, слабо или вовсе не зависят от природы поверхностноактив-

ного вещества. Поэтому торможение пропорционально квадрату адсорбируемости вещества k^2. Если исследовать зависимость торможения γ_2 от природы вещества в углеводородном гомологическом ряду, то согласно формуле (75,8) при малых адсорбируемостях торможение растет пропорционально квадрату коэффициента Траубе.

При возрастании концентрации Γ_0 торможение γ_2 увеличивается и достигает максимального значения при $\Gamma_0 = \frac{\Gamma_\infty}{2}$. В точке максимума

$$(\gamma_2)_{\max} = \frac{k\Gamma_\infty RT\delta}{3aD}. \qquad (75,9)$$

Дальнейшее увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению γ_2.

Для количественной оценки величины γ_2 можно воспользоваться значениями δ, найденными в §§ 14 и 72 для двух предельных случаев — жидкой капли и твердого шарика.

Как видно из сопоставления выражений (14,17) и (72,8), в первом случае величина δ в несколько раз больше, что соответствует более благоприятным условиям для конвективной диффузии в случае границы раздела жидкость — жидкость.

Для оценки максимального значения величины γ_2, которую можно ожидать при торможении хорошо растворимыми поверхностноактивными веществами, необходимо подставить в формулу (75,7) значение δ из выражения (14,17), предположив тем самым, что движение жидкости на поверхности капли полностью погашено поверхностноактивным веществом.

Таким образом,

$$\gamma_2 = \frac{2RT\Gamma_0^2}{3Dac_0}\left(\frac{Da^2}{U}\right)^{1/3}. \qquad (75,10)$$

В случае слабого торможения, например при достаточно малых концентрациях поверхностноактивного вещества, более правильное значение γ_2 получим, подставив в формулу (75,8) значение δ из выражения (72,8),

$$\gamma_2 = \frac{2RT\Gamma_0}{Dac_0}\left(\frac{Da}{U}\right)^{1/2}. \qquad (75,11)$$

Мы видим, что торможение уменьшается с ростом скорости пропорционально U^n, где n лежит между $^1/_3$ и $^1/_2$.

Рассмотрим теперь торможение, вызываемое столь медленно растворяющимся поверхностноактивным веществом, что его можно считать остающимся на поверхности капли в течение всего времени ее движения. Такие вещества для краткости условимся называть нерастворимыми. В случае нерастворимых веществ поток вещества к поверхности j_n равен нулю, так что единственным механизмом выравнивания концентрации поверхностноактивного вещества вдоль поверхности капли является поверхностная диффузия.

Распределение концентрации поверхностноактивного вещества вдоль поверхности капли будет определяться уравнением поверхностной конвективной диффузии

$$\operatorname{div}_s(\Gamma \mathbf{v}_t) = D_s \Delta\Gamma,$$

или в сферических координатах

$$\frac{1}{a\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin^2\theta\cdot\Gamma\cdot v_\theta) = \frac{D_s}{a^2}\cdot\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right), \quad (75,12)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии поверхностноактивного вещества.

Считая, как и раньше, изменения концентрации малыми и скорость движения жидкости вдоль поверхности равной $v_0\sin\theta$, находим:

$$2av_0\Gamma_0\cos\theta = \frac{D_s}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right),$$

или

$$\Gamma' = -\frac{2av_0\Gamma_0}{D_s}\cos\theta. \quad (75,13)$$

Таким образом, распределение поверхностноактивного вещества вдоль поверхности в этом случае совершенно аналогично характеризуемому выражением (75,5), отличаясь от него только значением постоянного коэффициента. Поэтому можно, не повторяя вычислений предыдущего параграфа, написать следующее выражение для скорости падения капли:

$$U = 3U_0\frac{\mu+\mu'+\gamma_3}{2\mu+3\mu'+3\gamma_3}, \quad (75,14)$$

где коэффициент $\gamma_3 = \frac{2a\Gamma_0}{3D_s}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|$ и выражает торможение капли поверхностноактивным веществом. При малых заполнениях поверхности адсорбирующимся поверхностноактивным веществом

$$\gamma_3 = \frac{2\Gamma_0 a}{3D_s}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right| \approx \frac{2\Gamma_0 aRT}{3D_s}, \quad (75,15)$$

т. е. торможение растет пропорционально адсорбированному количеству.

§ 76. Сопоставление различных теорий

В работе Буссинеска [7] было найдено выражение для скорости падения капли

$$U = \frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho')ga^2}{\mu}\cdot\frac{\mu+\mu'+\frac{2e}{3a}}{2\mu+3\mu'+\frac{2e}{a}}, \quad (76.1)$$

где e — коэффициент поверхностной вязкости [1]).

[1]) В этой работе Буссинеска приведено неправильное значение числового коэффициента при e.

Величина поверхностной вязкости определяется указанным автором как коэффициент в соотношении

$$\Delta\sigma = e\,\mathrm{div}_s \mathbf{v}_t,$$

откуда

$$e = \frac{\Delta\sigma}{\mathrm{div}_s \mathbf{v}_t}. \tag{76.2}$$

Таким образом, введенная величина e представляет не обычную, а вторую вязкость для поверхностного движения.

Используя найденные выражения для $\mathrm{div}_s \mathbf{v}_t$ и $\Delta\sigma$, можно найти величину, которая отвечает в нашей теории поверхностной вязкости по Буссинеску. Очевидно, что для e получаются различные значения в зависимости от характера медленного процесса, лимитирующего суммарную кинетику обмена.

Именно, из формул (76,1) и (74,10) и из сопоставления формулы (76,2) с выражениями (73,10) и (75,6) для случая, когда лимитирующей стадией процесса является объемная диффузия поверхностноактивного вещества, получаем:

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right| \frac{\Gamma_0\delta}{D} = \frac{3\gamma_2 a}{2}. \tag{76,3}$$

Аналогично, в случае поверхностной диффузии из (75,13) и тех же формул с учетом значения v_0 имеем:

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right| \frac{\Gamma_0 a^2}{D_s} = \frac{3\gamma_3 a}{2}. \tag{76.4}$$

Таким образом, предположение, что эффект торможения определяется постоянной поверхностной вязкостью, зависящей исключительно от свойств поверхности жидкости, в обоих случаях не оправдывается. Это особенно существенно при нерастворимых пленках, так как именно в этом случае существование поверхностной вязкости в смысле Буссинеска представлялось бы более правдоподобным. Только при растворимости поверхностноактивных веществ в условиях медленной кинетики адсорбционного процесса величина e действительно определяется свойствами поверхности и может быть сформулирована, как видно из выражений (74,5) и (74,3) и определений (76,2) и (73,10), следующим образом:

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right| \frac{\Gamma_0}{a}. \tag{76,5}$$

Независимость величины e при медленной кинетике адсорбционного процесса от радиуса и режима движения непосредственно вытекает из того, что выравнивание избыточной поверхностной концентрации здесь зависит лишь от состояния поверхностного слоя и объемной концентрации раствора; последняя же, по предположению, сохраняет постоянное значение. Все же и в этом случае сходство с выводом Буссинеска имеет чисто формальный характер, так как

физический смысл коэффициента в развитой нами теории совершенно иной и в отличие от представления о поверхностной вязкости Буссинеска не может быть понят без учета существования объемной фазы. С указанными оговорками величину $e=\frac{\gamma a}{2}$ допустимо рассматривать как меру некоторой динамической упругости поверхностного слоя, определяющей его способность сопротивляться постоянной деформации, и сопоставить со значениями упругости поверхностных слоев, найденных Гиббсом [14].

Гиббс рассматривает изменение пограничного натяжения при изменении величины поверхности и вводит представление об упругости (elasticity) E тонкого слоя жидкости, отграниченного с двух сторон от прилегающих к нему газообразных фаз, определяя E уравнением

$$2d\sigma=\frac{E\,dS}{S}. \tag{76,6}$$

Коэффициент 2 в уравнении Гиббса связан с наличием двух поверхностей раздела. Гиббс при определении величины E принимает, что между поверхностью слоя и прилегающими к ней элементами объема слоя всегда существует равновесие, так как возникающие при изменении S нарушения слоя вследствие малой толщины пленки практически мгновенно ликвидируются. Напротив, выравниванием концентраций в тонком слое вдоль поверхности можно практически пренебречь. В этих условиях значение E легко вычислить из величин, определяющих равновесное состояние системы. Применим метод рассуждений Гиббса к случаю, аналогичному рассматриваемому нами. Именно, предположим, что адсорбирующееся вещество равновесно распределено между поверхностью и объемом V некоторой фазы, соприкасающейся со второй фазой, не содержащей этого компонента, и обозначим через g общее количество адсорбируемого вещества. Очевидно, что

$$E=S\left(\frac{\partial\sigma}{\partial S}\right)_g=S\frac{d\sigma}{dc}\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_g,$$

и так как

$$S\Gamma_0+Vc=g,$$

то

$$E=-S\frac{d\sigma}{dc}\cdot\frac{\Gamma_0}{V+S\frac{\partial\Gamma_0}{\partial c}}. \tag{76,7}$$

Уравнение (76,7) эквивалентно уравнению (655), приведенному в цитированном сочинении Гиббса. Рассмотрим отдельно два предельных случая, когда $S\Gamma_0\ll Vc$, т. е. когда количеством вещества на поверхности можно пренебречь по сравнению с количеством вещества в объеме, и обратный случай, когда $S\Gamma_0\gg Vc$. В первом случае из уравнения (76,7) следует:

$$E=-\frac{d\sigma}{dc}\cdot\frac{\Gamma_0 S}{V}=\frac{RT\Gamma_0^2}{c}\cdot\frac{S}{V}=\frac{RT\Gamma_0^2}{c}, \tag{76,8}$$

где $h=\frac{V}{S}$ — толщина слоя. Во втором случае

$$E=\Gamma_0\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|, \tag{76,9}$$

или для малых заполнений поверхности

$$E=RT\Gamma_0. \tag{76,10}$$

Уравнение (76,8) весьма сходно с полученным нами соотношением для величины e в случае торможения при замедленной объемной диффузии

$$e=\frac{RT\Gamma_0^2}{c}\cdot\frac{\delta}{D}.$$

Однако в последнее выражение вместо обратной толщины слоя жидкости $1/h$ входит величина δ/D, обладающая размерностью $см^{-1}$ *сек*. Это различие в размерностях вполне естественно, так как разновесная упругость пленки E в толковании Гиббса выражает изменение поверхностного натяжения при некоторой деформации, а величина e — при определенной скорости деформации поверхности. Отношение e/E должно, следовательно, иметь размерность времени. Подобным же образом для случая замедленной поверхностной диффузии величина $e=\Gamma_0\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\frac{a^2}{D_s}$ отличается от выражения, полученного для упругости нерастворимой пленки, коэффициентом a^2/D_s, также обладающим размерностью времени. Легко сообразить, что отношение e/E по порядку величины всегда определяет время, необходимое, чтобы диффузия в условиях данной системы выравняла нарушение равномерности объемных или поверхностных концентраций, вызванное однократной деформацией поверхности.

§ 77. Сравнение различных механизмов торможения

Подобно предыдущему, в случаях, когда медленной стадией процесса являются адсорбция, объемная диффузия или поверхностная диффузия, величину коэффициента торможения γ условимся отмечать соответственно индексами 1, 2 и 3. Выясним сначала относительное значение объемной и поверхностной диффузии. Так как эти два процесса происходят параллельно, то решающее значение имеет более быстрый, от которого и будет зависеть скорость установления равновесного состояния концентраций. Более быстрый процесс, очевидно, приводит к меньшему значению γ.

Согласно уравнениям (75,7) и (75,15)

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_3}=\left(\frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{3Dac_0}\right):\left(\frac{2a\Gamma_0}{3D_s}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\right)=\frac{RT\Gamma_0\delta D_s}{Dc_0a^2\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}.$$

При малых заполнениях поверхности адсорбирующимся веществом выражение упрощается, так как $\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} \approx -RT$ и, следовательно,

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \frac{\Gamma_0 \delta D_s}{D c_0 a^2}. \qquad (77,1)$$

При изучении этого явления на обычном ртутном капельном электроде a и δ имеют значения: $a \approx 5 \cdot 10^{-2}$, $\delta \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Учитывая, что коэффициенты D и D_s — величины одного и того же порядка [1]), из уравнения (77,1) следует:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_3} \approx \frac{\Gamma_0}{c_0}. \qquad (77,2)$$

Чтобы наряду с объемной диффузией существенно сказывалась и поверхностная, необходимо, чтобы выполнялось соотношение $\frac{\gamma_2}{\gamma_3} \geqslant 1$. Для 0,01 М раствора третичного амилового спирта в 1 н. NaCl, по данным А. Н. Фрумкина [15], на границе ртуть — раствор: $\frac{\Gamma_0}{c_0} \approx 10^{-5}$. Таким образом, поверхностная диффузия будет существенно сказываться только в случае веществ, поверхностная активность которых на много порядков превышает активность вещества, взятого нами в качестве типичного примера растворимого поверхностноактивного соединения. Такие вещества, однако, будут практически нерастворимыми. Значение поверхностной диффузии может возрасти, если объемное выравнивание концентраций дополнительно задерживается медленностью адсорбционной стадии, однако вряд ли это замедление будет достаточно велико, чтобы сравнять большое различие в скоростях поверхностного и объемных процессов. Таким образом, если поверхностноактивное вещество поступает на поверхность капли из раствора, то процесс поверхностной диффузии, по-видимому, не играет существенной роли при выравнивании разностей концентраций, возникающих благодаря конвективному переносу. Рассуждение это теряет силу для капель микроскопических размеров, например при $a \approx 10^{-4}$. В этом случае скорость поверхностной диффузии может сделаться сравнимой со скоростью объемной диффузии.

Перейдем теперь к сравнению скорости объемной диффузии со скоростью адсорбционного процесса. Так как эти два процесса протекают последовательно, то для определения скорости реакции в целом решающую роль играет более медленный, который, следовательно, дает большее значение коэффициента торможения γ. При

[1]) Опытных данных для D_s в случае жидких поверхностей раздела, по-видимому, нет. Можно предположить, однако, что по крайней мере для веществ с не слишком длинной углеводородной цепью и при небольших заполнениях D_s на поверхности воды и на границе вода — ртуть по порядку величины не отличаются от D.

этом расчете мы ограничимся использованием первого кинетического истолкования изотермы Ленгмюра. Согласно уравнениям (75,7) и (74,18)

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \left(\frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{3Dac_0}\right) : \left(\frac{2RT}{a}\cdot\frac{\Gamma_0}{3\alpha_0}\right) \approx \frac{\Gamma_0\delta\alpha_0}{Dc_0} = \frac{\beta_0\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \quad (77,3)$$

Таким образом, отношение диффузионного торможения к адсорбционному торможению убывает при увеличении концентрации раствора и уменьшении δ, т. е. при увеличении скорости движения.

Как показывает элементарный расчет, при соприкосновении чистой поверхности раздела с раствором постоянной концентрации c_0 заполнение ее происходит во времени по следующему закону:

$$\Gamma = \Gamma_0\left[1-\exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}\right)\right]. \quad (77,4)$$

Таким образом, величину $\frac{1}{\alpha_0}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$ нужно рассматривать как время установления адсорбционного равновесия τ_A и, следовательно,

$$\alpha_0 = \frac{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}{\tau_A}. \quad (77,5)$$

Подставляя значение α_0 из (77,5) в (77,3), получаем:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}{Dc_0\tau_A}. \quad (77,6)$$

Из уравнения (77,6) следует, что для выполнения условия $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} < 1$, необходимо, чтобы

$$\tau_A > \frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{Dc_0} = \frac{k\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2. \quad (77,7)$$

В рассмотренном нами случае разбавленного раствора третичного амилового спирта $\frac{\Gamma_0}{c_0} \approx 10^{-5}$, $\delta \approx 3\cdot 10^{-3}$, $D \approx 10^{-5}$ и $1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty} \approx 1$. Таким образом, из неравенства (77,7) следует, что

$$\tau_A > 3\cdot 10^{-3}\ сек.$$

Иначе говоря, для того чтобы торможение определялось кинетикой адсорбционного процесса, а не диффузией, необходимо, чтобы время установления адсорбционного равновесия превышало несколько тысячных секунды. Такое значение времени τ_A возможно и,

следовательно, выбор между адсорбционным и диффузионным механизмами торможения может быть сделан только на основании опытных данных, в частности на основании исследования влияния режима размешивания, который в обоих случаях по-разному сказывается на величине коэффициента торможения γ.

Из формул (75,7) и (74,18) вытекает, что коэффициент γ для обоих рассматриваемых механизмов торможения растет с уменьшением радиуса a. Вследствие этого в случае капелек коллоидных размеров можно ожидать, что присутствие даже очень ничтожных следов поверхностноактивных загрязнений в растворе приведет к потере подвижности поверхности. Таким образом, такие капли в обычных условиях должны вести себя, как твердые. Некоторые ограничения накладывает на этот вывод уменьшение γ_3 с уменьшением a.

§ 78. Границы применимости теории

Применимость изложенной теории падения капель в среде, содержащей поверхностноактивные вещества, ограничена, прежде всего, требованием малости числа Рейнольдса при движении капли.

Вторым условием является выполнение неравенства $|\Gamma'| \ll \Gamma_0$, с которым связана применимость уравнения (73,12), или эквивалентного ему неравенства $(\Delta\dot{\sigma}) \ll \sigma_0 - \sigma$, где $\Delta\sigma$ — изменение пограничного натяжения, вызванное конвективным переносом, а σ_0 — пограничное натяжение на границе жидких фаз при $\Gamma_0 = 0$. Выполнение этого условия может представить в ряде случаев затруднение. Для количественного исследования мы используем второе неравенство. Максимальное значение $|\Delta\sigma|$ согласно уравнению (75,6) равно

$$|\Delta\sigma| = \sigma_0 - \sigma_{\pi/2} = \frac{2RT\Gamma_0^2 \delta v_0}{Dac_0} = \gamma v_0, \tag{78,1}$$

где σ_0 и $\sigma_{\pi/2}$ — значения σ при $\theta = 0$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Таким образом, рассматриваемое неравенство эквивалентно соотношению

$$\gamma v_0 \ll |\sigma_0 - \sigma|. \tag{78,2}$$

Физический смысл этого ограничения заключается в том, что при медленном выравнивании изменений поверхностной концентрации эти изменения делаются сравнимыми с первоначальными значениями концентраций; в частности, в нижней части капли это может привести к полному очищению поверхности от адсорбционного слоя и приближению пограничного поверхностного натяжения к величине σ_0. Очевидно, что при этих условиях реальное торможение будет отставать от величины, вычисленной по формулам, выведенным для $\ldots$.

В случае свободно падающей капли и значительного торможения v_0 согласно уравнению (74,11) равно $\frac{\mu U_0}{2\gamma}$. Подставляя это на-

чение и выражение для U_0, даваемое формулой Стокса, в уравнение (78,1), получаем:

$$|\Delta\sigma| = \frac{\mu U_0}{2} = \frac{1}{9}(\rho' - \rho) g a^2. \tag{78,3}$$

Из этого простого соотношения можно вывести следующий критерий границ применимости теории. Величина $2|\Delta\sigma|$ равна разнице пограничных натяжений между передним и кормовым концом капли. Очевидно, эта величина не может превысить некоторого предела $|\Delta\sigma_{max}|$, равного максимальному понижению исходного пограничного натяжения, наблюдаемому в растворах данного поверхностноактивного вещества. Следовательно, для применимости теории должно выполняться условие

$$\frac{2}{9}(\rho' - \rho) g a^2 \ll |\Delta\sigma|_{max},$$

или

$$a \ll \left[\frac{\frac{9}{2}|\Delta\sigma|_{max}}{(\rho' - \rho) g}\right]^{1/2}. \tag{78,4}$$

Это неравенство определяет значение некоторого критического радиуса $a_{кр}$, при увеличении которого торможение благодаря изменению пограничного натяжения уже не может компенсировать вязкие натяжения и капля должна двигаться, как жидкая. Он был впервые введен Бондом (ср. § 71) на основе соображений размерности и опытных данных.

При $|\sigma_0 - \sigma| < \frac{1}{2}|\Delta\sigma_{max}|$ отклонения от количественной теории торможения должны, однако, начаться уже при меньших значениях a, определяемых неравенством

$$a \ll \left[\frac{3(\sigma_0 - \sigma)}{(\rho' - \rho) g}\right]^{1/2}. \tag{78,5}$$

Так, например, если адсорбционный процесс на границе ртуть — вода приводит к понижению σ_0 на одну единицу, то вызываемое им торможение при свободном падении капли ртути может проявляться только при $a_{кр} \approx 6 \cdot 10^{-2}$ *см*.

В заключение интересно обратить внимание на следующее обстоятельство. При больших значениях коэффициента торможения γ, до тех пор пока строго применимо уравнение (74,11), величина v_0 очень мала. При переходе a через $a_{кр}$ величина v_0 начинает резко возрастать, так как эффект торможения уже не может остановить движения поверхности. Вывод этот находится в согласии с результатами измерений Бонда скорости падения капель; таким образом, в этих условиях поверхность ведет себя так, как будто бы она обладала свойствами неньютоновской вязкости.

Рассмотрим теперь пределы применимости теории для случая торможения движения поверхности слоем нерастворимого вещества. Из уравнения (75,15) следует, что уже чрезвычайно малые количества нерастворимых веществ должны сильно тормозить тангенциальное движение поверхности. Действительно, заметное торможение наступит, если

$$3\gamma_3 = \frac{2RT\Gamma_0 a}{D_s} > 2\mu + 3\mu', \tag{78,6}$$

т. е.

$$\sigma_0 = \sigma \approx RT\Gamma_0 > \frac{D_s(2\mu + 3\mu')}{2a}.$$

Так как для границы вода — ртуть $2\mu + 3\mu' = 0{,}068$, то, принимая $D_s \approx 10^{-5}$ и $a = 5 \cdot 10^{-2}$, получаем $\sigma_0 - \sigma > 10^{-5}$, где $\sigma_0 - \sigma$ характеризует понижение пограничного натяжения, вызванное присутствием нерастворимого поверхностноактивного вещества. Ввиду того, что такая очистка покоящейся поверхности от нерастворимых загрязнений, при которой выполнялось бы условие $\sigma_0 - \sigma < 10^{-5}$, по всей вероятности, практически недостижима, то, казалось бы, надлежало из уравнения (78,4) сделать вывод, что тангенциальные движения на макроскопических поверхностях вообще никогда нельзя наблюдать. Однако при достаточно малых Γ_0 теория оказывается применимой лишь к очень небольшим скоростям движения. При значительных скоростях благодаря конвективному переносу бо́льшая часть поверхности очищается от нерастворимого вещества, которое скапливается на небольшом пространстве; это хорошо известно из практики очистки поверхности воды сдуванием загрязнений струей воздуха.

Действительно, из условия $|\Gamma'| < \Gamma_0$ и уравнения (75,13) вытекает:

$$v_0 < \frac{D_s}{2a},$$

откуда при тех же значениях параметров a и D_s получаем:

$$v_0 \ll 10^{-4} \text{ см/сек}.$$

Если вместо скорости поверхности v_0 задана общая скорость U, то границы применимости теории, как и для случая торможения растворимым веществом, определяются условием

$$\frac{\mu U}{2} \ll |\sigma_0 - \sigma|, \tag{78,7}$$

или, при свободном падении капли, эквивалентным ему условием

$$(\sigma_0 - \sigma) \gg \frac{(\rho - \rho')a^2}{3}.$$

Одновременно должно выполняться условие сильного торможения (78,6)

$$(\sigma_0 - \sigma) > \frac{D_s(2\mu + 3\mu')}{2a},$$

что возможно только тогда, если

$$(\sigma_0 - \sigma) > \frac{D_s(2\mu + 3\mu')}{2a_0},$$

где a_0 — значение радиуса — определяется из уравнения

$$\frac{(\rho - \rho')\, a_0^2}{3} = \frac{D_s(2\mu + 3\mu')}{2a_0}. \tag{78,8}$$

Для случая свободного падения капель ртути в воде, исходя из уравнения (78,8), находим $a_0 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ и, следовательно,

$$\sigma_0 - \sigma > 10^{-3}.$$

Полученное значение $\sigma_0 - \sigma$ не столь ничтожно, как определенное выше без учета пределов применимости теории, но все же оно очень мало. При $a > a_0$ нижний предел $\sigma_0 - \sigma$, при котором проявляется торможение, определится уравнением (78,5) при $a < a_0$ — уравнением (78,6). Если оценить неизбежное загрязнение поверхности капельки как соответствующее $\sigma_0 - \sigma \simeq 10^{-2}$, то из неравенств (78,5) и (78,6) следует, что в интервале значений a от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} капельки практически должны всегда вести себя, как твердые.

§ 79. Движение капель больших размеров

Выше мы рассмотрели движение капель достаточно малых размеров, когда режим движения является вязким, т. е. числа Рейнольдса малы. На практике, однако, очень часто приходится сталкиваться с движением достаточно больших капель, когда числа Рейнольдса существенно превышают единицу.

Рассмотрим прежде всего движение капли в воздухе. В этом случае плотность и вязкость среды весьма малы по сравнению с вязкостью и плотностью жидкости в капле. Поэтому движение капли не отличается от движения твердой частицы той же формы и размеров.

В случае падения в поле тяжести скорость капли может быть найдена из очевидного равенства

$$\rho' g V = K_f \rho \frac{U^2}{2} S$$

или

$$U = \left(\frac{2\rho' g V}{K_f \rho S}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}\frac{\rho' g a}{K_f \rho}}. \tag{79,1}$$

Здесь ρ' — плотность жидкости, ρ — плотность воздуха и S — площадь миделевого (наибольшего) сечения капли. Для тела сферической формы коэффициент сопротивления K_f порядка 0,5.

Измеренные скорости падения единичных капель в воздухе при нормальных условиях хорошо согласуются с формулой (79,1) для капель, размеры которых заключены в пределах $0{,}01 \leqslant a \leqslant 0{,}05$ *см*.

Капли бо́льших размеров испытывают деформацию, и форма их существенно отклоняется от сферической. При падении капля сплющивается, приобретая постепенно форму выпуклой чечевицы с неровными краями. Эта деформация капли сопровождается пульсациями капли, имеющими сравнительно небольшую амплитуду. Скорость падения перестает следовать закону (79,1) и растет с ростом радиуса капли медленнее, чем согласно закону (79,1).

У капель радиусом 0,2—0,3 *см* скорость падения оказывается слабо зависящей от радиуса. Экспериментальные данные в этой области не очень точны, но наличие насыщения на кривой скорость — размер отмечается всеми авторами.

Предельная скорость по данным Хргиана [16] составляет 917 *см/сек*, по данным других авторов она несколько меньше. Хемфриз [17] приводит для предельной скорости значение 800 *см/сек*.

При дальнейшем увеличении радиуса падающей капли наступает явление дробления крупной капли на более мелкие, которое ниже будет рассмотрено подробнее. Точное рассмотрение движения деформируемой и пульсирующей капли представляет огромные трудности. Тем не менее, можно оценить скорость падения деформированных капель.

В воздухе, обтекающем каплю со скоростью U, между передней и кормовой частями капли возникает разность давлений, равная по закону Бернулли

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} U^2.$$

Под действием этой разности давлений капля испытывает деформацию. Капиллярное давление препятствует развитию этой деформации. В результате конкуренции этих сил устанавливается некоторая стационарная форма капли, отвечающая данной скорости движения U.

Условие равновесия сил давления и капиллярных сил может быть записано в виде

$$\Delta p S \delta h + \sigma \delta S = 0, \qquad (79,2)$$

где S — площадь деформированной капли, а h — размер деформированной капли в направлении движения.

Первый член условия (79,2) представляет работу сил давления, затрачиваемую на деформацию δh, второй член — работу сил поверхностного натяжения при этой деформации.

Очевидно, что условие (79,2) должно быть выполнено при неизменном объеме пузырька

$$Sh = V = \frac{4\pi}{3} a^3 = \text{const}. \tag{79,3}$$

Из (79,2) имеем:

$$\frac{\Delta p S}{\sigma} = -\frac{\delta S}{\delta h}, \tag{79,4}$$

а из (79,3) получаем:

$$\frac{\delta S}{\delta h} = -\frac{V}{h^2} = -\frac{S}{h}. \tag{79,5}$$

Комбинируя (79,4) и (79,5), находим, что по порядку величины толщина деформированной капли равна

$$h = \frac{\sigma}{\Delta p} \sim \frac{2\sigma}{\rho U^2}. \tag{79,6}$$

Площадь капли по порядку величины равна

$$S = \frac{V}{h} \approx \frac{\rho U^2 V}{2\sigma}. \tag{79,7}$$

Напишем теперь уравнение движения деформированной чечевицеподобной капли в поле тяжести.

Имеем, очевидно,

$$K_f \frac{\rho U^2}{2} S = \rho' g V.$$

Коэффициент сопротивления K_f имеет обычно значение, близкое к единице.

Подставляя значение площади миделевого сечения из (79,7), находим:

$$K_f \frac{V \rho^2 U^4}{4\sigma} \approx \rho' g V,$$

откуда

$$U \approx \sqrt[4]{\frac{4\rho' g \sigma}{K_f \rho^2}}. \tag{79,8}$$

Скорость U оказывается не зависящей от размеров капли и обратно пропорциональной корню квадратному из плотности среды, а также пропорциональной поверхностному натяжению в степени $^1/_4$.

Смысл этого результата совершенно очевиден: при увеличении скорости происходит сплющивание капли, увеличивающее ее площадь и соответственно гидродинамическое сопротивление. Увеличение сопротивления как раз компенсирует рост движущей силы.

Деформация капли тем меньше выражена, чем больше поверхностное натяжение жидкости. Поэтому скорость падения больше у частиц с большим поверхностным натяжением, испытывающих меньшее сплющивание.

Подставляя значения g и плотность воздуха при нормальных условиях и полагая $K_f = 1$, находим:

$$U \sim 740 \text{ см/сек}.$$

При значении $K_f = 0{,}5$ имеем $U \sim 860$ *см/сек.*

Учитывая грубо качественный характер вычислений, следует отметить, что числовое значение U оказывается неожиданно близким к опытному. К сожалению, мы не располагаем экспериментальным материалом, позволяющим установить зависимость U от поверхностного натяжения σ, которая однозначно позволила бы подтвердить или опровергнуть формулу (79,8).

В случае движения капли в плотной среде, например при падении капли жидкости в другой жидкости, картина становится более сложной. По-видимому, и здесь имеется некоторая область размеров, при которых применима формула типа (79,1). Однако, поскольку плотность внешней среды обычно сравнима с плотностью жидкости, вместо (79,1) следует написать:

$$U = \sqrt{\frac{2}{3}\frac{(\rho - \rho')\, ga}{K_f \rho}}. \qquad (79,9)$$

Поэтому скорости падения гораздо меньше, чем в воздухе.

Соответственно динамический напор, деформирующий каплю при падении в жидкой среде, меньше, чем при падении в воздухе в отношении $\frac{\rho - \rho'}{\rho}$. Деформация и переход к падению с постоянной скоростью должен наступать при больших размерах капель.

Следует отметить, что на практике очень часто приходится иметь дело не с движением отдельных капель, а с движением целой системы или колонны капель, движущихся на малых расстояниях друг от друга. В этом случае условия движения изменяются и предыдущие рассуждения теряют силу. Взаимодействие между каплями играет весьма существенную роль и в значительной степени определяет характер движения системы.

§ 80. Движение и растворение газовых пузырьков в жидкости

Вопрос о движении газовых пузырьков в жидкостях привлекал внимание многочисленных исследователей по весьма многим причинам. Во-первых, изучение движения газовых пузырьков должно дать ценные сведения о свойствах простейшей границы раздела фаз жидкость — газ и о свойствах жидкости вблизи этой границы. Во-вторых, вопрос о движении газовых пузырьков представляет значительный технический интерес. Достаточно указать, что в таких важных областях промышленности, как основная химическая, пищевая и обогатительная промышленность, широко используются процессы и аппараты, действие которых непосредственно связано с закономерностями дви-

жения газовых пузырьков или пузырьков пара. Речь идет о барботаже газов, используемом во многих отраслях химической и пищевой промышленности, а также в процессе флотации при обогащении руд. Так, например, во многих химических производствах имеет место поглощение различными жидкими реагентами в специально конструированных абсорберах самых разнообразных газообразных веществ, барботируемых в эти жидкости. Барботаж углекислого газа в сатурационных котлах в свеклосахарном производстве является одной из решающих стадий всего процесса получения сахара и т. д. В силу указанных причин режим движения пузырьков был всесторонне изучен в ряде экспериментальных и теоретических работ.

Режим движения газовых пузырьков существенно изменяется в зависимости от числа Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$, где U — скорость движения пузырька, a — его радиус и ν — кинематическая вязкость жидкости, в которой происходит движение пузырька.

В дальнейшем будет последовательно рассмотрено движение пузырьков при разных режимах, т. е. при различных значениях числа Рейнольдса. Экспериментально движение пузырьков изучалось многими исследователями в различных средах и при разных значениях диаметра пузырьков [18, 19, 34].

Результаты всех проделанных работ могут быть резюмированы следующим образом. Пузырьки диаметром меньше 0,01 *см* поднимаются, как твердые сферические частицы (по закону Стокса). При диаметрах пузырьков свыше 0,01 *см* ($\mathrm{Re} > 1$) возникает отклонение скорости подъема от скорости, выражаемой законом Стокса. Сопротивление при движении пузырька увеличивается по сравнению с вязким режимом. В области чисел Рейнольдса от $\mathrm{Re} \geqslant 1$ до $\mathrm{Re} < 10\,000$ закон сопротивления имеет тот же вид, что и для твердых шариков (при тех же числах Рейнольдса).

При числах Рейнольдса свыше 200—300 закон сопротивления обычно приближенно выражают формулой

$$F = K_f \frac{\rho U^2 \pi a^2}{2},$$

где коэффициент сопротивления K_f равен 0,6 [1]). Форма пузырька остается почти точно сферической. Исходя из приведенного закона сопротивления, скорость подъема пузырька можно определить из соотношения

$$F_g V = W,$$

где F_g — подъемная сила, действующая на 1 $см^3$ объема пузырька, и V — его объем. Это дает:

$$\rho g \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 = 0{,}6\rho \frac{U^2}{2} \pi a^2,$$

---

[1]) В действительности в интервале чисел Рейнольдса 200—1000 этот коэффициент изменяется примерно от 0,65 до 0,55.

откуда

$$U \approx 2\sqrt{\frac{ga}{0{,}9}}.$$

При значениях чисел Рейнольдса, близких 700, что отвечает диаметру пузырьков 0,2—0,3 *см*, характер движения этих пузырьков резко изменяется и сами они начинают заметно деформироваться, приобретая форму сплющенного эллипсоида, короткая ось которого расположена в направлении движения пузырька (рис. 70). Одновременно пузырьки начинают испытывать вибрации, а прямолинейный подъем их заменяется движением по спирали. Скорость движения пузырьков диаметром 0,2—1,5 *см* почти не зависит от диаметра пузырька и равна примерно 28—30 *см/сек* (соответствующие числа Рейнольдса лежат в диапазоне 700—4500). Пузырьки большего диаметра поднимаются с несколько бо́льшими скоростями, а именно около 35—40 *см/сек*, но оказываются малоустойчивыми и дробятся на более мелкие. Подобная картина движения пузырьков может быть интерпретирована теоретически. Боуден условно называл числа Рейнольдса движущегося пузырька в интервале от $\mathrm{Re} = 1$ до $\mathrm{Re} = 700 - 800$ умеренными, а числа Рейнольдса, превышающие 800, большими. Из сказанного следует, что при движении с умеренными числами Рейнольдс форма пузырька не изменяется и его можно считать сферическим При больших числах Рейнольдса пузырек теряет сферическую форму

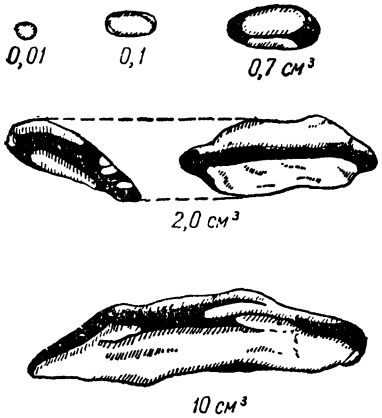


Рис. 70. Формы пузырьков воздуха, поднимающихся в воде (1/2 натуральной величины).

§ 81. Движение весьма малых пузырьков

Движение весьма малых пузырьков отвечает небольшим значениям числа Рейнольдса. Это означает, что режим движения жидкости вблизи поверхности пузырька вязкий.

В первых работах, посвященных исследованию движения мелких пузырьков, силу сопротивления вычисляли по обычной формуле Стокса. Однако еще Релей указал, что наличие тангенциального движения вблизи границы раздела жидкость — газ должно изменить распределение скоростей в жидкости при движении в ней газового пузырька по сравнению с движением (с той же скоростью) твердого шарика. Вопрос о движении газового пузырька тесно связан с во-

просом о движении жидкой капли в жидкой среде, который разбирался нами в § 70. Скорость подъема газового пузырька в жидкости может быть найдена из формулы (70,35), если положить μ' и ρ' пренебрежимо малыми по сравнению с вязкостью μ и плотностью ρ среды. Это дает:

$$U = -\frac{1}{3}\frac{ga^2}{\nu}, \tag{81,1}$$

где g — ускорение силы тяжести и ν — кинематическая вязкость жидкости, a — радиус пузырька. Знак минус в выражении (81,1) указывает, что пузырек поднимается в поле тяжести вверх.

Формула (81,1) применима при числах Рейнольдса $\mathrm{Re} \ll 1$, т. е. при выполнении неравенства

$$\frac{ga^3}{3\nu^2} \ll 1. \tag{81,2}$$

При движении пузырька в воде это дает:

$$a \ll 2 \cdot 10^{-2}\ см.$$

При движении в более вязких жидкостях формула Рыбчинского — Адамара применима и для более крупных пузырьков.

Сравнивая скорость подъема пузырька, определяемую по формуле (81,1), с законом Стокса, видим, что она превышает скорость движения твердого шарика с той же плотностью в отношении $\frac{1}{3} : \frac{2}{9} = \frac{3}{2}$. Последнее связано с тем, что на поверхности раздела жидкость — газ скорость движения жидкости не обращается в нуль, как у твердой поверхности, но равна согласно выражению (70,39)

$$v_0 = \frac{U_0}{2}.$$

Благодаря этому уменьшается по сравнению с твердым шаром перепад скорости между неподвижной жидкостью и поверхностью пузырька и связанная с этим перепадом диссипация энергии.

Изучению скорости подъема малых пузырьков посвящены экспериментальные работы многих исследователей. Так, Аллен [20] измерял скорость подъема пузырьков в воде и анилине. Полученные им данные представлены в виде графической зависимости коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса.

Для газового пузырька теоретическое значение коэффициента сопротивления равно

$$K_f = \frac{W}{\frac{\rho U^2}{2}\pi a^2} = \frac{8\nu}{Ua} = \frac{8}{\mathrm{Re}},$$

где $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$, т. е. в полтора раза меньше, чем для твердого шара.

Как видно из рис. 71 (см. § 83), опытные данные Аллена, в полном несоответствии с выводами теории, приводят к значениям коэффициента сопротивления, в точности совпадающим с сопротивлением твердого шарика.

Результаты измерений, проведенных другими исследователями, находятся в хорошем согласии с данными Аллена и заставляют прийти к общему выводу, что при малых значениях чисел Рейнольдса газовые пузырьки движутся, как твердые шарики. Это обстоятельство истолковывалось обычно как подтверждение изложенной выше гипотезы Буссинеска (см. § 71).

В действительности кажущееся «отвердевание» движущихся пузырьков связано с влиянием поверхностноактивных веществ, присутствующих в воде, анилине и других жидких средах. Никаких специальных мер к очистке жидкостей от поверхностноактивных веществ никем из экспериментаторов при проведении измерений не принималось. Скорость подъема газового пузырька в жидкой среде в присутствии поверхностноактивного вещества выражается формулой (74,10), где коэффициент торможения имеет значение, обусловленное выражением (74,8) или (75,8). Поскольку $\gamma \approx \frac{1}{a}$, оценка значений γ для малых радиусов пузырька показывает, что при $a < 10^{-2}$ величина γ существенно превышает вязкость μ уже в присутствии ничтожных следов поверхностноактивных веществ. Таким образом, можно ожидать, что газовые пузырьки весьма малых размеров должны двигаться, как твердые, во всех жидких средах, не подвергшихся специальной очистке от поверхностноактивных веществ. Этот вывод получил полное подтверждение в опытах А. В. Городецкой. Ниже будет показано, что для понимания всей совокупности имеющихся экспериментальных данных по движению газовых пузырьков достаточно учесть наличие поверхностноактивных веществ и что нет никакой необходимости в необоснованных гипотезах типа гипотезы Буссинеска.

§ 82. Движение пузырьков умеренных размеров

Рассмотрим движение пузырьков при умеренных числах Рейнольдса [21]. При движении твердого тела с числом Рейнольдса $\mathrm{Re} \gg 1$ вблизи поверхности твердого тела образуется гидродинамический пограничный слой.

Как было показано в § 3, причиной возникновения пограничного слоя является то, что при $\mathrm{Re} \gg 1$ движение должно рассматриваться как течение идеальной жидкости, не обладающей трением и могущей скользить вдоль поверхности твердого тела. В реальной жидкости подобное скольжение невозможно и скорость у самой поверхности должна обращаться в нуль.

Перейдем к системе отсчета, в которой пузырек покоится, а жидкость движется со скоростью U. При больших числах Рей-

нольдса жидкость можно считать идеальной и пренебрегать диссипацией энергии, обусловленной вязким трением.

Если рассмотреть движение жидкости вблизи поверхности пузырька, т. е. вблизи границы раздела жидкой и газовой фаз, то сразу становится ясным, что условия движения вблизи этой границы существенно отличаются от движения вблизи границы жидкость — твердое тело. Поскольку на границе раздела жидкость — газ возможно любое тангенциальное движение жидкости на поверхности пузырька, касательная слагающая скорости здесь не обращается в нуль. На первый взгляд может показаться, что обтекание газового пузырька происходит так же, как обтекание тела, погруженного в поток идеальной жидкости. Иными словами, можно считать, что существование вязкости в реальной жидкости никак не сказывается на обтекании газового пузырька. Однако в действительности это не так. При обтекании пузырька на границе раздела фаз должны оставаться непрерывными тангенциальные слагающие тензора напряжений. Если пренебрегать плотностью газа и его вязкостью по сравнению с плотностью и вязкостью жидкости, то на границе пузырька должны выполняться условия

$$p = p', \tag{82,1}$$

$$\mu \frac{\partial v_t}{\partial r} = 0. \tag{82,2}$$

Первое из них выражает равенство давления в жидкой и газовой фазах. Второе показывает, что касательная сила должна обращаться в нуль на поверхности пузырька. Кроме того, на поверхности пузырька должна обращаться в нуль нормальная слагающая скорости

$$v_n = 0. \tag{82,3}$$

Очевидно, что при течении идеальной жидкости условия (82,1) и (82,3) могут быть выполнены. Однако при этом невозможно удовлетворить условию (82,2): при течении идеальной жидкости на касательную слагающую скорости не может накладываться каких-либо ограничений. Отсюда явствует, что, несмотря на возможность движения жидкости на поверхности пузырька, в некотором тонком слое вблизи поверхности должны проявляться вязкие силы. Иными словами, вблизи поверхности раздела фаз жидкость — газ образуется своеобразный пограничный слой, в котором в реальной жидкости неизбежно проявляется существование вязких сил. Роль вязких сил в случае пузырька является более скромной, чем в случае обтекания твердого тела. Они обеспечивают постоянство касательной скорости на поверхности пузырька, но не обращение ее в нуль. Постоянство касательной слагающей скорости накладывает ограничения на производные от скорости, но не на саму скорость движения жидкости. Поэтому изменение распределения скоростей вблизи поверхности пузырька и отличие этого распределения от такового в идеальной

жидкости, обтекающей сферу, менее резко выражены, чем при обтекании твердого шара. Это позволяет сделать предположение, что распределение скоростей при обтекании газового пузырька сравнительно мало отличается от распределения скоростей в идеальной жидкости. Пусть $\mathbf{v}_0$ означает скорость течения в идеальной жидкости, обтекающей сферу радиуса a. Будем искать распределение скоростей в жидкости, обтекающей газовый пузырек, в виде

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}', \tag{82,4}$$

где $\mathbf{v}'$ — отклонение скорости от скорости в идеальной жидкости. Аналогично распределение давления в жидкости будем искать в виде

$$p = p_0 + p', \tag{82,5}$$

где p_0 — давление в идеальной жидкости и p' — отклонение от него, вызванное изменением распределения скоростей. Величины $\mathbf{v}'$ и p' будем считать малыми по сравнению с $\mathbf{v}_0$ и p_0. Дальнейший расчет покажет, в какой мере оправдано это предположение.

Распределение скоростей и давления в идеальной жидкости, обтекающей сферу радиуса a, определяется из решения уравнений

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_0 = 0, \tag{82,6}$$

$$(\mathbf{v}_0 \operatorname{grad}) \mathbf{v}_0 = -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p_0 \tag{82,7}$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_0 &\to \mathbf{U} \qquad \text{при } r \to \infty, \\ (v_0)_r &= 0 \qquad \text{при } r = a. \end{aligned} \tag{82,8}$$

Первое из этих условий выражает то, что вдали от тела жидкость имеет постоянную скорость течения U. Второе показывает, что на поверхности сферы нормальная к ней слагающая скорости обращается в нуль.

Поскольку течение идеальной жидкости, обтекающей сферу, — безвихревое, можно положить:

$$\mathbf{v}_0 = \operatorname{grad} \varphi,$$

где φ — потенциал скорости, удовлетворяющий уравнению

$$\Delta \varphi = 0.$$

Решение этого уравнения для φ, удовлетворяющее граничному условию при $r \to \infty$, имеет вид

$$\varphi = \left(ar + \frac{b}{r^2}\right) \cos\theta.$$

Поэтому

$$v_r^{(0)} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \left(a - \frac{2b}{r^3}\right) \cos\theta,$$

$$v_\theta^{(0)} = \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -\left(a + \frac{b}{r^3}\right) \sin\theta.$$

Граничные условия (82,8) дают:

$$v_r^{(0)} = U\left[1 - \frac{a^3}{r^3}\right]\cos\theta, \tag{82,9}$$

$$v_\theta^{(0)} = -U\left[1 + \frac{a^3}{2r^3}\right]\sin\theta. \tag{82,10}$$

Распределение давления определяется уравнением Бернулли

$$\frac{\rho v_0^2}{2} + p_0 = \text{const}. \tag{82,11}$$

Рассмотрим распределение скоростей вблизи поверхности пузырька при $r \approx a$. Здесь можно ввести переменную

$$y = r - a$$

и считать, что $y \ll a$.

Разлагая выражения для $v_r^{(0)}$ и $v_\theta^{(0)}$ в ряд по степеням y/a, находим:

$$v_r^{(0)} = 3U\frac{y}{a}\cos\theta, \tag{82,12}$$

$$v_\theta^{(0)} = \frac{3}{2}U\left(1 - \frac{y}{a}\right)\sin\theta. \tag{82,13}$$

Зная распределение скоростей в потоке идеальной жидкости, можно перейти к определению $\mathbf{v}'$ и p'.

Подставляя в общие уравнения гидромеханики (1,1) и (1,2) значения $\mathbf{v}$ и p из (82,4) и (82,5), находим:

$$(\mathbf{v}_0\,\text{grad})\,\mathbf{v}_0 + (\mathbf{v}_0\,\text{grad})\,\mathbf{v}' + (\mathbf{v}'\,\text{grad})\,\mathbf{v}_0 + (\mathbf{v}'\,\text{grad})\,\mathbf{v}' =$$
$$= -\frac{\text{grad}\,p_0}{\rho} - \frac{\text{grad}\,p'}{\rho} + \nu\Delta\mathbf{v}_0 + \nu\Delta\mathbf{v}', \tag{82,14}$$

$$\text{div}\,(\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}') = 0. \tag{82,15}$$

Учитывая уравнения (82,6) и (82,7) и опуская член второго порядка малости $(\mathbf{v}'\,\text{grad})\,\mathbf{v}'$, а также принимая во внимание равенство, справедливое для безвихревого течения идеальной несжимаемой жидкости, получаем:

$$\Delta\mathbf{v}_0 = \text{grad}\,\text{div}\,\mathbf{v}_0 - \text{rot}\,\text{rot}\,\mathbf{v}_0 = 0,$$

находим после простых преобразований следующие уравнения для величин $\mathbf{v}'$ и p':

$$(\mathbf{v}_0\,\text{grad})\,\mathbf{v}' + (\mathbf{v}'\,\text{grad})\,\mathbf{v}_0 = -\frac{\text{grad}\,p'}{\rho} + \nu\Delta\mathbf{v}', \tag{82,16}$$

$$\text{div}\,\mathbf{v}' = 0. \tag{82,17}$$

Величины $\mathbf{v}'$ и p' отличны от нуля в весьма тонком пограничном слое жидкости непосредственно вблизи поверхности пузырька. Поскольку толщину этого слоя можно считать весьма малой по

сравнению с радиусом пузырька, уравнение (82,16) допускает дальнейшие упрощения.

Именно, для значения компонентов скорости v_0, входящей в выражение (82,16), нужно взять приближенные значения (82,12) и (82,13). Далее, можно пренебречь кривизной пограничного слоя и приближенно рассматривать его как плоский. Тогда, вводя прямоугольные координаты x и y, отсчитываемые вдоль поверхности пузырька и по нормали к ней, и обозначая через u_0, u' и v_0, v' проекции скоростей на оси x и y, можно переписать уравнения (82,16) и (82,17) в проекциях

$$u_0\frac{\partial u'}{\partial x}+v_0\frac{\partial u'}{\partial y}+u'\frac{\partial u_0}{\partial x}+v'\frac{\partial u_0}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p'}{\partial x}+\nu\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}, \qquad (82,18)$$

$$u_0\frac{\partial v'}{\partial x}+v_0\frac{\partial v'}{\partial y}+u'\frac{\partial v_0}{\partial x}+v'\frac{\partial v_0}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p'}{\partial y}+\nu\frac{\partial^2 v'}{\partial y^2}, \qquad (82,19)$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x}+\frac{\partial v'}{\partial y}=0. \qquad (82,20)$$

Граничное условие на поверхности пузырька будет иметь вид $\frac{\partial u}{\partial y}=0$, или, подставляя вместо $u=u_0+u'$,

$$\frac{\partial u_0}{\partial y}+\frac{\partial u'}{\partial y}=0. \qquad (82,21)$$

Граничное условие (82,8) дает:

$$u'\to 0 \qquad \text{при } y\to\infty \qquad (82,22)$$

(поскольку при $y\to\infty$, $u_0\to U$). Оценим по порядку величины все члены, входящие в (82,18) и (82,19).

Из уравнения (82,20) следует, что

$$v'=-\int\frac{\partial u'}{\partial x}\,dy, \qquad (82,23)$$

тогда как выражение (82,6) дает:

$$v_0=-\int\frac{\partial u_0}{\partial x}\,dy. \qquad (82,24)$$

Поэтому в уравнении (82,18) можно опустить член $v'\frac{\partial u_0}{\partial y}$, малый по сравнению с членом $v_0\frac{\partial u'}{\partial y}$.

Оценка уравнения (82,19) показывает (ср. § 3), что все члены суть величины второго порядка, так что это уравнение сводится к следующему:

$$\frac{\partial p'}{\partial y}=0. \qquad (82,25)$$

Последнее означает, что в рассматриваемом пограничном слое, как и в обычном пограничном слое Прандтля, давление поперек слоя

постоянно. Поскольку, однако, на границе $p' = 0$, вместо уравнения (82,18) мы имеем:

$$u_0 \frac{\partial u'}{\partial x} + v_0 \frac{\partial u'}{\partial y} + u' \frac{\partial u_0}{\partial x} = \nu \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}, \tag{82,26}$$

или, подставляя сюда значение v_0 из выражения (82,24), находим окончательно:

$$u' \frac{\partial u_0}{\partial x} + u_0 \frac{\partial u'}{\partial x} - \left(\int \frac{\partial u_0}{\partial x} dy \right) \frac{\partial u'}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}. \tag{82,27}$$

Подставляя значение u_0 из выражения (82,13) в уравнение (82,27), получаем:

$$\frac{3U}{2a} u' \cos\theta + \frac{3U}{2a} \sin\theta \frac{\partial u'}{\partial \theta} - \frac{3U\cos\theta}{2a} \cdot \frac{\partial u'}{\partial y} y = \nu \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}. \tag{82,28}$$

При помощи этого выражения можно оценить толщину пограничного слоя δ_0. Именно, при $y \approx \delta_0$ вязкие и конвективные члены в выражении (82,28) должны быть величинами одного порядка. Оценка их дает:

$$\left.\begin{aligned} \nu \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2} &\approx \nu \frac{u'}{\delta_0^2}, \\ \nu \frac{u'}{\delta_0^2} &\approx \frac{U u'}{a}, \end{aligned}\right\} \tag{82,29}$$

$$\delta_0 \approx \left(\frac{\nu a}{U} \right)^{1/2}. \tag{82,30}$$

Толщина пограничного слоя мала по сравнению с радиусом пузырька при $\mathrm{Re} \gg 1$.

Граничное условие (82,21) после подстановки значения u_0 из выражения (82,13) приобретает вид

$$\frac{\partial u'}{\partial y} = \frac{3U}{2a} \sin\theta \qquad \text{при } y = 0. \tag{82,31}$$

Для нахождения решения уравнения (82,28), при условиях (82,31) и (82,22), введем новую неизвестную функцию $f = u' \sin\theta$. Тогда уравнение (82,28) приобретает вид

$$\sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta} - \cos\theta \cdot y \frac{\partial f}{\partial y} = k \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}, \tag{82,32}$$

где через k обозначена величина

$$k = \frac{2a\nu}{3U}. \tag{82,33}$$

Граничное условие (82,31) переходит в условие

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{3U}{2a} \sin^2\theta.$$

Для интегрирования уравнения (82,32) вводим вместо y новую переменную

$$\psi = y \sin\theta. \tag{82,35}$$

При этом

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial \psi}\sin\theta; \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_\psi + \frac{\partial f}{\partial \psi}\frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Поэтому получаем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_\psi = k \sin\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \psi^2}. \tag{82,36}$$

Соответственно из уравнения (82,34) получаем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)_{\psi=0} = \frac{3U}{2a}\sin\theta. \tag{82,37}$$

В уравнении (82,36) удобно ввести вместо θ новую переменную $t = 1 - \cos\theta$. Тогда находим окончательно:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k\frac{\partial^2 f}{\partial \psi^2} \tag{82,38}$$

и

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)_{\psi=0} = \frac{3U}{2a}\sqrt{1-(t-1)^2}. \tag{82,39}$$

Условие (82,22), определяющее поведение u' на бесконечности, теперь запишется в виде

$$f \to 0 \qquad \text{при } \psi \to \infty. \tag{82,40}$$

Кроме того, условие симметрии задачи требует, чтобы

$$f = 0 \qquad \text{при } t = 0. \tag{82,41}$$

Последнее означает, что в точке разветвления набегающего потока $\theta = 0$ скорость $u' \neq \infty$.

Выражение (82,38) представляет обычное уравнение типа теплопроводности. Общее решение его имеет вид

$$f(\psi,\ \theta) = \frac{3}{4}\left(\frac{3U\nu}{2\pi a}\right)^{1/2}\int_0^{1-\cos\theta}\frac{[1-(z-1)^2]^{1/2}}{[1-\cos\theta-z]^{1/2}}e^{-\frac{\psi^2}{4k(1-\cos\theta)}}dz. \tag{82,42}$$

Поправка к скорости имеет вид

$$u'(\psi',\ \theta) = \frac{3}{4\sin\theta}\left(\frac{3U\nu}{2\pi a}\right)^{1/2}\int_0^{1-\cos\theta}\frac{[1-(z-1)^2]^{1/2}}{[1-\cos\theta-z]^{1/2}}e^{-\frac{\psi^2}{4k(1-\cos\theta)}}dz. \tag{82,43}$$

В частности, на поверхности пузырька при $\psi = 0$

$$u'(0,\ \theta) = \frac{3}{4\sin\theta}\left(\frac{3U\nu}{2\pi a}\right)^{1/2}\int_0^{1-\cos\theta}\frac{[1-(z-1)^2]^{1/2}}{[1-\cos\theta-z]^{1/2}}dz. \tag{82,44}$$

В силу сделанного нами допущения выражение (82,44) должно приводить к значениям $u' \ll u_0$. Выражение (82,44) показывает, что скорость $u'(0, \theta)$ обнаруживает весьма резко выраженную угловую зависимость:

при $\theta \to 0$

$$u'(0, \theta) \to \text{const}\, \frac{U}{\sqrt{\text{Re}}} \ll U; \tag{82,45}$$

при $\theta \to \pi$

$$u'(0, \theta) \to \frac{1}{\sin\theta} \int_0^2 \sqrt{z}\, dz \approx \frac{1}{\sin\theta} \to \infty. \tag{82,46}$$

Таким образом, вблизи точки набегания и вплоть до весьма больших углов θ поправка скорости очень мала по сравнению со скоростью основного потока (потока идеальной жидкости). Однако при $\theta \approx \pi$ значение касательной составляющей скорости резко увеличивается. В соответствии с уравнением непрерывности в той же области резко увеличивается также и нормальная слагающая скорости в пограничном слое. Появляется течение жидкости, направленное от поверхности пузырька в объем, причем скорость этого течения велика по сравнению со скоростью u_0. Это означает, что при $\theta \sim \pi$ на поверхности пузырька наступает явление отрыва. В области отрыва возникает турбулентное течение и в кормовой области пузырька появляется турбулентный след.

Для рассмотрения явления отрыва можно воспользоваться методом, предложенным Л. Д. Ландау [22]. Заметим, что в той точке, где u' неограниченно возрастает, неограниченно возрастает и v'. Это значит, что течение отклоняется от поверхности раздела и уходит в глубь жидкости. Обычные условия отрыва, которые имеют место на поверхности твердого тела, неприменимы к жидкой поверхности, так как на ней равенство $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$ выполнено автоматически на всей поверхности. Используя метод Ландау, можно написать условия отрыва на жидкой поверхности в виде

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0.$$

Положение точки отрыва может быть вычислено. Ясно, однако, что угол θ_1, при котором u' становится величиной порядка U, т. е. размер области отрыва, весьма мал. Этот угол может быть найден из условия $u'(0, \theta) \approx U$. Подстановка в эти условия значения скорости U из формулы (82,44) дает:

$$\theta_1 \approx \pi - \theta \approx \frac{1}{\sqrt{\text{Re}}} \ll 1. \tag{82,47}$$

Поэтому подавляюще большая часть площади пузырька занята безотрывным течением. Вдоль поверхности пузырька от $\theta = 0$ до $\theta = \theta_1$

распределение скоростей течения жидкости мало отличается от распределения скоростей в потоке идеальной жидкости, обтекающей непроницаемую сферу.

Сравнивая эту картину с изложенным в § 5, мы видим, что механизм обтекания пузырька, а следовательно, и закон сопротивления существенно отличаются от того, что имеет место при обтекании твердого шара. В последнем случае область отрыва занимает почти всю кормовую часть шара при числах Рейнольдса порядка нескольких сотен и значительную ее часть при меньших числах Рейнольдса (но все же бо́льших единицы).

При обтекании потоком пузырька ширина области отрыва не превышает $2\theta_1$ и, следовательно, захватывает очень узкую область у кильватера пузырька. В этой области происходит турбулентное движение жидкости. Скорости турбулентного течения малы по сравнению со скоростями основного течения, поскольку область турбулентного движения является весьма узкой. Можно предположить, что пульсационные скорости в области размером порядка $a\theta_1$ будут по порядку величины

$$u_{\text{турб}} \approx \frac{Ua\theta_1}{a} \approx U\theta_1 \approx \frac{U}{\sqrt{\text{Re}}}. \tag{82,48}$$

Полная сила сопротивления, действующая на всю поверхность пузырька, слагается из двух частей: силы сопротивления, действующей на поверхность пузырька до места отрыва, и силы, действующей в области турбулентного обтекания. В первой области сила сопротивления имеет вязкий характер. Для нахождения ее проще всего вычислить диссипируемую энергию.

Согласно формуле (1,15) диссипируемая энергия $-\frac{dE}{dt}$ равна

$$-\frac{dE}{dt} = \mu \int [\operatorname{rot} \mathbf{v}]^2 \, dV + \mu \int \frac{\partial \mathbf{v}^2}{\partial n} \, ds + 2\mu \int [\mathbf{v} \operatorname{rot} \mathbf{v}] \, ds, \tag{82,49}$$

где n — направление внешней нормали к обтекаемой поверхности и μ — вязкость. Согласно формуле (82,4) $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}'$. В области вязкого обтекания отклонение от скорости идеальной жидкости $v' \ll v_0$ и им можно пренебречь при подстановке в выражение (82.49). Скорость невозмущенного потока является безвихревой, так что формула (82,49) существенно упростится и перейдет в следующую:

$$-\frac{dE}{dt} = \mu \int \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(v_r^{(0)}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial r} \left(v_\theta^{(0)}\right)^2 \right\}_{r=a} 2\pi a^2 \sin\theta \, d\theta =$$

$$= \mu \int \left(2v_r^{(0)} \frac{\partial v_r^{(0)}}{\partial r} + 2v_\theta^{(0)} \frac{\partial v_\theta^0}{\partial r} \right)_{r=a} 2\pi a^2 \sin\theta \, d\theta =$$

$$= \mu \cdot 4\pi a^2 \int v_\theta^{(0)} \frac{\partial v_\theta^{(0)}}{\partial y} \sin\theta \, d\theta = -12\pi a U^2 \mu. \tag{82,50}$$

При этом мы учли, что в силу условия (82,3) $(v_r^{(0)})_{r=a}=0$, и вместо $v_\theta^{(0)}$ мы подставили ее значение из (82,13). Полная диссипативная сила F, действующая на пузырек, равна

$$F=-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{dE}{dt}\right)=12\pi\mu aU. \tag{82,51}$$

Мы видим, что эта сила отличается от силы, действующей на твердый шар при малых числах Рейнольдса, лишь множителем 2. Что же касается силы сопротивления, возникающей от действия турбулентного хвоста, то по порядку величины она равна

$$F_{\text{турб}}\approx K_f\rho\frac{U^2}{2}S_1,$$

где S_1 — площадь, покрытая турбулентным следом. Поэтому, подставляя в $F_{\text{турб}}$ значение S_1, получаем:

$$F_{\text{турб}}\approx K_f\rho\frac{U^2}{2}a^2\theta_1^2.$$

Заменяя θ_1 его значением из выражения (82,47), находим:

$$F_{\text{турб}}\approx K_f\frac{\rho a^2U^2}{2\,\mathrm{Re}}. \tag{82,52}$$

Эта сила мала по сравнению с диссипативной, если только $12\pi\gg K_f$. Таким образом, сопротивление, испытываемое пузырьком при числах Рейнольдса $\mathrm{Re}\gg 1$, имеет в основном диссипативный характер и пропорционально вязкости жидкости и первой степени скорости. Пузырек обтекается в основном безотрывно. Так, например, при $\mathrm{Re}=625$ область отрыва простирается на 2° по обе стороны от кильватерной линии.

Таким образом, турбулентное сопротивление сколько-нибудь существенно не влияет на баланс полного сопротивления при движении пузырька. Скорость подъема пузырька может быть найдена из очевидного равенства

$$F=-\frac{4\pi\rho ga^3}{3}, \tag{82,53}$$

выражающего равенство подъемной силы и силы сопротивления. Это приводит к значению скорости подъема

$$U=-\frac{1}{9}\cdot\frac{ga^2}{\nu}, \tag{82,54}$$

т. е. вдвое меньшей, чем скорость подъема пузырька в области малых чисел Рейнольдса.

С гидродинамической точки зрения этот результат может показаться несколько парадоксальным. При движении любых твердых тел с $\mathrm{Re}\gg 1$ сопротивление слагается из вязкого сопротивления,

пропорционального скорости в степени $^3/_2$, и сопротивления формы (турбулентного сопротивления), пропорционального квадрату скорости.

В случае тел необтекаемой формы последнее во много раз превышает сопротивление трения. В пузырьке благодаря подвижности границы раздела точка отрыва лежит так низко по потоку, что область турбулентного хвоста покрывает ничтожную часть его поверхности. При этом сопротивление формы, естественно, очень мало. Сопротивление трения также изменяется подвижностью границы пузырька.

В основу проведенного расчета было положено два предположения:

1) форма пузырька является строго сферической;

2) на поверхности пузырька нет поверхностноактивных веществ.

Первое предположение оправдано до тех пор, пока капиллярное давление в пузырьке велико по сравнению с давлением, оказываемым на пузырек потоком жидкости. Последнее, по закону Бернулли (3,3), равно по порядку величины

$$p \approx \rho \frac{U^2}{2} \approx \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\rho^2 a^4 g^2}{81\mu^2}.$$

Заметная деформация наступает при $a = a_{кр}$, которое находится из условия

$$\frac{2\sigma}{a_{кр}} \approx \rho^3 \frac{a_{кр}^4 g^2}{162\mu^2},$$

или

$$a_{кр} \approx \left(\frac{324\mu^2\sigma}{\rho^3 g^2}\right)^{1/5}.$$

То же условие можно записать и иначе. Существенная деформация наступает, когда имеет место равенство

$$\frac{2\sigma}{a_{кр}} \approx \frac{F}{S} \approx \frac{4}{3} \frac{\pi\rho g a_{кр}^3}{4\pi a_{кр}^2} \approx \rho g a_{кр},$$

где S — площадь капли, а сила сопротивления выражена через подъемную силу. При этом находим:

$$a_{кр} \approx \left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2} = K^{1/2},$$

где K — капиллярная постоянная.

Необходимо, однако, отметить, что при $a \approx \sqrt{K}$ форма пузырька как угодно отличается от сферической. Фактически нарушение сферической формы наступает гораздо раньше, при $a \approx \frac{\sqrt{K}}{3}$, что отвечает $\mathrm{Re} \approx 800$—1000.

В § 84 будет показано, что закон движения деформируемых пузырьков коренным образом отличается от закона движения недеформируемых.

Не менее существенно предположение об отсутствии в системе поверхностноактивных веществ. Если в жидкости находятся поверхностноактивные вещества, они будут попадать на поверхность пузырька. Быстрое движение жидкости на поверхности будет сносить молекулы поверхностноактивного вещества в кормовую область пузырька, где образуется насыщенный монослой последних. При этом возможны два случая: либо часть пузырька, площадью S_0, остается покрытой недеформируемым монослоем все время движения, либо движение жидкости будет сносить монослой, полностью очищая поверхность.

По-видимому, второй случай реализуется только у деформируемых пузырьков (см. ниже). Если поверхность пузырька S_0 покрыта монослоем, то на этой поверхности скорость жидкости, так же как на поверхности твердого тела, обращается в нуль. При этом в области S_0 возникает явление отрыва, сопровождающееся дополнительным сопротивлением формы

$$F_0 \approx K_f \rho \frac{U^2}{2} S_0. \tag{82,55}$$

Отношение сопротивления трения к сопротивлению формы

$$\frac{F}{F_0} \approx 12\pi \frac{a^2}{S_0} \cdot \frac{1}{\mathrm{Re}}.$$

Оно становится меньшим единицы при

$$12\pi \frac{a^2}{S_0} \cdot \frac{1}{\mathrm{Re}} < 1,$$

или

$$S_0 > \frac{12\pi a^2}{\mathrm{Re}}. \tag{82,56}$$

Если $F > F_0$, закон сопротивления (82,51) заменяется законом (82,52). Скорость подъема определяется равенством

$$K_f \rho \frac{U^2}{2} S_0 = \frac{4\pi}{3} \rho g a^3.$$

Поэтому

$$\mathrm{Re} \approx \frac{Ua}{\nu} \approx (4ga^3)^{1/2} \frac{a}{\nu \sqrt{S_0}}.$$

Подставляя Re в выражение (82,56), находим:

$$S_0 > \frac{12\pi a \nu \sqrt{S_0}}{(4ga^3)^{1/2} a},$$

$$\sqrt{S_0} > \frac{12\pi\nu}{(4ga)^{1/2}}.$$

Отношение площади пузырька, покрытой монослоем, к полной площади должно удовлетворять неравенству

$$\frac{S_0}{4\pi a^2} > \frac{(12\pi\nu)^2}{4\pi a^2 \cdot 4ga} \approx \frac{28\nu^2}{ga^3}.$$

При движении в воде пузырька радиусом $a \approx 0{,}05$ для возникновения квадратичного закона сопротивления достаточно покрытия насыщенным монослоем площади, составляющей около 2% всей площади пузырька. Таким образом, влияние поверхностноактивных веществ оказывается весьма существенным, несмотря на большие скорости движения пузырька. Это обстоятельство на первый взгляд резко снижает практическое значение полученных формул, если иметь в виду применение их к пузырькам, встречающимся в промышленных процессах. Нужно, однако, иметь в виду, что в промышленных условиях через сравнительно небольшой объем жидкости пропускается огромное количество пузырьков, отвечающее очень большому развитию поверхности раздела жидкость — газ. Поэтому в некоторых случаях вода, не подвергавшаяся специальной очистке от поверхностноактивных веществ, может дойти до весьма высокой степени чистоты при пропускании больших количеств газа.

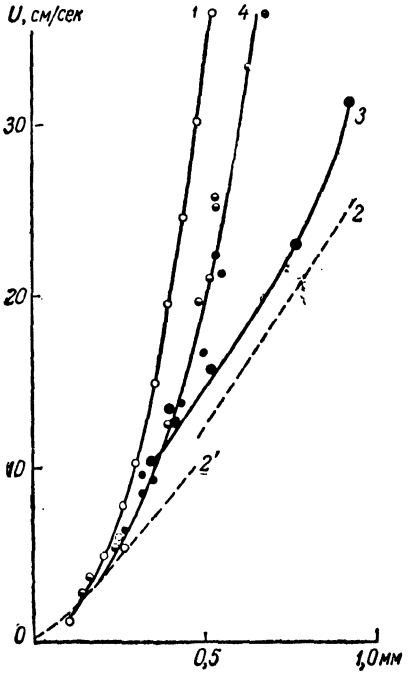


Рис. 71. Измерения скорости пузырьков в воде.

1 — теоретическая кривая Левича; *2* — кривая Аллена (экспериментальная); *2'* — кривая Шабалина (экспериментальная); *3* — кривая Люксингера (экспериментальная); *4* — дважды перегнанная вода (киносъемки и визуальные наблюдения);

§ 83. Экспериментальная проверка теоретической формулы для скорости движения пузырька в жидкой среде

Теоретическая формула для скорости движения пузырька, выведенная в предыдущем параграфе, применима в области чисел Рейнольдса $\mathrm{Re} \approx 50$—800, что отвечает радиусам, меньшим 0,1 *см* (или диаметрам, меньшим 0,2 *см*).

Указанная формула находится в полном расхождении с данными многих авторов, ранее изучавших этот вопрос.

В связи с этим А. В. Городецкой была проведена специальная экспериментальная работа [23] по измерению скорости поднятия пузырьков в воде и водных растворах, в которой тщательно учитывались требования чистоты, вытекающие из условий применимости нашей теоретической формулы.

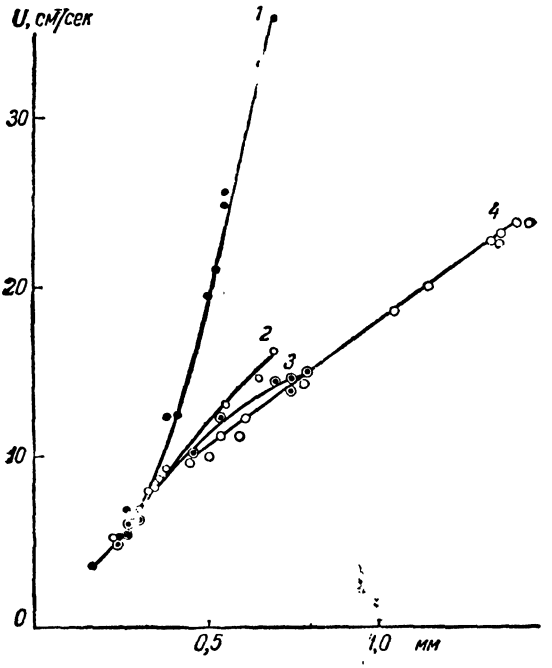


Рис. 72. Визуальные наблюдения.

1 — дважды перегнанная вода; *2* — водопроводная вода; *3* — *n*-амиловый спирт 10^{-4} *M*; *4* — стеклянные шарики (с поправкой на удельный вес).

Измерения скорости подъема пузырьков производились в термостатированном (для предотвращения конвекции) сосуде методом киносъемки. Эти измерения, как нам кажется, с полной ясностью вскрывают причину расхождения теории с ранее полученными экспериментальными данными.

Измерения А. В. Городецкой проводились в обычной воде, растворах спиртов, а также в воде, прокипяченной с перманганатом и затем дважды дистиллированной. Полученные данные о движении пузырька в воде графически изображены на рис. 71. Для сравнения ею приводятся также теоретическая кривая (82,54), экспериментальные точки Аллена, Люксингера, Шабалина и кривая скорости

падения стеклянных шариков, служивших тест-объектом, после пересчета на равную с пузырьками разность плотностей.

При рассмотрении результатов измерений, проведенных А. В. Городецкой, становится совершенно очевидным существенное влияние очистки воды. Кривая *2*, отвечающая обычной водопроводной воде, хорошо согласуется с данными Аллена. Кривая *3*, полученная Люксингером, применявшим дистиллированную воду, лежит уже несколько выше алленовской. Кривая *4*, относящаяся к движению специально двукратно дистиллированной очищенной воды, резко отличается от всех остальных и в общих чертах соответствует теоретической кривой *1*. Расхождения между теорией и экспериментальными данными на кривой не превышают 30% [1]). Они могут быть отнесены на счет погрешности эксперимента, остатков поверхностно-активных веществ, на счет влияния, не учитываемого выражением (82,54) сопротивления формы, а также небольшого отклонения формы пузырька от сферической.

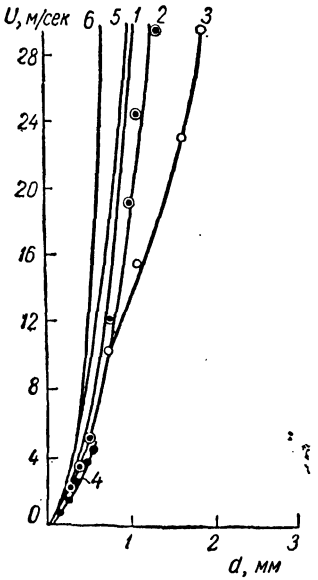


Рис. 73. Скорость подъема воздушных пузырьков в неподвижной воде.

Диаметр трубы 75 *мм*, высота уровня воды 2,0 *м*, температура воды 18° С. Кривые построены: *1* — по формуле (82,54); *2* — по опытам Городецкой; *3* — по опытам Люксингера; *4* — по опытам Аллена; *5* — по опытной формуле Хайфера; *6* — по теоретической формуле Стокса.

Кривые рис. 72 также ясно показывают на резко выраженное влияние поверхностноактивных веществ на движение пузырьков. Растворенные в воде спирты снижают скорость движения пузырьков; максимальное замедление самых крупных пузырьков достигает 250%. Влияние спирта возрастает с его поверхностной активностью. Оно наиболее сильно у гексилового и октилового спиртов и слабее всего у бутилового спирта.

Влияние спиртов не может быть связано с изменением поверхностного натяжения и соответствующей деформацией капли, поскольку концентрация спиртов в воде весьма мала и изменение поверхностного натяжения составляет не более 0,5 дины.

Все сказанное позволяет считать, что теоретические соображения, изложенные в предыдущем параграфе, находятся в полном согласии с экспериментальными данными. Более ранние экспериментальные

[1]) Нужно учесть, что в расчете имело место допущение о полном отсутствии деформации пузырька. Вместе с тем, в полученной формуле для скорости движения пузырька не содержится каких-либо произвольных постоянных.

данные относятся к неочищенной воде и не могут быть использованы для сравнения с теорией. Из опытов А. В. Городецкой вытекает, что даже ничтожные следы поверхностноактивных веществ могут оказывать влияние на движение пузырьков [1]).

В работе Б. К. Козлова и М. А. Мологина [24] изучалось движение пузырьков больших размеров. Авторы приводят также эмпирическую формулу Хойфера, хорошо совпадающую с формулой (82,54) в области чисел Рейнольдса, до нескольких сотен (рис. 73).

§ 84. Движение пузырьков больших размеров

Выше неоднократно указывалось, что при $\mathrm{Re} > 800$—1000 (диаметр $> 0{,}2$ *см*) наступает деформация пузырька. Исследование движения деформированного пузырька затруднительно, тем более что его форма не является строго фиксированной, а в нем возникают пульсации, в результате которых движение пузырька теряет стационарный и прямолинейный характер.

Однако важнейшей особенностью движения пузырьков больших размеров является независимость скорости их подъема от размеров пузырька. Все пузырьки достаточно больших размеров поднимаются со скоростью, близкой к 30 *см/сек*.

Пузырьки больших размеров приобретают форму диска (см. рис. 70), толщина которого h мала по сравнению с поперечным размером l. В этом случае можно оценить по порядку величины скорость подъема пузырька, а также толщину диска h. Мы будем предполагать, что картина обтекания пузырька в принципе остается той же, что и при умеренных числах Рейнольдса, так что распределение скоростей жидкости слабо отличается от распределения скоростей в потоке идеальной жидкости. На поверхности деформированного пузырька радиальная слагающая скорости обращается в нуль, а тангенциальная — близка к скорости внешнего потока (скорости подъема пузырька)

$$v_\theta \sim U.$$

Будем искать скорость подъема деформированного пузырька тем же способом, каким выше мы нашли скорость подъема недеформированного пузырька. Вычислим, прежде всего, диссипацию энергии. Согласно (82,50) имеем:

$$\frac{dE}{dt} = -\mu \left[\frac{\partial}{\partial n}(v_\theta)^2\right] S. \tag{84,1}$$

Производную по нормали к поверхности пузырька по порядку величины можно написать в виде

$$\frac{\partial}{\partial n} v_\theta^2 \sim \frac{U^2}{h}, \tag{84,2}$$

где h — толщина сплющенного пузырька.

[1]) Примечание при корректуре. Этот вывод был подтвержден для случая углеводородных сред в работе М. М. Кусакова и др. [33].

Для нахождения последней мы можем воспользоваться такими же рассуждениями, как и в § 79, которые имеют совершенно общий характер. Тогда для толщины пузырька h можно написать формулу (79,6).

Подставляя значение производной по нормали в (84,1), находим, что диссипируемая при движении деформированного пузырька энергия равна

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{\alpha}{2}\mu\frac{U^2}{h}S,$$

где α — числовой коэффициент.

Сила сопротивления равна при этом

$$F = \alpha\mu U\frac{S}{h}.$$

Скорость подъема пузырька мы найдем, если приравняем силу сопротивления подъемной силе, т. е.

$$\alpha\mu U\frac{S}{h} = \rho' gSh.$$

Воспользовавшись для h формулой (79,6), найдем:

$$U \approx \left(\frac{4\sigma^2 g}{\alpha\rho\mu}\frac{\rho'}{\rho}\right)^{1/5}. \qquad (84,3)$$

Полученная формула, несмотря на чисто качественный способ ее получения, правильно передает основную особенность подъема деформированных пузырьков: скорость, действительно, оказывается не зависящей от размеров пузырька. Кроме того, эта формула позволяет правильно оценить порядок величины скорости подъема.

Естественно допустить, что постоянная α имеет такой же порядок величины, что и у недеформированных пузырьков, т. е. $\alpha \approx 30$. Тогда в воде ($\sigma \approx 50$, $\rho = 1$) для скорости подъема находим:

$$U \sim 30 \text{ см/сек} \qquad (84,4)$$

в согласии с опытными данными. Необходимо, однако, подчеркнуть, что формула (84,3) малочувствительна к неточности значений входящих в нее величин, поскольку она содержит корень пятой степени. Это затрудняет сравнение ее с опытом.

§ 85. Дробление пузырьков

При движении достаточно больших одиночных пузырьков происходит не только их деформация, но и дробление на пузырьки меньших размеров.

Вопросу о дроблении был посвящен ряд экспериментальных исследований. Было установлено, что поднимающийся пузырек сплющивается, начинает пульсировать, в центре его образуется тонкая пленка,

которая внезапно разрывается, и пузырек распадается на группу более мелких пузырьков. Эквивалентный радиус пузырьков, испытывающих дробление, составляет около 2—3 *см*, т. е. объем их равен приблизительно 50 *см*^{3}.

Обычно принято трактовать процесс дробления следующим образом [25]: если динамический напор $\frac{\rho U^2}{2}$ среды превышает капиллярное давление $\frac{\sigma}{R}$, где R — радиус кривизны, то возникает деформация пузырька, завершающаяся его дроблением.

Написав для радиуса кривизны

$$\frac{1}{R} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{V}{h}}},$$

можно сформулированное таким образом условие дробления записать в виде

$$k_f \frac{\rho U^2}{2} > \frac{\sigma}{\sqrt{\frac{V}{h}}}. \qquad (85,1)$$

Пользуясь формулой (79,6) для h, находим, что дробление пузырька должно наступать при

$$V > \frac{8\sigma^3}{\rho^3 U^6} \approx 2 \cdot 10^{-3} \ см^3,$$

что явно противоречит фактам. Если же не учитывать деформацию и положить $\frac{1}{R} = \frac{1}{a}$, то условие дробления примет вид

$$a > \frac{2\sigma}{k_f \rho U^2} \approx \frac{4 \cdot 80}{30 \cdot 30} \approx \frac{1}{3} \ см$$

при $k_f \sim 0{,}5$, что также не согласуется с фактами, не говоря уже о том, что предположение о недеформируемости капель не может быть принято. Физически не очень понятно, почему неравенство (85,1) нужно интерпретировать как условие дробления, а не условие деформации пузырька. Казалось бы, что пузырек, деформируясь и приобретая форму лепешки с утоньшением в центре, принимает форму, близкую к форме тора, у которого радиус кривизны больше исходного и лучше сопротивляемость разрыву.

В связи с неудовлетворительным положением вопроса нам представлялось естественным высказать гипотезу о существовании следующего механизма разрушения пузырька: увлечение газа, находящегося внутри пузырька, внешней жидкостью приводит к образованию движения внутри пузырька. Это движение, имеющее вращательный, а возможно, и турбулентный характер, создает внутри пузырька динамический напор $\frac{\rho' U'^2}{2}$; этот динамический напор направлен

изнутри пузырька наружу. Если он превышает удерживающие пузырек капиллярные силы, то пузырек неизбежно должен разорваться. Никаких деформаций, способствующих увеличению относительной стабилизации пузырька, при этом, очевидно, происходить не может.

Условие дробления можно, следовательно, написать в виде

$$k_f' \frac{\rho' U'^2}{2} \geqslant \frac{\sigma h}{l^2} \sim \frac{\sigma \pi h^2}{V}. \qquad (85,2)$$

Поскольку плотность газа мала по сравнению с плотностью внешней среды, можно считать, что происходит полное увлечение газа на границе раздела, так что скорость газа U' равна скорости жидкости U. Тогда, заменяя в (85,2) h по формуле (79,6), имеем:

$$k_f' \frac{\rho' U^2}{2} > \frac{3\sigma^3}{a^3 \rho^2 U^4},$$

откуда для критического радиуса пузырька, при котором наступает его деление, находим:

$$a_{кр} \cong \sqrt[3]{\frac{3}{k_f'}} \frac{\sigma}{U^2 \sqrt[3]{\rho' \rho^2}}. \qquad (85,3)$$

Подставляя для воды $\sigma \sim 70$, $\rho = 1$, $\rho' \approx 10^{-3}$ и полагая $k_f = 0{,}5$, а скорость U равной предельной скорости подъема, $U = 30$ *см/сек*, получаем:

$$a_{кр} \sim 1{,}8 \text{ } см.$$

Это значение хорошо согласуется с опытными данными. Оно сравнительно слабо зависит от числового значения единственной неизвестной величины k_f', входящей в (85,3).

§ 86. Дробление капель

Если радиус одиночных капель, падающих в газовой среде, превышает критическое значение, составляющее 0,30—0,35 *см*, то начинается дробление капель.

Дробление капель наблюдается и при падении в жидкой среде, но при бо́льших размерах капель.

Процесс дробления капель имеет весьма важное значение в ряде явлений, например при падении капель дождя, распылении горючего в двигателях внутреннего сгорания и т. п. Поэтому процесс дробления капель в различных условиях неоднократно изучался экспериментально. К сожалению, следует признать, что сложность этого явления препятствовала получению убедительных и достаточно точных результатов. С внешней стороны процесс дробления капель изучен достаточно детально. Установлено, что падающая капля испытывает резкое утоньшение в центре, затем образовавшаяся в центре тонкая

пленка разрывается и капля превращается в тор. Последний немедленно распадается на систему мелких капель.

Выше мы рассмотрели вопрос о дроблении пузырьков, считая, что это дробление вызывается внутренним движением, которое является следствием движения пузырьков по отношению к среде. При этом мы положили, что процесс деления возникает, если выполняется условие (85,2). Оказалось, что на основе предложенной гипотезы удается успешно оценить критический размер делящихся пузырьков (см. § 85).

Перенесём теперь развитые представления на случай деления жидких капель.

Для превращения критерия (85,2) в количественный критерий необходимо вычислить скорость внутреннего движения, возбуждаемого в капле. Скорость внутреннего движения будет определяться, с одной стороны, воздействием внешнего потока, а с другой стороны, свойствами внутренней жидкости в капле. Мы будем пока считать, что числа Рейнольдса $\mathrm{Re}=\frac{Ua}{\nu}$ и $\mathrm{Re}=\frac{U'a}{\nu'}$ (величины со штрихами относятся к внутренней жидкости) велики по сравнению с единицей. Тогда динамический напор жидкости, действующий изнутри на поверхность раздела жидкостей, равен $k_f'\frac{\rho' U'^2}{2}$, где k_f' — некоторый числовой коэффициент. Если этот динамический напор превышает наименьшее значение капиллярного давления, имеющее место в некоторой точке поверхности капли, капля разрывается на части.

В том приближении, в котором можно считать деформированную каплю имеющей форму эллипсоида с полуосями l, l, h ($h \ll l$), можно сформулировать условие деления. При этом h определяется формулой (79,6), а l может быть найдено из соотношения

$$V=\frac{4}{3}\pi a^3 \approx \pi l^2 h. \tag{86,1}$$

Наименьшее значение капиллярное давление имеет в точке набегания и кормовой точке капли. Здесь оно равно $\frac{\sigma h}{l^2}$.

Поэтому условие разрыва можно записать в виде

$$k_f'\frac{\rho' U_{\text{кр}}'^2}{2}=\frac{\sigma h}{l^2}=\frac{\sigma \pi h^2}{V}=\frac{4\pi\sigma^3}{\frac{4\pi}{3}a^3\rho^2 U_{\text{кр}}^4}=\frac{3\sigma^3}{a_{\text{кр}}^3\rho^2 U_{\text{кр}}^4},$$

где $a_{\text{кр}}$ и $U_{\text{кр}}$ — критические радиус и скорость, при которых наступает деление.

Необходимо связать скорость внутреннего движения U' со скоростью движения воздуха U.

Напишем уравнения Навье—Стокса в виде

$$(\mathbf{U}'\nabla\mathbf{U}')=-\frac{1}{\rho'}\nabla p+\nu'\Delta\mathbf{U}'.$$

Пренебрегая вязкостью и оценивая оставшиеся члены по порядку величины

$$\frac{U'^2}{L} \sim \frac{p}{\rho' L},$$

где L — некоторый характерный размер капли и U' — характерная скорость, имеем

$$\rho' U'^2 \sim p \sim \rho U^2. \tag{86,2}$$

Из условия равновесия (86,2) получаем:

$$k_f \rho U_{кр}^2 \approx \frac{6\sigma^3}{a_{кр}^3 \rho^2 U_{кр}^4}.$$

Критический радиус равен

$$a_{кр} \approx \sqrt[3]{\frac{6}{k_f}} \frac{\sigma}{\rho U_{кр}^2}. \tag{86,3}$$

При $k_f \sim 0{,}5$

$$a_{кр} \approx 2{,}3 \frac{\sigma}{\rho U_{кр}^2}. \tag{86,4}$$

Следует отметить, что в случае капель эта формула фактически совпадает с формулой (85,3). Однако появление в ней радиуса теперь обосновано. Как было показано выше, в случае деления пузырьков, различие между (85,3) и формулой, полученной на основе развитых выше представлений, весьма существенно.

Полагая $\sigma = 72$, $U_{кр} = 800$ *см/сек*, находим $a_{кр} = 0{,}26$ *см*. Таким образом, теоретическое значение радиуса находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

Полученные формулы, по-видимому, могут быть перенесены и на случай движения капель в жидкости сравнимой плотности. Размер капель получается при этом существенно меньшим.

Следует заметить, что из изложенных представлений вытекает следующий важный вывод: деления не происходит при стоксовском режиме движения жидкости, т. е. если динамический напор, действующий на каплю со стороны внешней среды, и динамический напор, действующий на поверхность капли изнутри, не выражаются квадратичным законом $k_f \frac{\rho U^2}{2}$. Иными словами, необходимо, чтобы число Рейнольдса внешней жидкости $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$ превышало примерно 10. Если число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu} < 1$, то никакой деформации и, тем более, деления капли не происходит. При этом $\mathrm{Re}' = \frac{U'a}{\nu}$ также меньше единицы. Действительно, U' всегда меньше, чем U, и внутренний динамический напор не может вызывать деления.

Остается еще рассмотреть случай $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu} \gg 1$ при $\mathrm{Re}' = \frac{U'a}{\nu} < 1$, отвечающий большой вязкости жидкости в капле.

Ясно, что наличие большой вязкости само по себе не может служить стабилизирующим фактором. Однако, если вязкость достаточно велика, то время, требующееся для деформации и деления капли, может стать весьма значительным.

По порядку величины время, требующееся для деформации и деления капли весьма вязкой жидкости, можно оценить на основании уравнения Навье—Стокса. Опуская в нем квадратичный член и производя оценку порядка остальных членов, можно написать:

$$\frac{\nabla p}{\rho} \sim \nu \Delta \mathbf{v},$$

или

$$\frac{\sigma}{\rho a^2} \sim \nu \frac{U}{a^2} \sim \frac{\nu}{a\tau},$$

где τ — характерное время, требующееся для перемещения жидких частиц в капле. Отсюда имеем:

$$\tau \sim \frac{\rho a \nu}{\sigma}. \qquad (86{,}5)$$

Если капля подвергается воздействию внешнего потока в течение промежутка времени, меньшего τ, то ее деформация и деление могут фактически не происходить, несмотря на наличие необходимых условий.

§ 87. Дробление капель в турбулентном потоке жидкости

Если некоторая масса или капля жидкости помещена в турбулентный поток не смешивающейся с ней жидкости, то возникает дробление капли под воздействием турбулентных пульсаций. Этот эффект впервые исследовался экспериментально и теоретически М. К. Баранаевым, Е. Н. Теверовским и Э. Л. Трегубовой [26]. Теория эффекта, основанная на теории однородной и изотропной турбулентности, была развита А. Н. Колмогоровым [27]. Эффект дробления связан с тем, что в турбулентном потоке скорость жидкости изменяется от точки к точке. Скорость жидкости у поверхности капли в двух различных ее точках также будет различной. Следовательно, на поверхность капли будут действовать различные динамические напоры в разных ее местах, что при известных условиях неизбежно будет приводить к деформации и разрыву капли.

Рассмотрим, прежде всего, дробление капли в поле однородной и изотропной турбулентности. По причинам, которые будут пояснены ниже, мы будем рассматривать дробление капли пульсациями, масштаб которых велик по сравнению с внутренним масштабом турбулентности λ_0.

Кроме того, мы будем предполагать, что плотность жидкой среды и капли близки друг другу. (Случай дробления капель в газовой среде будет рассмотрен особо.) Тогда разность динамических напоров, действующих на противоположные стороны капли диаметром $2a$, равна

$$Q = k_f \frac{\rho (v_1^2 - v_2^2)}{2}, \tag{87,1}$$

где v_1 и v_2 — скорости среды в точках, удаленных на расстояние $2a$ друг от друга. Ясно, что крупномасштабные пульсации, сравнительно мало изменяющиеся на расстояниях порядка размеров капли, не оказывают на нее воздействия и деформация и дробление капли производятся сравнительно мелкомасштабными пульсациями.

Согласно (4,9) для изменения пульсационной скорости на участке длиной $2a$ имеем $v_\lambda \sim (\varepsilon_0 \lambda)^{1/3}$. Поэтому

$$Q = \frac{k_f \rho}{2} \varepsilon_0^{2/3} (2a)^{2/3}, \tag{87,2}$$

где ε_0 — диссипация энергии, отнесенная к единице массы $\frac{\varepsilon}{\rho}$. Из условия равновесия, подставляя значение Q, находим:

$$\frac{k_f \rho v^2}{\lambda_0^{2/3}} (2a_{кр})^{2/3} \sim \frac{2\sigma}{a_{кр}},$$

откуда для радиуса образующейся капли находим:

$$a_{кр} = \left(\frac{\sigma}{k_f \rho v^2}\right)^{3/5} \lambda_0^{6/5} = L^{2/5} \left(\frac{\sigma}{k_f \rho}\right)^{3/5} \frac{\sqrt{2}}{U^{6/5}}. \tag{87,3}$$

Последняя формула была выведена А. Н. Колмогоровым [27] (однако из-за вкравшейся в текст его статьи описки она приведена в искаженном виде). Весьма близкая формула была предложена также в упомянутой работе М. К. Баранаева, Е. Н. Теверовского и Э. Л. Трегубовой.

Радиус образующихся капель уменьшается с ростом скорости почти обратно пропорционально скорости и зависит также от масштаба турбулентности.

Формула (87,3) в силу сделанных при ее выводе предположений справедлива при $a > \lambda_0$.

При данной скорости однородного изотропного потока U в нем должны образовываться капли одного размера (87,3). Если, однако, капли находятся в потоке недостаточно долго, равновесный размер капель может не успевать устанавливаться. Кроме того, следует иметь в виду, что закон $v \sim \lambda^{1/3}$, которым мы воспользовались при вычислении динамического напора, дает лишь среднее значение разности скоростей на расстоянии λ. Не исключено, что в турбулентном потоке могут существовать флуктуации скорости, при которых на участке λ

могут возникать большие изменения скорости. Тогда будут образовываться капли, размер которых меньше, чем определенный по формуле (87,3). Вычисление вероятности таких пульсаций при современном состоянии теории локальной турбулентности не может быть выполнено. Следует подчеркнуть, что в силу обстоятельств, отмеченных в конце предыдущего параграфа, формула (87,3) оказывается применимой только для значений a, превышающих некоторый минимальный радиус $a_{\min}$.

Действительно, для того чтобы разность динамических напоров, действующих на каплю, могла вызвать ее деформацию и дробление, необходимо, чтобы динамический напор, действующий на каплю, выражался квадратичным законом, т. е. чтобы число Рейнольдса потока жидкости, обтекающего каплю, удовлетворяло условию

$$\mathrm{Re} = \frac{v \cdot 2a_{\min}}{\nu} \sim 2\alpha \sim 10.$$

Поэтому $a_{\min}$ удовлетворяет условию

$$\frac{\rho\alpha^2\nu^2}{a_{\min}^2} \sim \frac{\sigma}{a_{\min}}$$

или

$$a_{\min} \sim \frac{\rho\alpha^2\nu^2}{\sigma}. \qquad (87,4)$$

Капли меньшего размера не могут создаваться турбулентными пульсациями при любой скорости основного потока. Поэтому всегда

$$a > a_{\min} = \frac{\rho\alpha^2\nu^2}{\sigma}.$$

Из последнего неравенства и формулы (87,3) для радиуса образовавшейся капли вытекает неравенство

$$\left(\frac{\sigma}{\rho\nu^2}\right)^{3/5}\lambda_0^{6/5} > \frac{\rho\nu^2\alpha^2}{\sigma},$$

или

$$\lambda_0 > \frac{\rho\nu^2}{\sigma}\alpha^{5/4}, \qquad (87,5)$$

ограничивающее значение внутреннего масштаба турбулентности, для которого может быть удовлетворено условие $a > \lambda_0$.

В области масштабов $\leqslant \lambda_0$ движение происходит с числами Рейнольдса < 1. Обтекание капли любым потоком с числом Рейнольдса меньшим единицы не вызывает деформации и деления капли. Это относится, в частности, к обтеканиям капли любыми зависящими от времени потоками жидкости. Поэтому турбулентные пульсации, масштаб которых меньше λ_0, не могут вызывать дробление капель. В силу этого трудно согласится с правомерностью приведенного у А. Н. Колмогорова вывода формулы для радиуса капель, полу-

чающихся в результате дробления турбулентными пульсациями, масштаб которых меньше, чем λ_0.

Формула для радиуса капли получена А. Н. Колмогоровым путем подстановки в (87,1) выражения (32,9) для изменения скорости потока в пределах области $\leqslant \lambda_0$. Она имеет вид

$$a = \left(\frac{\sigma\lambda_0}{\text{const}\,\nu^2\rho}\right)^{1/3}\lambda_0, \qquad a \ll \lambda_0. \tag{87,6}$$

Противоречивость этой формулы видна, в частности, из того, что согласно (87,5) всегда $\left(\frac{\sigma\lambda_0}{\nu^2\rho}\right)^{1/3} > 1$, тогда как формула (87,6) справедлива, по предположению, при $a \ll \lambda_0$. Однако и независимо от (87,5) легко заметить, что в воде, например, $\nu = 10^{-2}$, $\sigma \geqslant 20$ и $\left(\frac{\sigma\lambda_0}{\nu^2\rho}\right)^{1/3} < 1$ лишь при значениях $\lambda_0 < 10^{-6}$. Такое значение λ_0 совершенно нереально.

А. М. Розен [32] проанализировал и обработал весьма обширный экспериментальный материал по дроблению капель, взвешенных в турбулентном потоке жидкости.

Оказалось, что все данные хорошо укладываются в эмпирическую формулу для среднего радиуса капли

$$r \sim \frac{\sigma^{0,5-0,6}}{U},$$

которая практически совпадает с выведенной выше теоретической формулой.

§ 88. Дробление капель в турбулентном потоке жидкости у стенок

Рассмотрим теперь процесс дробления капель турбулентными пульсациями в неоднородном турбулентном потоке, обтекающем твердую поверхность. Для конкретности мы рассмотрим процесс дробления вблизи стенок трубы, заполненной потоком. В этом случае скорость потока и пространственный градиент скорости изменяются от точки к точке в поперечном сечении трубы.

Распределение средней скорости течения на расстоянии (y) может быть написано в виде

$$U = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \ln \frac{y}{\delta_0}. \tag{88,1}$$

Изменение мелкомасштабных пульсационных скоростей в пределах масштабов $y \sim R$ происходит гораздо быстрее, чем изменение средней скорости. По порядку величины это изменение определяется формулой (4,9). Однако на малых расстояниях от стенки $y \sim \delta_0$ изменение средней скорости происходит настолько резко, что пуль-

сационные скорости изменяются здесь так же, как и средние. Поэтому в областях трубы, удаленных от стенок, дробление капель происходит по закону, определяемому формулой (87,3). Вблизи стенок изменения скорости определяются законом (88,1).

Рассмотрим процесс дробления капель, происходящий вблизи стенок трубы. Разность динамических напоров, действующих на две стороны капли, равна

$$Q \approx 6\rho v_0^2 \left\{ \left[\ln\left(\frac{y+2a}{\delta_0}\right)\right]^2 - \left[\ln\frac{y}{\delta_0}\right]^2 \right\}.$$

Считая, что $a \ll y$, имеем:

$$Q \approx 6\rho v_0^2 \frac{4a}{y} \ln\frac{y}{\delta_0} \approx 25 v_0^2 \rho \frac{a}{y} \ln\frac{y}{\delta_0}.$$

Подставляя это выражение в условие равновесия, находим:

$$(a_{кр})_{прист} \sim \sqrt{\frac{\sigma}{25\rho v_0^2}} \sqrt{\frac{y}{\ln\frac{y}{\delta_0}}}. \qquad (88,2)$$

Из формулы (88,2) можно сделать следующий вывод: вблизи стенки, при малых y, имеется область достаточно быстрого изменения скоростей, в которой образуются капли меньшего размера, чем это следует из закона (87,3).

Формулу (88,2) можно переписать, введя вместо характерной скорости v_0 среднюю скорость течения U:

$$(a_{кр})_{прист} \sim \frac{1}{U}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} \sqrt{\frac{y}{\ln\frac{y}{\delta_0}}}. \qquad (88,3)$$

Размер капель оказывается пропорциональным $\sim \frac{1}{U}$ и тем меньшим, чем ближе к стенке происходит дробление.

Ясно, что формулой (88,3) имеет смысл пользоваться только на малых расстояниях от твердой стенки, когда размер капель, определяемый формулой (88,3), меньше, чем размер, определяемый формулой (87,3).

Наименьший размер капель отвечает пристеночной области у границы вязкого слоя $y \sim \delta_0 \sim \frac{\nu}{v_0}$. При меньших расстояниях числа Рейнольдса потока становятся меньшими единицы. Имеем, очевидно, с логарифмической точностью:

$$(a_{кр})_{прист} \sim \sqrt{\frac{\sigma\nu}{25\rho v_0^3}}. \qquad (88,4)$$

При этом $(a_{кр})_{прист}$ должно быть не меньше, чем a_{min}, определенное формулой (87,4).

Сравним размер капель, получающихся в результате дробления жидкости в ядре течения, с размерами капель, образующихся в пристенном слое:

$$\frac{a_{\text{объем}}}{a_{\text{прист}}} \sim \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/10} \frac{L^{2/5} v_0}{U^{2/5}} \left(50 \ln \frac{y}{\delta_0}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{y^{1/2}}. \tag{88,5}$$

При $y \sim \delta_0 \sim \frac{\nu}{v_0}$ это отношение равно

$$\frac{a_{\text{объем}}}{a_{\text{прист}}} \sim \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/10} \frac{L^{2/5} \sqrt{v_0}}{U^{1/5} \sqrt{\nu}} \left(\frac{v_0}{U}\right). \tag{88,6}$$

В тех случаях, когда $\frac{a_{\text{объем}}}{a_{\text{прист}}} > 1$, дробление капель в пристенном слое может служить источником образования капель различных размеров, в частности меньших, чем те, которые образуются в ядре течения.

Таким образом, при дроблении капель в трубе возникает спектр капель, размер которых лежит в пределах, даваемых формулами (88,4) и (87,3).

Определить форму этого спектра вряд ли возможно, так как капли, последовательно попадая на разные расстояния от поверхности, испытывают дополнительное дробление. Поэтому форма спектра должна изменяться по мере продвижения вдоль трубы.

На данном расстоянии от входа в трубу устанавливается некоторое распределение капель по размеру, которое заключено в границах, определяемых (88,4) и (87,3). Средний размер капель на данном расстоянии от входа в трубу можно считать пропорциональным

$$\bar{a} \sim \frac{1}{U} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}, \tag{88,7}$$

поскольку этой величине пропорционален размер капель вблизи стенок трубы, согласно (88,3), а размер капель, образующихся в ядре течения, определяемый формулой (87,3), сможет хорошо аппроксимироваться формулой (88,3), так как разница в показателях степени при U и $\frac{\sigma}{\rho}$ сравнительно невелика. Совершенно такие же формулы получаются при рассмотрении течения турбулентного потока в пограничном слое на поверхности пластинки или другого тела в условиях внешнего обтекания.

Переходя к сравнению полученных формул с экспериментом, следует обратиться, прежде всего, к опытам М. К. Баранаева, Е. Н. Теверовского и Э. Л. Трегубовой по изучению размеров капель, образующихся в турбулентном потоке, и проверке формулы (87,3). В этих опытах тонкая струйка (диаметром 0,2 *см*) жидкости с вязкостью $\nu \approx 10^{-2}$ и малым поверхностным натяже-

нием $\sigma \approx 25$ *дин/см* вводилась в турбулентный поток воды в трубке диаметром 1,5 *см*. Диаметры образовавшихся капель измерялись на расстоянии 175 *см* от места вспрыска. Результаты опытов приведены в табл. 17, заимствованной из этой работы.

Таблица 17

$\overline{U}$, *см/сек*	Re	$\overline{a}_{\text{вычисл}} \cdot 10^2$ *см*	$\overline{a}_{\text{набл}} \cdot 10^2$ *см*	$d_{\min} \cdot 10^4$ *см*
41	615	9,2	4,6	2,4
118	17 700	2,7	2,8	1,2
188	28 300	1,6	1,6	1,2
290	45 537	0,9	1,4	1,2

Из этой таблицы, прежде всего, видно, что в результате дробления возникал спектр частиц, причем радиус наименьших частиц оказывался меньше средневесового примерно в 100 раз. Средневесовой диаметр d капель убывал со скоростью несколько медленнее, чем $\frac{1}{U}$.

Когда диаметр становится меньше 10^{-4}, он перестает зависеть от числа Рейнольдса потока.

Авторы обнаружили также, что количество капель размером, близким к наименьшему, увеличивается со временем пребывания капель в потоке и становится весьма значительным примерно через 1 *сек*. Можно предположить, что в условиях данного эксперимента реализовались предпосылки для эффективного дробления капель в пристеночном слое.

Согласно (4,40) по порядку величины $v_0 \sim \frac{0{,}6}{3\mathrm{Re}^{1/8}} U$. При $\mathrm{Re} \sim 10^4$ $v_0 \approx 0{,}1U$.

По формуле (88,4) минимальный размер капель, образующихся в пристенной области,

$$a_{\text{прист}} \sim \sqrt{\frac{25 \cdot 10^{-2}}{25U^3 10^{-3}}} \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ см} \quad (\text{при } U \sim 300 \text{ см/сек}).$$

В объеме при этом образуются, согласно (87,3), капли размером

$$a_{\text{объемн}} \approx 10^{-2} \text{ см}.$$

Минимальный возможный размер капель $a_{\min} \approx 4 \cdot 10^{-4}$.

Учитывая грубость теории, вряд ли можно надеяться, что она может дать сколько-нибудь точное совпадение с опытом.

Однако качественно картина передается правильно. Основным невыясненным моментом следует считать более медленное убывание

среднего размера. Нужно также заметить, что разброс экспериментальных точек также достаточно велик. Было бы весьма существенным провести более точные измерения зависимости распределения капель по размерам от скорости жидкости.

Авторы работы дают другую интерпретацию тому факту, что наряду с более крупными каплями наблюдаются и капли в 100 раз меньшие. Они полагают, что такие капли создаются пульсациями масштаба меньшего, чем внутренний масштаб турбулентности λ_0. Поскольку пульсации масштаба $\lambda < \lambda_0$ обладают числами Рейнольдса меньшими единицы, они не могут вызывать деление капель.

В работе высказывается также предположение, что наблюдавшееся распределение капель по размерам связано с недостаточно длительным пребыванием капель в потоке. Авторы полагают, что процесс деления капель не успевает реализоваться за то время, в течение которого капля находится в турбулентном потоке, поскольку процесс дробления требует некоторого времени. Если бы время пребывания в потоке было достаточно велико, то капли имели бы диаметр порядка 10^{-4} *см*.

Хотя последнее утверждение кажется бесспорным, интерпретация его вызывает возражения. Действительно, если время, требующееся для деления капли размером $\sim 10^{-2}$ *см*, составляет 1 *сек*, то скорости внутреннего движения по порядку величины можно оценить в 10^{-2} *см/сек*.

Пульсационные скорости внешней жидкости, вызывающие деления, составляют по порядку величины

$$v' \sim \Delta U \sim U\left(\frac{a}{L}\right)^{1/3} \sim \frac{U}{10} \sim 30 \text{ см/сек}.$$

Между тем вязкости обеих жидкостей — внешней и внутренней — весьма близки друг к другу, а плотности практически равны.

Кажется весьма неправдоподобным, что внешняя жидкость может увлекать внутреннюю в такой малой степени, что скорость внутренней жидкости в несколько сотен раз меньше скорости внешней жидкости.

По-видимому, в действительности за время порядка 1 *сек* все частицы в условиях данного опыта успевают побывать в пристеночной области, в которой происходит дробление капель до наименьших размеров.

§ 89. Дробление капель в турбулентном потоке газа и дробление пузырьков

Несколько иначе происходит дробление капли в турбулентном потоке газа, т. е. когда плотность среды мала по сравнению с плотностью жидкости внутри капли. В этом случае существенную роль в механизме движения капли приобретают инерционные эффекты, рассмотренные в § 33.

Частица с плотностью ρ, взвешенная в турбулентном потоке с $\rho_0 \ll \rho$, только частично увлекается маломасштабными пульсациями. Вычисления, проведенные в § 33, показывают, что жидкость обтекает частицу со скоростью, определяемой формулой (33,10). Создаваемый при этом динамический напор на поверхность частицы Q равен

$$Q = \frac{K_f \rho_0}{2}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon^{2/3}}{\rho_0^{2/3}} a^{2/3} \sim K_f \rho^{2/3} \rho_0^{-1/3} \varepsilon^{2/3} a^{2/3}. \qquad (89,1)$$

Сравнивая это с (87,2), мы видим, что динамический напор, возникающий благодаря инерционным эффектам, больше, чем динамический напор, обусловленный изменением пульсационных скоростей на длине капли, в отношении $\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}$.

Подставляя значение Q из (89,1) в условие равновесия, находим, что размер образующихся капель определяется соотношением

$$K_f \rho_0^{-1/3} \rho^{2/3} \frac{\nu^2}{\lambda_0^{5/3}} a_{\text{кр}}^{2/3} \sim \frac{2\sigma}{a_{\text{кр}}},$$

откуда

$$a_{\text{кр}} \sim \left(\frac{\sigma}{K_f \rho^{2/3} \rho_0^{1/3} \nu^2}\right)^{3/5} \lambda_0^{3/5} \sim \left(\frac{\sigma}{K_f \rho^{2/3} \rho_0^{1/3}}\right)^{3/5} \frac{L^{2/5}}{U^{6/5}} = \left(\frac{\sigma}{K_f \rho_0}\right)^{3/5} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{2/5} \frac{L^{2/5}}{U^{6/5}}. \qquad (89,2)$$

Мы видим, что учет инерционных эффектов приводит к изменению формулы для размера дробящихся капель. Если бы вычисление их проводилось по формуле А. Н. Колмогорова (87,3), то получились бы размеры, завышенные в отношении $\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}$. При $\frac{\rho}{\rho_0} \sim 10^3$ это составило бы один порядок величины.

Рассмотрим теперь вопрос о дроблении пузырьков в турбулентном потоке. Теория дробления пузырьков в принципе ничем не отличается от теории дробления капель. Единственным фактическим отличием служит то, что значение критического размера пузырька, при котором происходит дробление, определяется формулой (85,3), отличающейся от аналогичной формулы (86,4) для критического размера капель. Для удобства вычислений перепишем формулу (85,3) в виде

$$a_{\text{кр}} \approx \left(\frac{1}{k_f'}\right)^{1/3} \frac{\sigma}{\frac{\rho U^2}{2}} \left(\frac{\rho}{\rho'}\right)^{1/3}. \qquad (89,3)$$

В случае, когда дробление пузырьков турбулентными пульсациями происходит в области однородной и изотропной турбулентности, подставляя в формулу (89,3) значение разности динамических

напоров, действующих на различные части пузырька, по формуле (87,2), находим:

$$a_{кр} \sim L^{2/5} \left(\frac{\sigma}{k'_f \rho}\right)^{2/5} \frac{1}{U^{2/5}} \left(\frac{\rho}{\rho'}\right)^{1/5}. \qquad (89,4)$$

Радиус пузырьков, образующихся в турбулентном потоке, оказывается несколько большим, чем радиус капель, дробящихся в потоке.

§ 90. Растворение пузырьков газа. Теория элементарного акта процесса барботажа

Как указывалось выше, в химической технологии, особенно в неорганической, важную роль играют абсорбционные процессы газов в жидкостях.

В некоторых областях современной техники, особенно в производстве азотной кислоты и соды, а также при подогреве жидкостей острым паром, применяется так называемый барботажный процесс. При барботаже перемешивание жидкости и газа осуществляется пропусканием пузырьков газа через слой жидкости. Пузырьки образуются из газовых струек, вырывающихся из специальных насадок.

Одна из основных причин, затрудняющих широкое применение барботажа при абсорбции газов, заключается в недостаточной изученности барботажного процесса абсорбции.

Систематические исследования барботажа в абсорберах, проводившиеся в СССР главным образом И. Н. Кузьминых [29] и К. Н. Шабалиным [30], позволяют считать, что применение этого процесса является перспективным.

В связи с этим вопросы растворения газов из пузырьков приобретают особый интерес. Сложность барботажного процесса такова, что вряд ли можно разработать его количественную теорию. Мы поставили перед собой более скромную цель — рассмотрение процесса абсорбции газа из отдельного пузырька. Абсорбция газа из отдельного пузырька представляет как бы элементарный акт процесса барботажа. Некоторые другие стороны барботажного процесса будут рассмотрены ниже (§ 135).

Экспериментальное изучение процесса абсорбции газа из отдельного пузырька было проведено К. Н. Шабалиным [30]; этот процесс изучался также Лидигом и др. [31].

Протекание процесса существенно зависит от природы газа и жидкости. Процесс абсорбции некоторого компонента газовой смеси, образующей пузырек, имеет три стадии: растворяющийся компонент должен быть доставлен к поверхности раздела газ — жидкость; он должен пересечь эту границу; он должен быть удален от поверхности пузырька в глубь раствора.

Зачастую вторая стадия процесса осложняется химическим превращением, претерпеваемым растворяющимся компонентом [1]). Суммарная скорость процесса лимитируется, как всегда, наиболее медленной его стадией.

Опыт показывает, что скорость растворения различных газов определяется разными стадиями процесса. В частности, скорость растворения легкорастворимых газов определяется первой стадией — конвективной диффузией компонента внутри пузырька. В обратном предельном случае труднорастворимых газов скорость процесса определяется стадией конвективной диффузии в жидкости.

Растворение газа в единичном пузырьке можно назвать элементарным актом барботажного процесса для труднорастворимых газов. Однако следует подчеркнуть, что процесс массового барботажа весьма сложен и определяется многими факторами, важнейшими из которых являются: растворение газа из неразбитой струи, взаимное влияние пузырьков друг на друга, процесс пенообразования и т. д. В этих сложных и пока еще совершенно не изученных процессах растворение из единичных пузырьков бесспорно играет весьма существенную роль, в особенности при большой толщине слоя жидкости (глубине барботажа) и больших скоростях газовой струи.

§ 91. Вычисление скорости растворения газа из пузырьков

Рассмотрим, прежде всего, вопрос о растворении труднорастворимых газов, скорость которого лимитируется отводом растворяющегося вещества от поверхности пузырька в объем жидкости. Будем считать, что концентрация растворяющегося газа у поверхности пузырька имеет постоянное значение и происходит стационарное растворение газа конвективным переносом растворенных молекул. Для распределения концентрации растворенного газа в жидкости целесообразно написать уравнение конвективной диффузии в сферических координатах

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \tag{91,1}$$

при граничных условиях

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad r = a, \tag{91,2}$$

$$c \to 0 \quad \text{при} \quad r \to \infty. \tag{91,3}$$

Распределение скоростей в жидкости имеет различный характер в зависимости от режима движения. При малых числах Рейнольдса,

[1]) Например, при сатурировании поступивших после дефекации соков в свеклосахарном производстве углекислый газ расщепляет известковый сахарат, переводя сахар в раствор и образуя высаживающийся углекислый кальций.

т. е. для очень малых размеров пузырька, вычисление диффузионного потока ничем не отличается от вычисления потока на каплю. Искомая плотность диффузионного потока определится из уравнения (91,1) и граничных условий (91,2) и (91,3) по формулам (72,7) и (70,39)

$$j_{\text{диффф}} = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \sqrt{\frac{3}{\pi}}\left(\frac{DU}{2a}\right)^{1/2}\frac{1+\cos\theta}{\sqrt{2+\cos\theta}}c_0. \qquad (91,4)$$

Соответственно полный диффузионный поток

$$I = \int j\,dS = 8\sqrt{\frac{\pi}{3}}\left(\frac{DU}{2a}\right)^{1/2}a^2c_0. \qquad (91,5)$$

Диаметр пузырьков, встречающихся в барботажном процессе, колеблется в широких пределах, но лежит, по-видимому, в интервале $0{,}1 < 2a < 2$ *см*, т. е. соответствует умеренным и большим числам Рейнольдса. Поэтому, строго говоря, (91,5) неприменима в условиях барботажа.

При умеренных числах Рейнольдса диффузия растворенных молекул может быть рассчитана точно для всей поверхности, кроме области отрыва.

Подставляя в уравнение конвективной диффузии $v_r \approx v_r^{(0)}$, $v_\theta \approx v_\theta^{(0)}$ и используя выражения (82,12) и (82,13) для $v_r^{(0)}$ и $v_\theta^{(0)}$ вблизи $r = a$, получим:

$$\frac{3U}{2a}\sin\theta\frac{\partial c}{\partial\theta} - \frac{3U}{a}y\cos\theta\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \qquad (91,6)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (72,1) и учитывая значения v_r и v_θ, убеждаемся в тождественности обоих уравнений, если положить:

$$\frac{3U}{2} = v_0.$$

Поэтому плотность диффузионного потока можно найти при помощи выражения (72,7)

$$j = \sqrt{\frac{3}{\pi}}\left(\frac{3DU}{2a}\right)^{1/2}\frac{1+\cos\theta}{\sqrt{2+\cos\theta}}c_0, \qquad (91,7)$$

а полный диффузионный поток представить в виде

$$I = 8\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\frac{DU}{a}\right)^{1/2}a^2c_0. \qquad (91,8)$$

Поток вещества в безразмерном виде примет вид

$$\mathrm{Nu} = \frac{Ia}{SDc_0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\mathrm{Re}^{1/2}\mathrm{Pr}^{1/2}. \qquad (91,9)$$

При этом мы пренебрегли диффузионным потоком в области отрыва, поскольку площадь последней мала.

Учитывая выражение (82,54), определяем полный диффузионный поток

$$I = 8\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\frac{D\rho g}{9\mu}\right)^{1/2} a^{1/2}c_0. \tag{91,10}$$

Рассмотрим теперь растворение больших (деформируемых) пузырьков. В этом случае получение количественных соотношений затруднительно. Однако, поскольку можно предполагать, что характер обтекания большего пузырька не очень существенно отличается от обтекания недеформируемого пузырька, можно с тем же правом считать, что и в этом случае справедлива формула

$$j = \text{const}\left(\frac{DU}{l}\right)^{1/2} c_0, \tag{91,11}$$

где значение const и угловая зависимость отличны от соответствующих значений в уравнении (91,7).

Полный диффузионный поток будет иметь вид

$$I = \text{const}\left(\frac{DU}{l}\right)^{1/2} Sc_0. \tag{91,12}$$

Поскольку в этом случае U не зависит от размеров пузырька,

$$I \sim l^{3/2}, \tag{91,13}$$

или

$$I \sim V^{1/4}h^{-3/4} \sim a^{3/4}h^{-3/4}, \tag{91,14}$$

где a — первоначальный (до деформации) радиус пузырька. Величина h не зависит от объема пузырька.

Полный диффузионный поток, отнесенный к единице поверхности пузырька, может быть представлен формулой

$$\frac{I}{4\pi a^2} \sim a^{1/4}. \tag{91,15}$$

Эта формула показывает, что диффузионный поток на единицу поверхности большого, сильно деформированного пузырька сравнительно слабо зависит от его радиуса. Последний вывод согласуется с данными экспериментов К. Н. Шабалина. В его опытах измерялась быстрота растворения углекислоты из пузырьков газа в воде. Пузырьки пропускались поодиночке и имели диаметр 0,45—1 *см*. Этот автор пришел к выводу, что скорость растворения, отнесенная к единице поверхности пузырька, не зависит от его размеров. Точность измерений была невелика и погрешность достигала $\pm 15\%$. Согласно формуле (91,15), изменение диффузионного потока в этих опытах могло составлять около 20%.

В заключение вычислим время установления стационарного процесса конвективной диффузии к пузырьку. Подставляя в формулу (62,6) значение δ_0 из (82,30), находим:

$$t \sim \frac{\delta_0^{4/3}}{U^{2/3}D^{1/3}} \sim \frac{\nu^{2/3}a^{2/3}}{U^{4/3}D^{1/3}}. \qquad (91,16)$$

Время установления стационарного движения пузырька очень мало.

§ 92. Растворение газового пузырька, взвешенного в турбулентном потоке жидкости

В реальных условиях часто приходится иметь дело с растворением пузырьков, взвешенных в размешиваемой жидкости. Размешивание жидкости осуществляется либо искусственно, либо, чаще всего, самой системой пузырьков, пропускаемых через жидкость.

Энергичное размешивание жидкости приводит к установлению в ней режима развитой турбулентности, которую можно охарактеризовать средней скоростью U.

Рассмотрим движение отдельного пузырька, взвешенного в жидкости, находящейся в состоянии установившегося турбулентного движения. В этом случае можно повторить все рассуждения § 33, с одним лишь существенным отличием: для пузырьков не слишком больших размеров сила, действующая на пузырек со стороны жидкости, определяется формулой (82,51). Поэтому условие, аналогичное (33,2), определяющее масштаб пульсаций, не могущих увлекать за собой всплывающий пузырек, можно записать в виде

$$\frac{4\pi}{3}\rho a^3\frac{u}{\tau} = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_0-\rho)\sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho\tau}} = 12\pi\mu a u, \qquad (92,1)$$

где ρ — плотность газа и ρ_0 — плотность жидкости.

Из выражения (92,1) находим:

$$u = \frac{\rho_0-\rho}{\rho}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}}\frac{\sqrt{\tau}}{\frac{9\nu\tau}{a^2}+1}. \qquad (92,2)$$

Максимальная скорость пульсаций жидкости, обтекающей пузырек газа, равна с учетом (4,3)

$$u_{\max} \approx \frac{\rho_0-\rho}{\rho}\sqrt{\frac{a^2}{\nu}}\cdot\sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}} \approx \frac{\rho_0}{\rho}\frac{U^{3/2}a}{\sqrt{L\nu}}. \qquad (92,3)$$

Подставляя значение $u_{\max}$ из выражения (92,3) в уравнение (91,8), находим поток вещества на отдельный пузырек

$$I \approx D^{1/2}\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{1/2}\frac{U^{3/4}a^2c_0}{L^{1/4}\nu^{1/4}}. \qquad (92,4)$$

В безразмерном виде выражение (92,4) можно переписать в виде

$$\mathrm{Nu} = \frac{Ia}{SD} = \mathrm{const}\left(\frac{p_0 - p}{\rho}\right)^{1/2}\left(\frac{a}{L}\right)\mathrm{Re}^{3/4}\mathrm{Pr}^{1/2}, \qquad (92,5)$$

где Re — число Рейнольдса для движения всей жидкости.

К сожалению, экспериментальный материал недостаточен для проверки формулы (92,4). Трудность ее проверки связана, в частности, с тем, что на опыте обычно находится полное количество растворяющегося газа

$$N = Vm,$$

где m — число пузырьков в 1 $см^3$ и V — объем реактора. Число пузырьков m зависит в свою очередь от ряда факторов (радиуса отверстия, из которого выпускаются пузырьки, скорости газа, поверхностного натяжения и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rybczynski, Bull. de Cracovie (A) 1911, стр. 40.
2. Hadamard, Comp. Rend. 152, 1735 (1911).
3. Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, 1947.
4. А. А. Лебедев, ЖРФХО, Физ. отд. 48, в. 3 (1916).
5. H. Nordlund, Ark. Mat. Astron. och. Phys. 9 (1913).
6. Silvly, Phys. Rev. 11, 106 (1916).
7. I. Boussinesq, Comp. Rend. 156, 983, 1035, 1124 (1913); Ann. Chim. et Phys. 29, 349, 357, 364 (1913).
8. W. Bond, Phil. Mag. 4, 1927, p. 889; W. Bond a. D. Newton, Phil. Mag. (7) 5, 794 (1928).
9. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Acta Physicoch. URSS 11, 25 (1934).
10. А. Н. Фрумкин, И. А. Багоцкая, ДАН СССР 55, 135 (1947); И. А. Багоцкая, ЖФХ 24, 3 (1950).
11. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ 21, 1183 (1947).
12. В. Г. Левич, ЖФХ 22, 721 (1948).
13. Langmuir, J. Chem. Soc., 524 (1940).
14. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
15. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919, стр. 152.
16. А. Х. Хргиан, Физика атмосферы, Гостехиздат, 1953.
17. Humphreys, Physics of the air, 498 (1940).
18. Höfer, VDI Forschungsheft, № 138 (1913); Pukert Forschung 3, 308 (1932); Gibson, Phil. Mag., 31, 952 (1913); Brien a. Casline, Ind. Eng. Chem., 27, 1436 (1935); Ogama a. Iwasa, Sc. Paper Inst. Phys. Chem. Res., 93, 131 (1939); Migagi, Techn. Rept. 4, 1 (1924); Binder, Chem. a. Met. Eng. 51, 104 (1944); Bond a. Newton, Phil. Mag. (6) 22, 755 (1911); Luchsinger, Koll. Z. 81, 180 (1928).
19. К. Н. Шабалин, ЖФХ, № 11, 15 (1945).
20. Allen, Phil. Mag., 38, 323 (1920).
21. В. Г. Левич, ЖЭТФ 19, 18 (1949).
22. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953, стр. 147.
23. А. В. Городецкая, ЖФХ 23, 7 (1949).

24. Б. К. Козлов и М. А. Мологин, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 8, 1188 (1951).
25. Л. Прандтль, Гидроаэромеханика, ИЛ, 1951.
26. М. К. Баранаев, Е. Н. Теверовский, Э. Л. Трегубова, ДАН СССР 66, 821 (1949).
27. А. Н. Колмогоров, ДАН СССР 66, 825 (1949).
28. R. Davies a. G. Taylor, Proc. Roy. Soc. 200, 1062 (1951).
29. И. Н. Кузьминых, Е. И. Сурков и др., ЖПХ, № 6, 1023 (1937).
30. К. Н. Шабалин и др., ЖПХ, № 1, 13 (1939).
31. Ledig a. Weaver, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 650 (1924); Ind. Eng. Chem., 17, 1931 (1925); Ogama a. Iwasa, Sci. Paper Inst. phis. Chem. Res., 24, 131 (1930).
32. А. М. Розен, Научные доклады высшей школы, № 2 (1958).
33. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков и Н. М. Лубман ЖФХ 33, 197 (1959).
34. С. С. Кутателадзе и М. А. Стыракович, Гидравлика газожидкостных систем, Госэнергоиздат, 1958.

ГЛАВА IX

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 93. Электрокинетические явления

Под частицами, находящимися в растворах электролитов, мы понимаем частицы настолько больших размеров, что их можно считать образующими отдельную фазу, например коллоидные частицы различной природы и происхождения, частицы эмульсий воды в масле и масла в воде, капельки ртути сравнительно больших размеров и т. д.

Как мы неоднократно подчеркивали выше, на границе раздела фаз, одной из которых является раствор электролита, возникает область заряженного раствора — двойной электрический слой. Наличие на поверхности частиц двойного электрического слоя обусловливает своеобразные электрические гидродинамические эффекты, проявляющиеся при движении их в растворах электролитов. Эти эффекты получили общее название электрокинетических явлений. Электрокинетические явления — один из важнейших разделов коллоидной химии; некоторые электрокинетические явления имеют важное значение и для электрохимии.

Изучение такого рода явлений началось с исследований Ф. Ф. Рейсса [1], опубликовавшего первую работу о движении жидкости относительно дисперсных систем. Позднее электрокинетические явления подробно изучались экспериментально и теоретически.

Здесь следует отметить, что установившаяся в физической химии терминология несколько громоздка, она создает впечатление большого числа разнообразных электрокинетических явлений. В действительности все электрокинетические явления имеют общий механизм и связаны со взаимным, относительным перемещением различных фаз. Если на раствор, содержащий взвесь дисперсных частиц, наложить внешнее электрическое поле, то частицы придут в движение, получившее название электрофореза. При электрофорезе происходит относительное движение дисперсной и жидкой фаз, вызванное действием электрического поля. Наряду с электрофорезом наблюдается и обратный ему эффект — при движении частиц, вызванном неэлектрическими силами (например, при оседании в поле тяжести),

в растворе возникает электрическое поле (потенциал падения). Таким образом, относительное движение двух фаз вызывает появление разности потенциалов в растворе. Те же самые явления могут наблюдаться и в том случае, когда роль движущейся фазы играет не дисперсная фаза, находящаяся в растворе, а сам раствор. Именно, если электрическое поле приложено к границе раздела твердое тело — раствор, т. е. твердая фаза не диспергирована, а представляет неподвижную стенку, то в движение приходит сам раствор. Ясно, что имеет значение только относительное движение фаз, поэтому оба явления — движение частиц относительно раствора и раствора относительно неподвижных стенок под действием внешнего электрического поля — имеют одинаковую физическую природу, хотя и различное проявление. Движение раствора в поле называется электроосмосом. При течении раствора электролита вдоль неподвижной стенки возникает эффект, именуемый потенциалом течения, который, по существу, ничем не отличается от потенциала падения. Как и при потенциалах падения, движение раствора относительно твердой фазы вызывает появление электрического поля.

Естественно, что электрокинетическим явлениям посвящена обширная литература. Особенно детально с теоретической и экспериментальной стороны изучался процесс электрофореза, имеющий большое практическое значение. Поскольку все электрокинетические явления тесно связаны между собой, достаточно рассмотреть теорию электрофореза, с тем чтобы в последующем остальные явления свести к нему.

Наибольшие трудности при теоретическом рассмотрении электрофореза возникают при весьма мелких частицах, размер которых сравним с толщиной двойного слоя на их поверхности. Электрофорез таких частиц имеет прикладное значение, особенно в случае биологических объектов. Однако в большинстве случаев приходится иметь дело с гораздо более крупными частицами, размер которых существенно превышает толщину двойного слоя.

В дальнейшем мы ограничимся последним случаем, тем более, что теория электрофореза малых частиц еще не может считаться достаточно разработанной, а все различие между теорией электрофореза крупных и малых частиц в конечном итоге сводится к изменению коэффициента в законе электрофореза. Это позволит, избежав весьма громоздких выкладок, подвергнуть анализу основные физические явления при электрофорезе.

§ 94. Электрофоретическое движение у плоской поверхности (электроосмос)

Самым простым случаем электрофоретического движения является движение раствора вдоль некоторой плоскости.

Предположим, что раствор ограничен плоскостью диэлектрика $y = 0$. На поверхности диэлектрика возникнет двойной электриче-

ский слой. Вблизи бесконечной плоскости $y=0$ в растворе существует область объемного заряженного раствора, в которой потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2}=-\frac{4\pi}{D}\rho. \tag{94,1}$$

Пусть в растворе имеется внешнее электрическое поле E, направленное вдоль оси x, касательно твердой поверхности. Тогда на 1 $см^3$ заряженного раствора (двойного слоя) будет действовать тангенциальная к поверхности твердого тела сила $F_t=\rho E_t$. Под действием этой силы раствор придет в движение, которое определится уравнением

$$\mu\frac{d^2v}{dy^2}=-F_t, \tag{94,2}$$

где v — скорость тангенциального движения.

Заменяя в выражении (94,2) F_t на ρE_t находим:

$$\mu\frac{d^2v}{dy^2}=-\rho E_t. \tag{94,3}$$

Подставляя вместо ρ его значение из уравнения Пуассона, получаем:

$$\mu\frac{d^2v}{dy^2}=\frac{DE_t}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{dy^2}. \tag{94,4}$$

Интегрируя уравнение (94,4), получаем:

$$v=\frac{DE_t}{4\pi\mu}\varphi(y)+Ay+B. \tag{94,5}$$

По мере удаления от твердой стенки скорость v не может неограниченно возрастать. Поэтому постоянная $A=0$. В некоторой точке раствора вблизи твердой поверхности скорость жидкости обращается в нуль в силу отсутствия скольжения. Теоретически весьма трудно точно установить расстояние до плоскости $y=0$ (плоскости твердой стенки), на котором скорость обращается в нуль.

Опыты показывают, что оно составляет около двух-трех молекулярных расстояний.

Обозначим через φ_s потенциал на том расстоянии от плоскости $y=0$, где скорость обращается в нуль.

Тогда

$$B=-\frac{DE_t}{4\pi\mu}\varphi_s. \tag{94,6}$$

Вдали от стенки потенциал φ имеет постоянное значение, равное скачку потенциала между удаленной точкой раствора и стенкой φ_0.

Скорость здесь также постоянна и имеет значение

$$v_0=\frac{DE_t}{4\pi\mu}(\varphi_0-\varphi_s). \tag{94,7}$$

Разность $(\varphi_0 - \varphi_s)$, представляющую падение потенциала в подвижной части двойного слоя, принято именовать ζ-потенциалом

$$\zeta = \varphi_0 - \varphi_s;$$

формулу (94,6) можно переписать в виде, обычном в коллоидной химии:

$$v_0 = \frac{DE_t\zeta}{4\pi\mu}.$$

Для дальнейшего удобно ввести вместо ζ-потенциала эффективный заряд ε и толщину двойного слоя d, определяемые соотношением (справедливым для плоского конденсатора)

$$4\pi\varepsilon d = D\zeta.$$

Тогда скорость движения у твердой плоской поверхности можно записать в виде

$$v_0 = \frac{\varepsilon d}{\mu} E_t. \qquad (94,8)$$

Явление движения жидкости у твердой поверхности под влиянием приложенного вдоль нее электрического поля именуется обычно электроосмосом.

§ 95. Электрофорез твердых диэлектрических частиц

Зная скорость электроосмотического движения жидкости вблизи бесконечной плоскости, можно без особых затруднений вычислить скорость электрофоретического движения коллоидных частиц достаточно большого размера. Если размер частиц велик по сравнению с толщиной двойного слоя, то каждый участок поверхности частицы можно с достаточной степенью точности считать плоским.

К отдельным участкам поверхности можно применить формулу (94,8).

Перейдем к системе отсчета, в которой частица покоится, а жидкость на бесконечности движется со скоростью U.

Частицу будем считать сферой с радиусом a. Поскольку при всех практически достижимых полях скорость электрофоретического движения мала, движение жидкости, обтекающей частицу, можно считать имеющим вязкий характер $\left(\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu} \ll 1\right)$.

Уравнения вязкого движения жидкости, обтекающей сферу, имеют вид (70,5), (70,6) и (70,7). Для нахождения их решений следует задать систему граничных условий.

Согласно сказанному, вдали от частицы жидкость движется с постоянной скоростью U, которая направлена параллельно электрическому полю.

Если выбрать направление последнего за ось x, то условия на бесконечности можно записать в виде

$$\begin{aligned} v_r &\to +U\cos\theta, \\ v_\theta &\to -U\sin\theta, \end{aligned} \qquad r\to\infty. \tag{95,1}$$

Граничные условия на поверхности капли можно сформулировать следующим образом: на расстоянии d от поверхности частицы жидкость совершает тангенциальное движение со скоростью v_0. Поскольку размеры частицы весьма велики по сравнению с толщиной двойного слоя d, можно с достаточно большой степенью точности считать, что жидкость скользит со скоростью v_0 вдоль поверхности частицы. Тогда для v можно написать:

$$v_\theta = -v_0\sin\theta, \qquad \text{при } r\approx a. \tag{95,2}$$

$$v_r = 0. \tag{95,3}$$

Условие (95,2) представляет своеобразный способ учета внешней движущей силы, действующей на частицы. Коль скоро движение жидкости вдоль поверхности задано, никаких других сил, действующих на поверхность частицы, учитывать не нужно. Поэтому в качестве последнего граничного условия можно написать условие обращения в нуль силы вязкого трения, действующей на частицу. В действительности, разумеется, сила вязкого трения отлична от нуля. Однако наряду с ней на частицу со стороны поля действует внешняя движущая сила. В стационарном состоянии движения движущая сила развивает на поверхности частицы как раз такую скорость v_0 и такое вязкое трение, которые компенсируют движущую силу. Вместо того чтобы приравнивать движущую силу и силу трения, мы можем считать, что движущая сила создает скорость v_0, а вязкая сила, действующая на поверхности частицы, равна нулю. Полная вязкая сила трения, действующая на поверхность сферической частицы, определится выражением

$$\int\int (p_{rr}\cos\theta - p_{r\theta}\sin\theta)\,dS = \int\int (p_{rr}\cos\theta - p_{r\theta}\sin\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\cdot a^2.$$

Таким образом, последнее условие, налагаемое на скорость частицы, может быть написано в виде

$$\int\int (p_{rr}\cos\theta - p_{r\theta}\sin\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\cdot a^2 = 0. \tag{95,4}$$

При этом в p_{rr} и $p_{r\theta}$ мы должны учитывать, что на поверхности частицы жидкость не неподвижна, а имеет скорость, определяемую формулой (95,2).

Напишем теперь выражения, характеризующие распределение потенциала в растворе. Вне двойного слоя раствор электронейтрален и потенциал в растворе удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta\varphi = 0. \tag{95,5}$$

Вдали от частицы потенциал должен переходить в потенциал постоянного электрического поля, параллельного оси x,

$$\varphi \to Er\cos\theta. \tag{95,6}$$

Электрическое поле вблизи диэлектрической частицы отличается от однородного поля на бесконечности, с одной стороны, из-за ее диэлектрических свойств, а с другой, — из-за конвективного переноса ионов движущимся раствором. Действительно, движение раствора увлекает ионы так, что вдоль поверхности частицы возникает конвекционный электрический ток

$$\mathbf{j}_s = \varepsilon\mathbf{v},$$

где $\mathbf{j}_s$ — плотность поверхностного тока и $\mathbf{v}$ — вектор тангенциальной скорости на поверхности частицы. Вектор тангенциальной скорости $\mathbf{v}$ изменяется от точки к точке и поэтому его поверхностная

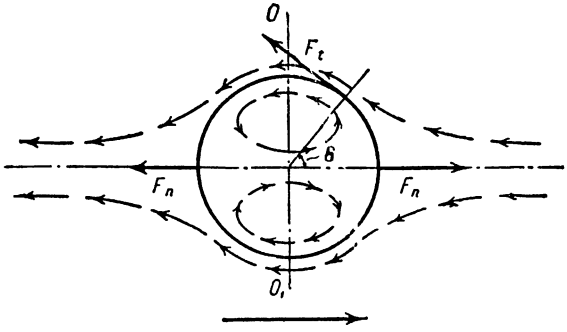


Рис. 74. Движение положительно заряженной частицы в электрическом поле.

дивергенция отлична от нуля: $\operatorname{div}\mathbf{j}_s = \operatorname{div}\varepsilon\mathbf{v}_t \neq 0$. Закон сохранения заряда требует, чтобы выполнялось условие

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \operatorname{div}\varepsilon\mathbf{v}_t, \tag{95,7}$$

где $\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a}$ — нормальная слагающая плотности тока на поверхности частицы. Соотношение (95,7) представляет непосредственное обобщение формулы (69,7) на случай переноса ионов.

Распределение скоростей (рис. 74) и давления в жидкости можно представить в виде (70,28) — (70,30).

Подставляя в закон сохранения заряда (95,7) значение v_t, получаем аналогично выражению (73,10):

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a}=\frac{2\varepsilon v_0\cos\theta}{a}. \tag{95,8}$$

Решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее условиям (95,6) и (95,8), имеет вид

$$\varphi=\left[r+\left(\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon v_0}{\varkappa Ea}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]E\cos\theta. \tag{95,9}$$

Очевидно, при $v_0=0$ выражение (95,9) превращается в обычное распределение потенциала вблизи сферической непроводящей частицы.

Подставляя в общее выражение для компонентов тензора вязких напряжений значения компонентов скорости v_r и v_θ и давления p из (70,28)—(70,30) и вводя полученные выражения для p_{rr} и $p_{r\theta}$ в условие (95,4), находим:

$$\int\int(p_{rr}\cos\theta-p_{r\theta}\sin\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\cdot a^2=-2b_1=0.$$

Таким образом, константа $b_1=0$. Граничные условия (95,1) и (95,3) позволяют определить константы b_2 и b_3. Элементарные вычисления дают:

$$U=\frac{2}{3}v_0=\frac{2}{3}\frac{\varepsilon d\,(E_t)_{r=a}}{\mu}. \tag{95,10}$$

С другой стороны, из уравнения (95,9) находим при $r=a$:

$$E_t=\left(\frac{3}{2}-\frac{v_0\varepsilon}{\varkappa Ea}\right)E. \tag{95,11}$$

Подставляя это значение E_t в (95,10), находим для скорости скольжения у поверхности

$$v_0=\frac{3}{2}\frac{\varepsilon Ed}{\mu}\cdot\frac{1}{1+\frac{\varepsilon^2 d}{\varkappa\mu a}}. \tag{95,12}$$

Поэтому скорость электрофоретического движения может быть окончательно написана в виде

$$U=\frac{\varepsilon Ed}{\mu+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\frac{d}{a}}. \tag{95,13}$$

Формула (95,13) определяет скорость движения частицы в зависимости от величины приложенного поля E, величины заряда подвижной части двойного слоя ε и его эффективной толщины d, радиуса частицы a и свойств жидкости — вязкости μ и электропроводности $\varkappa$.

Из этой формулы очевидно, что обойтись при описании свойств двойного слоя одной константой $\zeta=\varepsilon d$ невозможно. В зависимости

от величины значения $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa\mu}\frac{d}{a}$ выражение (95,13) может быть написано в виде двух предельных формул:

$$U=\frac{\varepsilon dE}{\mu};\quad \frac{\varepsilon^2}{\varkappa\mu}\cdot\frac{d}{a}\ll 1, \tag{95,14}$$

$$U=\frac{a\varkappa E}{\varepsilon};\quad \frac{\varepsilon^2}{\varkappa\mu}\cdot\frac{d}{a}\gg 1. \tag{95,15}$$

Таким образом, скорость электрофоретического движения при малых ε пропорциональна, а при больших — обратно пропорциональна ε. Скорость, как функция ε, проходит через максимум при

$$\varepsilon=\varepsilon_{\max}=\sqrt{\frac{\varkappa a\mu}{d}}. \tag{95,16}$$

Формула (95,14) была получена впервые М. Смолуховским [3]. Смолуховский же указал на необходимость введения в нее поправки на конвективную электропроводность, имеющую значение в случае, когда электрофорез производится в плохо проводящей среде, но не провел соответствующего расчета.

Нетрудно видеть, что (95,14) получается как частный случай из (95,13), если пренебречь поправкой на конвективную электропроводность.

Действительно, возникновение второго члена в знаменателе этого выражения связано с учетом конвективного переноса ионов вдоль поверхности капли. Будем характеризовать поверхностную электропроводность величиной $\varkappa_s$, определяемой по аналогии с обычной электропроводностью соотношением

$$-\varkappa_s \operatorname{grad}_s\varphi=\mathbf{j}_s=\varepsilon\mathbf{v}_t. \tag{95,17}$$

Учитывая, что градиент потенциала вдоль поверхности равен по абсолютной величине $|\operatorname{grad}_s\varphi|=\frac{1}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}$, а $|\mathbf{v}_t|=v_0\sin\theta$, и используя выражения (95,9) и (95,13), получаем:

$$\frac{1}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}=\frac{3}{2}\frac{\mu E\sin\theta}{\mu+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\cdot\frac{d}{a}}=\frac{3}{2}\frac{\mu}{\varepsilon d}U\sin\theta,$$

откуда

$$\varkappa_s=\frac{|\varepsilon\mathbf{v}_t|}{|\operatorname{grad}_s\varphi|}=\frac{\varepsilon v_0\sin\theta}{\frac{3}{2}U\frac{\mu}{\varepsilon d}\sin\theta}=\frac{\varepsilon^2 d}{\mu}. \tag{95,18}$$

Тогда

$$\frac{\varepsilon^2 d}{\varkappa\mu a}=\frac{\varepsilon^2 d}{\mu a}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}:\varkappa\frac{1}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\cdot a^2$$

представляет по порядку величины отношение поверхностного конвективного тока $j_{\text{пов}}=\varkappa_s\frac{1}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}$ к объемному току $j_{\text{об}}=\frac{\varkappa}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}a^2$ в проводнике с сечением, равным площади частицы. В обычном

случае это отношение мало и в знаменателе (95,13) можно пренебречь членом $\frac{\varepsilon^2 d}{\varkappa a}$. В слабо проводящих растворах конвективный ток преобладает над объемным и формула (95,13) переходит в (95,15). При этом U, как функция ε, проходит через максимум. К сожалению, последний вывод не может быть проверен на имеющемся опытном материале.

На практике явлением электрофореза пользуются для нахождения заряда ε подвижной части двойного слоя или, что то же самое, ζ-потенциала частицы.

Следует заметить, что теорию поверхностной электропроводности развивал ряд авторов, в особенности Бикерман [4] и Германс [5]. Бикерман указал, что наряду с конвективной поверхностной электропроводностью необходимо учитывать и поверхностную омическую электропроводность, связанную с наличием у поверхности частицы избытка адсорбированных ионов. Так, если $\varepsilon = 0$, но на поверхности имеются в равном количестве адсорбированные катионы и анионы, то поверхностная электропроводность будет, очевидно, равна $F(U_к + U_а) \cdot \Gamma$, где Γ — количество адсорбированного вещества в эквивалентах на единицу объема, $U_к$ и $U_а$ — подвижности катиона и аниона в поверхностном слое. Этот эффект в случае движения вблизи твердой стенки должен быть одного порядка с конвективной электропроводностью. Действительно, отношение $\frac{\varepsilon^2 d}{\mu} : F(U_к + U_а) \cdot \Gamma$ по порядку величины равно $\zeta : \frac{e_0}{Dr_0}$, где e_0 и r_0 — заряд и радиус иона, D — диэлектрическая постоянная среды, а $\zeta : \frac{e_0}{Dr_0} \approx 1$. Нельзя, однако, согласиться со способом расчета, применявшимся Бикерманом, который при вычислении суммарной поверхностной электропроводности просто складывал конвективный и омический члены. Неправильность такого допущения делается сразу очевидной, если рассмотреть случай поверхностного слоя, содержащего ионы только одного знака, например катионы. Количество электричества, переносимое зарядами в поверхностном слое при напряжении поля, равном единице, по Бикерману (в наших обозначениях), в этом случае должно быть равно $\int_0^\infty \varepsilon_y (U_к + v_y)\, dy$, где ε_y и v_y — соответственно плотность заряда и скорость жидкости на расстоянии y от стенки. Очевидно, однако, что в действительности в том случае, когда расстояния между ионами одного знака в среднем малы по сравнению с расстояниями между ионами и стенкой, жидкая среда вместе с ионами должна двигаться как одно целое и перенос электричества равен $\int_0^\infty \varepsilon_y v_y\, dy$ или при линейном распределении потенциала $\frac{\varepsilon^2 d}{\mu}$.

При обратном соотношении, т. е. в том случае, когда расстояния между ионами велики по сравнению с расстояниями от стенки, переносимое количество электричества должно равняться $\int_0^\infty \varepsilon_y U_{\kappa y}\, dy$, где величина $U_{\kappa y}$ — подвижность катиона — несколько видоизменена близостью стенки. В общем случае поверхностная электропроводность должна лежать между этими величинами, а не равняться их сумме, как предполагает Бикерман. В уравнениях, приведенных в настоящей работе, учитывается только конвективный член, так как указанные уравнения нам необходимы для сравнения с уравнениями электрокапиллярных движений. В последнем же случае, как будет показано в дальнейшем, величина конвективной электропроводности по порядку величины превышает величину омической.

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

В предыдущих рассуждениях мы ограничивались рассмотрением электрофоретического движения твердых, сферических, непроводящих частиц, размеры которых велики по сравнению с эффективной толщиной двойного слоя.

На практике приходится иметь дело с электрофорезом частиц, не удовлетворяющих всем перечисленным предположениям. Электрофорез металлических частиц будет особо разобран в следующем параграфе.

Строго сферическая форма вряд ли может иметь место у реальных коллоидных частиц. Поэтому в формуле (95,13) следовало бы ввести дополнительный числовой множитель порядка единицы, учитывающий отличие формы частицы от сферической. Фактическое вычисление этого множителя для сложной геометрической формы, которой обладает реальная частица, не представляется возможным. Это обстоятельство следует иметь в виду при оценке работ, в которых определяется скорость электрофоретического движения весьма малых частиц ($a \ll d$). Расчеты [6] показали, что при $a \ll d$ скорость движения меньше, чем в формуле (95,14), на множитель, предельное значение которого равно $^2/_3$. При этом оказывается, что вычисление электрофоретической скорости малых частиц требует преодоления ряда серьезных математических трудностей и приводит в окончательном ответе к рядам, имеющим не очень хорошо определенную сходимость [7].

Учитывая, что все изменения в формуле для электрофоретической скорости касаются числового коэффициента, который во всех случаях не является строго определенным, мы сочли возможным эти расчеты не приводить.

§ 96. Электрофорез идеально поляризующихся металлических частиц. Расчет сил для случая диффузного двойного слоя

Выше мы рассмотрели электрофорез непроводящих частиц. Перейдем теперь к электрофорезу металлических частиц. Прежде всего, найдем силы, действующие на сферическую металлическую частицу в растворе электролита при наличии электрического поля. Предположим сначала, что частица — идеально поляризующаяся, т. е. что на границе раствор — металл существуют такие разности потенциалов, при которых не может происходить ни разряда ионов раствора, ни образования новых ионов [8]. При этих условиях нормальная составляющая тока у поверхности частицы, а следовательно, и нормальная составляющая поля в растворе вне пределов двойного слоя обращаются в нуль. Иначе говоря, распределение силовых линий поля вне пределов двойного слоя то же, что и при непроводящих частицах.

Найдем величину силы $(F_t)_y$, действующей на расстоянии y от границы металл — раствор, для диффузного двойного слоя. Ограничимся при этом случаем плоской поверхности раздела $y=0$ (т. е. достаточно большой частицей, когда ее кривизной можно пренебречь), так как переход от плоской частицы к сферической не внесет ничего нового. При плоской поверхности раздела напряжение поля в электролите вне пределов двойного слоя можно считать постоянным. Обозначим, как и раньше, поле, направленное параллельно поверхности металла на некотором расстоянии, большом по сравнению с толщиной двойного слоя, через E_t. Выберем положительное направление оси y перпендикулярно к поверхности металла в сторону раствора и будем считать $\varphi=0$ при $x=0$ и достаточно большом y. Тогда вне пределов двойного слоя $\varphi=-Ex$.

При наличии внешнего электрического поля равновесие в двойном слое будет нарушено и в нем будет протекать электрический ток. Однако на поверхности идеально поляризуемой частицы нормальная слагающая тока обращается в нуль. Уравнение непрерывности для тока гласит:

$$\frac{\partial j_x}{\partial x}+\frac{\partial j_y}{\partial y}=0 \qquad (96,1)$$

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

$$\frac{\partial j_y}{\partial y}=0, \quad \text{или} \quad j_y=\text{const}=0.$$

Поэтому для достаточно большой частицы, когда ее кривизной можно пренебречь, следует считать равновесие ненарушенным и дифференциальное уравнение диффузного двойного слоя (для случая одновалентного электролита) будет иметь вид

$$\frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = -(Fc_0)\left\{e^{-\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}}\right\}, \qquad (96,2)$$

где c_0 — концентрация раствора.

Как и в уравнении (96,1), мы опустили здесь производные в тангенциальном к поверхности направлении вследствие их малости. Электрическая сила, действующая параллельно поверхности металла на элемент объема диффузного двойного слоя, лежащий в пределах y и $y+dy$, основание которого равно 1 $см^2$, равна $\rho(y)(E_t)_y dy$, где $(E_t)_y$ — касательное напряжение поля и $\rho(y)$ — плотность заряда на расстоянии y от границы раздела

$$(E_t)_y \rho(y)\, dy = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\, dy.$$

Кроме того, в поляризованном диффузном двойном слое имеется еще градиент осмотического давления (так как концентрация ионов меняется от точки к точке), который дает пондеромоторную силу, равную $-\frac{dp(y)}{\partial x}dy$, где $p(y)$ — осмотическое давление на расстоянии y от поверхности раздела. Таким образом, общая величина пондеромоторной силы $(F_t)_y dy$

$$(F_t)_y\, dy = \left\{\frac{D}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} - \frac{\partial p(y)}{\partial x}\right\} dy. \qquad (96,3)$$

Обозначим через $(c_к)_y$ и $(c_а)_y$ концентрации катионов и анионов на расстоянии y от поверхности раздела. Тогда

$$p(y) = \{(c_к)_y + (c_а)_y\}\, RT = c_0 RT\left\{e^{-\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} + e^{\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}}\right\}.$$

Интегрируя уравнение (96,2) в пределах от y до ∞, получаем:

$$\frac{D}{8\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 = c_0 RT\left\{e^{-\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} + e^{\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} - 2\right\} = p(y) - p_\infty. \qquad (96,4)$$

Из уравнений (96,2) — (96,4) получаем:

$$(F_t)_y = -c_0 F\left\{e^{-\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}}\right\}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) +$$
$$+ c_0 F\left\{e^{-\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}} - e^{\frac{(\varphi+E_t x)F}{RT}}\right\}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} + E_t\right) - E_t\rho(y). \qquad (96,5)$$

Таким образом, при учете градиента осмотического давления получается не только такое же суммарное выражение для пондеро-

моторной силы в двойном слое металлической частицы, что и в случае изолирующей частицы, но и такая же зависимость от расстояния, определяемая величиной $\rho(y)$ [1]). Различие между обоими случаями сводится к тому, что сила, действующая на внутреннюю обкладку двойного слоя на поверхности металла, равна нулю или, правильнее, что точка приложения ее смещена на расстояние порядка радиуса частицы. Возможность использования уравнения (96,5) для определения пондеромоторной силы в двойном слое любой структуры при наличии специфических адсорбционных сил еще не выяснена и для самого общего случая приходится ограничиться изложенным выше способом рассмотрения, основанным на термодинамическом уравнении Липмана — Гельмгольца. Члены $\frac{D}{4\pi}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}dy$ и $\frac{dp(y)}{dx}dy$ в уравнении (96,3) сравнимы по своей величине.

Действительно,

$$\int_0^\infty \frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}dy=\frac{D}{4\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)\Bigg|_0^\infty-\frac{D}{8\pi}\int_0^\infty\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2dy=-\int_0^\infty\frac{dp(y)}{dx}dy$$

и, согласно уравнениям (96,2) и (96,4),

$$\int_0^\infty\frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}dy=-\int_0^\infty\frac{dp(y)}{dx}dy=-\frac{1}{2}E_t\varepsilon,$$

---

[1]) В неполяризованном диффузном двойном слое избыточное боковое давление в элементе поверхностного слоя толщиной dy, интеграл которого по всему поверхностному слою дает величину понижения поверхностного натяжения, равно сумме избыточного осмотического давления ионов двойного слоя $p(y)-p_\infty$ и максвелловского давления $\frac{D}{8\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2dy$. Оба члена этой суммы равны между собой. Однако, если бы мы попробовали найти силу $(E_t)_y\,dy$ из соотношения

$$(F_t)_y\,dy=-\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{D}{8\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+(p(y)-p_\infty)\right\}dy, \qquad (I)$$

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

$$\left(\frac{\partial T_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial T_{xy}}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left\{-\frac{D}{8\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2\right\}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{D}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)=\frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \qquad (II)$$

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

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

$$\frac{D}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}:-\frac{\partial p(y)}{\partial x}=-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right):\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}+E_t\right). \qquad (96,6)$$

На сравнительно больших расстояниях от частицы величина эта равна бесконечности, и следовательно, пондеромоторная сила целиком зависит от своей электрической составляющей; напротив, на достаточно малых расстояниях это отношение обращается в нуль, т. е. весь пондеромоторный эффект зависит от осмотической составляющей.

§ 97. Электрофорез идеально поляризующихся металлических частиц. Расчет сил для случая гельмгольцевского двойного слоя

Предположим теперь, что двойной слой имеет гельмгольцевское строение, т. е. что центры тяжести ионов, образующих внешнюю обкладку двойного слоя, лежат на поверхности сферы радиуса $a+d$, концентрической с поверхностью частицы. Обычно принимается, что внешняя обкладка гельмгольцевского двойного слоя неразрывно связана с поверхностью металла. Однако можно было бы предполагать, что на поверхности металла имеется слой адсорбированных молекул, выполняющих роль прокладки в двойном слое и поддерживающих постоянным расстояние между поверхностью металла и ионами внешней обкладки, так что последние сохраняют свою подвижность. Независимо от реальности такого допущения, мы используем здесь простейшую модель гельмгольцевского слоя для выяснения электрокинетического поведения металлических частиц, так как она позволяет лучше всего иллюстрировать имеющиеся здесь соотношения.

Распределение силовых линий для положительно заряженной частицы при наших допущениях может быть иллюстрировано рис. 75. Направление оси x выбрано параллельно силовым линиям на большом расстоянии от частицы. Обозначим через E — напряжение поля на большом расстоянии от частицы, через r — радиус-вектор, измеряемый от центра сферы, и через θ — угол между радиусом-вектором и осью x ($0\leqslant\theta\leqslant\pi$). В качестве нулевого значения потенциала в растворе примем его значение при $r=a+d$, $\theta=\frac{\pi}{2}$. Тогда

при $r\geqslant a+d$

$$\varphi=-E\left\{r+\frac{1}{2}\cdot\frac{(a+d)^3}{r^2}\right\}\cos\theta, \qquad (97,1)$$

при $r=a+d$

$$\varphi=-\frac{3}{2}E(a+d)\cos\theta. \qquad (97,2)$$

внутри и на поверхности металла, т. е. при $r \leqslant a$,

$$\varphi = \varphi_0 \qquad (\varphi_0 \text{ — постоянная}). \tag{97,3}$$

Решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее граничным условиям (97,2) и (97,3), имеет вид

$$\varphi = \varphi_0\left(\frac{a+d}{r} - 1\right)\frac{a}{d} - \frac{3}{2}\,\frac{E\cos\theta}{1-\left(\frac{a}{a+d}\right)^3}\left(r - \frac{a^3}{r^2}\right). \tag{97,4}$$

При помощи соотношений (97,1) — (97,4) могут быть найдены величины, характеризующие двойной слой, в том числе и действующие на него силы.

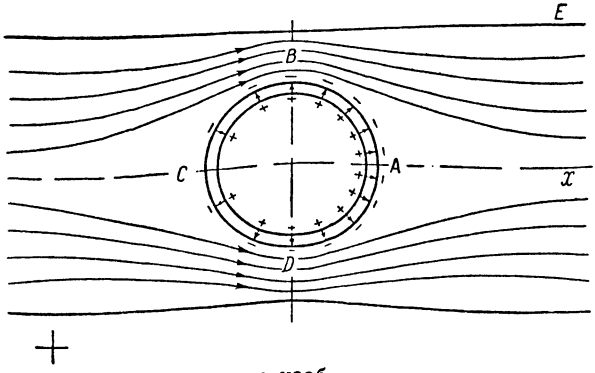


Рис. 75. Схематическое изображение двойного слоя идеально поляризуемой металлической частицы, помещенной во внешнее электрическое поле.

Стрелки показывают направление силовых линий поля.

Введем следующие обозначения: $\Delta\varphi$ — скачок потенциала между металлом и раствором в двойном слое, ε — заряд единицы поверхности внутренней обкладки двойного слоя, ε' — заряд единицы поверхности внешней обкладки, E_t — напряженность поля, касательная к поверхности двойного слоя, считая E_t положительным, если оно образует острый угол с осью x, E_{n_1} — напряженность поля, нормальная к поверхности у границы двойного слоя и направленная внутрь, E_{n_2} — нормальное поле, направленное наружу двойного слоя. Для расчета сил выберем часть двойного слоя, состоящую из элемента поверхности внутренней обкладки dS и находящегося в том же телесном угле элемента поверхности внешней обкладки $\frac{(a+d)^2}{a^2}\,dS$. Силу, действующую на этот элемент поверхности касательно к нему, обозначим через $F_t\,dS$, а силу, действующую нормально, через $F_n dS$. Отсчитываем положительное направление F_t, так же, как и положительное направление E_t, а положительное направление F_n — от центра сферы (см. рис. 74).

При определении значений перечисленных величин будем считать, что $d \ll a$, и ограничимся во всех окончательных выражениях первым членом разложения в ряд по степеням $\frac{d}{a}$. Для получения этих результатов необходимо, однако, определить промежуточные значения E_n и ε с точностью до величин следующего порядка малости.

Из уравнений (97,1) — (97,4) следует:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 + \frac{3}{2} Ea\cos\theta. \tag{97,5}$$

Зависимость $\Delta\varphi$ от θ отвечает (для случая $\Delta\varphi > 0$) распределению плотности силовых линий в двойном слое (схематически изображенных на рис. 75), которые и выражают собой поляризацию двойного слоя под действием внешнего поля.

Далее,

$$(E_{n_1})_{r=a} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \varphi_0\left(\frac{1}{d}+\frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea\cos\theta\left(\frac{1}{d}+\frac{2}{a}\right), \tag{97,6}$$

$$(E_{n_1})_{r=a+d} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a+d} = -\varphi_0\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{a}\right) - \frac{3}{2} Ea\cos\theta\cdot\frac{1}{d}, \tag{97,7}$$

где значения $\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ определены из уравнения (97,4),

$$(E_{n_2})_{r=a} = (E_{n_2})_{r=a+d} = 0, \tag{97,8}$$

$$(E_t)_{r=a+d} = \frac{1}{a+d}\cdot\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)_{r=a+d} = \frac{3}{2} E\sin\theta, \tag{97,9}$$

$$\varepsilon = \frac{D}{4\pi}\left\{(E_{n_1})_{r=a} + (E_{n_2})_{r=a}\right\} = \frac{D}{4\pi}\left\{\varphi_0\left(\frac{1}{d}+\frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea\cos\theta\left(\frac{1}{d}+\frac{2}{a}\right)\right\}, \tag{97,10}$$

$$\left(\frac{a+d}{a}\right)^2\varepsilon' = \frac{D}{4\pi}\left\{(E_{n_1})_{r=a+d} + (E_{n_2})_{r=a+d}\right\}\left(\frac{a+d}{a}\right)^2 = -\frac{D}{4\pi}\left\{\varphi_0\left(\frac{1}{d}+\frac{1}{a}\right) + \frac{3}{2} Ea\cos\theta\left(\frac{1}{d}+\frac{2}{a}\right)\right\} = -\varepsilon, \tag{97,11}$$

$$(E_t)_{r=a} = 0, \tag{97,12}$$

где D — диэлектрическая постоянная среды в двойном слое.

Из уравнений (97,6), (97,10) и (97,12) легко определить величины F_t и F_n. Оставляя в окончательных выражениях только первые члены разложения в ряд, получаем:

$$F_t = (E_t)_{r=a}\varepsilon + (E_t)_{r=a+d}\varepsilon'\left(\frac{a+d}{a}\right)^2 = -(E_t)_{r=a+d}\varepsilon \tag{97,13}$$

и, следовательно,

$$F_t = -\frac{D}{4\pi d}\left\{\varphi_0 + \frac{3}{2} Ea\cos\theta\right\}\frac{3}{2} E\sin\theta = \frac{1}{a} C\Delta\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = \frac{1}{a}\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\Delta\sigma}{}, \tag{97,14}$$

где $C=\frac{D}{4\pi d}$ — емкость двойного слоя на единицу поверхности при условии $d \ll a$, а $\Delta\sigma=\frac{C(\Delta\varphi)^2}{2}$. Величина $\Delta\sigma$ в случае гельмгольцевского двойного слоя выражает понижение пограничного натяжения, вызванное зарядами поверхности.

Направление силы F_t показано на рис. 74.

Для нормальной слагающей имеем:

$$F_n=-\frac{1}{2}\left\{(E_{n_1})_{r=a}-(E_{n_2})_{r=a}\right\}\varepsilon+\frac{1}{2}\left\{(E_{n_1})_{r=a+d}-\right.$$
$$\left.-(E_{n_2})_{r=a+d}\right\}\cdot\varepsilon'\left(\frac{a+d}{a}\right)^2=-\frac{C(\Delta\varphi)^2}{a}=-\frac{2\Delta\sigma}{a}. \quad (97,15)$$

Из формулы (97,15) видно, что абсолютная величина F_n больше в правой части шара, чем в левой. Направления и относительные значения силы F_n для $\theta=0$ и $\theta=\pi$ показаны на рис. 74.

Из уравнений (97,14) и (97,15) найдем результирующие силы, действующие на частицу в целом. Сила F_t имеет слагающую, параллельную оси x, равную $F_t\sin\theta$, и, следовательно, касательная сила, действующая на часть двойного слоя, лежащую в пределах углов θ и $\theta+d\theta$, равна

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

Интегрируя полученное выражение по всей поверхности, получаем:

$$-\int_0^{\pi}3\pi a^2EC\sin^3\theta\left(\varphi_0+\frac{3}{2}Ea\cos\theta\right)d\theta=\frac{4}{3}\pi a^2\cdot C\varphi_0E=$$
$$=-4\pi a^2\varepsilon_0E=-eE, \quad (97,16)$$

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

Слагающая силы F_n, параллельная оси x, равна $F_n\cos\theta$. Интегрируя по всей поверхности частицы, получаем для нормальной силы

$$-\int_0^{\pi}2\pi a^2F_n\cos\theta\sin\theta\,d\theta=4\pi a\int_0^{\pi}\Delta\sigma\sin\theta\cos\theta\,d\theta=$$
$$=4\pi a^2C\varphi_0E=eE. \quad (97,17)$$

Таким образом, сумма касательных и нормальных сил, действующих на весь двойной слой, равна нулю, чего и следовало ожидать. Однако если рассматривать не поверхность частицы в целом, а лишь

часть ее, например шаровой сегмент, заключенный в пределах углов θ и $\pi-\theta$, то выводы получаются иными. Сумма сил, действующих параллельно оси x, очевидно, равна

$$2\pi a^2 \int_{\theta}^{\pi-\theta} (F_t \sin^2\theta - F_n \sin\theta\cos\theta)\,d\theta =$$

$$= 2\pi a \int_{\theta}^{\pi-\theta} \left(\sin^2\theta \cdot \frac{\partial \Delta\sigma}{\partial\theta} + 2\Delta\sigma \sin\theta\cos\theta\right) d\theta =$$

$$= 2\pi a\,\Delta\sigma \sin^2\theta \Big|_{\pi}^{\pi-\theta} = \frac{3}{2} eE \cos\theta \sin^2\theta. \quad (97,18)$$

Полученное выражение обращается в нуль при $\theta = 0$, как это и следует из сказанного выше, и проходит через максимум, равный $\frac{eE}{\sqrt{3}}$ при $\cos^2\theta = \frac{1}{3}$. Так как на часть поверхности частицы, состоящую из двух шаровых слоев, определяемых пределами изменения углов от 0 до θ для одного слоя и от $\pi-\theta$ до θ для другого, действует сила, равная по величине и обратная по знаку найденному значению, то под действием этих сил в твердой металлической частице должны возникнуть так называемые максвелловы натяжения, которых нет в случае изолирующей частицы. В случае жидкой металлической частицы (см. ниже) эти же силы, точки приложения которых разделены расстояниями порядка радиуса частицы, должны привести к возникновению движений, более интенсивных, чем обычные электрокинетические движения. Приведенный здесь вывод, непосредственно основанный на рассмотрении электрических сил, действующих на заряды при простейшей модели двойного слоя, несколько громоздок и, кроме того, связан с модельными представлениями о структуре двойного слоя. Тем не менее, он ясно вскрывает механизм сил, действующих на металлическую частицу.

Рассмотрим еще силы, действующие на часть поверхности частицы, лежащую в пределах углов θ и $\theta + d\theta$. Результирующая всех поверхностных натяжений, действующих на этот элемент поверхности, очевидно, направлена по оси x и равна

$$-\frac{\partial}{\partial\theta}(2\pi a\sigma \sin^2\theta)\,d\theta = -2\pi a \sin^2\theta \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} d\theta -$$

$$- 2\pi a^2 \sin\theta\cos\theta \frac{2\sigma}{a} d\theta = (F_t \sin\theta - F_n \cos\theta)\,dS. \quad (97,19)$$

Первое слагаемое в выражении (97,19) дает величину проекции на ось x тангенциальных сил, второе — проекцию нормальных сил. При интегрировании по всей поверхности шара величина $F_t \sin\theta$ все время сохраняет постоянный знак; знаки величины $F_n \cos\theta$ для обеих половин шара, разделяемых плоскостью O_1O (рис. 74), противопо-

ложны, но так как значения пограничного натяжения (при $\varepsilon > 0$) в левой части сферы выше, чем в правой, то результирующая всех нормальных сил — положительная величина, как раз компенсирующая результирующую всех касательных сил, так как согласно уравнению (97,19)

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

При отсутствии поля, т. е. $\sigma = \text{const}$, каждый из этих интегралов обращается в нуль и все силы сводятся к всестороннему сжатию $2\sigma_0/a$. Таким образом, детальное рассмотрение сил, действующих на поверхность идеально поляризующейся частицы, показывает, что, несмотря на ее металлическую природу, на каждом участке ее поверхности возникают силы, приводящие в движение раствор (считаем частицу неподвижной). Величина их не отличается от сил, действующих на поверхность непроводящей частицы. Поэтому идеально поляризующаяся металлическая частица должна совершать такое же электрофоретическое движение, как и диэлектрическая. Скорость его определяется формулой (95,13), общей для непроводящей и проводящей идеально поляризующихся частиц. Здесь следует указать, что этот вывод находится в полном согласии с данными, полученными Н. А. Балашовой и А. Н. Фрумкиным [9] при изучении электрофореза металлических золей, заведомо не покрытых окисными пленками (например, платиновыми золями), и др.

Вопрос об электрофорезе металлических частиц теоретически рассматривался Генри [6], который пришел к ошибочному выводу, что это явление должно у таких частиц отсутствовать. Указанное ошибочное заключение явилось следствием того, что этот автор не учитывал свойств поляризуемости металлических частиц в растворах.

§ 98. Электрокапиллярные движения ртутных капель в электрическом поле

Движения капель ртути под действием электрического тока были впервые детально описаны Христиансеном [10], который установил, что при прохождении электрического тока через каплю ртути, находящуюся в растворе электролита, происходят изменения разности потенциалов на границе ртуть — раствор, приводящие к изменению пограничного слоя. Если ртуть в растворе была первоначально заряжена положительно, то поверхностное натяжение повышается при вхождении тока в каплю (отрицательный полюс капли) и понижается у места его выхода (положительный полюс). Эти изменения натяжения вызывают движения ртути вдоль поверхности от положительного полюса к отрицательному; внутри капли происходит движение ртути в обратном направлении. Движение поверхности увлекает прилегающие слои раствора, в результате чего возникает

реактивное движение капли в целом по направлению линий тока. Это движение, которое Христиансен называл электрокапиллярным, можно наблюдать, например, по отклонению капель ртути, падающих в электрическом поле, от вертикали. Скорость движения весьма велика и значительно превышает скорость обычного электрокинетического движения. При разбавлении раствора скорость капли в поле, рассчитанная на одинаковый градиент потенциала, падает. Кроме движения капли в целом, Христиансен описал и изменение ее формы. У положительного полюса кривизна капли уменьшается, а у отрицательного — увеличивается, так что капля движется тупым концом вперед.

Из теории электрокапиллярности следует, что капля в поле должна оставаться неподвижной, если ее первоначальный потенциал соответствует максимуму электрокапиллярной кривой, т. е. точке нулевого заряда. Этот вывод был подтвержден Фрумкиным [11] для падающих капель, Бодфорсом [12] и Краксфордом [13] для капель, покоящихся на поверхности стекла.

Движение капель ртути в электрическом поле было теоретически рассмотрено Краксфордом, Гэтли и Мак Кэй [14], которые пришли к выводу, что электрофоретическая сила, действующая на каплю, равна произведению напряжения поля на заряд внутренней обкладки двойного слоя, измеренный обычными электрокапиллярными методами. Очевидно, однако, что сумма электрических сил, действующих на систему, общий заряд которой равен нулю, не может быть отлична от нуля, так что вывод в таком виде неправилен. Эти авторы рассматривают движения капель ртути для малых градиентов потенциала как частный и притом наиболее простой случай обычного электрофореза.

Наряду с наблюдениями над движением сравнительно больших капель в литературе имеются данные и по электрокинетическим движениям частиц ртути коллоидных размеров 10^{-4} *см* в золях ртути в присутствии малых концентраций электролита. Наблюдавшиеся при этом скорости по порядку величины не отличались от обычных скоростей электрокинетического движения.

Н. А. Бах [15] исследовал разности потенциалов, возникающие при падении дождя из капель ртути в столбе из электролита, т. е. эффект, аналогичный токам, вызываемым падением твердых частиц в жидкостях, теория которых была дана Смолуховским [3]. Однако разности потенциалов, возникающие при падении капель ртути в нормальном KNO_3, примерно в 10^5 раз превышали те, которые могли бы возникнуть в случае твердых частиц; в 10^{-5} н. KNO$_3$ это отношение равно примерно 10. Таким образом, наблюденные разности потенциалов, особенно в хорошо проводящих растворах, не могут быть истолкованы как обычные электрокинетические эффекты. Явление это объяснялось как явление, обратное эффекту Христиан-

сена. При падении капель в растворе поверхность ртути вместе с находящимися на ней зарядами двойного слоя сносится к заднему концу капли, вследствие чего плотность заряда в двойном слое у переднего конца капли убывает, а у заднего — возрастает. При этом в электролите возникают разности потенциалов между концами капли, что приводит к возникновению тока.

Интерес к электрокапиллярным движениям существенно возрос в связи с проблемой максимумов на кривых зависимости тока от напряжения для ртутного электрода (см. главу X).

В работе А. Н. Фрумкина и Б. Н. Брунса [16] показано, что высокие значения силы тока, наблюдаемые в этих максимумах, связаны с размешиванием раствора, вызванным электрокапиллярными движениями поверхности ртути. Электрокапиллярные движения, обусловливающие появление максимумов, были позже детально исследованы как для случая ртутного электрода, с неизменной величиной поверхности [17], так и для капельного ртутного электрода. Последний случай детально изучался также в работах Антвейлера и Штакельберга [18]. Антвейлер рассматривает движения поверхности ртути как электрокинетические, скорость которых достигает значительной величины вследствие отсутствия больших сил трения, имеющихся у поверхности твердого тела, а также в силу подвижности зарядов внутренней обкладки двойного слоя, вызванной высокой электропроводностью ртути. При этом в отличие от случая электрокинетического движения у поверхности твердого тела двойной слой у поверхности ртути движется как одно целое. Антвейлер считает существенным для возникновения движения прохождение тока через границу раствор — металл. Это особенно подчеркивается Штакельбергом [19]. Согласно точке зрения последнего, возникновение движений, описанных Христиансеном, связано с присутствием в растворе растворенного кислорода. При полном удалении последнего в случае идеально поляризуемой капли движения должны прекратиться.

Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов [20] обратили внимание на движения, возникающие в растворе вблизи поверхности капающей ртути, вызванные самим процессом вытекания капель. Они нашли, что эти движения особенно хорошо заметны при сравнительно высоких концентрациях растворенного электролита (выше 0,1 н.). Все эти работы не внесли полной ясности в вопрос о природе движения ртутных капель. В большинстве работ электрокапиллярное движение ртутных капель рассматривалось вне связи с электрокинетическими явлениями у твердых частиц. Напротив, в работе Краксфорда и др. оба явления полностью отождествлялись между собой, несмотря на огромное различие в наблюдающихся скоростях движения.

А. Н. Фрумкиным и автором настоящей книги была разработана теория электрокапиллярных движений ртутных капель и установлено взаимоотношение между этим явлением и электрокинетическим движением твердых частиц.

В § 96 мы рассмотрели систему сил, действующих на поверхность металлической частицы, помещенной в раствор электролита, когда последний находится во внешнем электрическом поле. Ртутная капля представляет частный случай металлической частицы. Различие между каплей и твердой частицей состоит только в том, что действие поверхностных сил на поверхность капли компенсируется вязкими, а не упругими напряжениями.

§ 99. Движение жидких металлических капель в электрическом поле

Рассмотрим движение жидкой металлической частицы в растворе под действием приложенного электрического поля. По сравнению с электропроводностью раствора электропроводность металлической частицы можно считать бесконечно большой [21].

Будем предполагать, что радиус частицы велик по сравнению с эффективной толщиной двойного слоя. Кроме того, сделаем сперва допущение об идеальной поляризуемости частицы. Последнее означает, что в данном растворе и при данном потенциале на поверхности частицы не может происходить разряд или образование ионов, так что ток через нее проходить не может.

Потенциал электрического поля φ в растворе определяется уравнением Пуассона

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

где ρ — объемная плотность заряда, а D — диэлектрическая постоянная среды.

Вдали от частицы потенциал φ совпадает с потенциалом приложенного внешнего поля $\mathbf{E}$; 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

$$\varphi \to Er\cos\theta. \tag{99,1}$$

На поверхности частицы, при $r = a$,

$$\varphi = 0. \tag{99,2}$$

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 будем считать $a \gg d$.

Предположим, далее, что градиент электрического поля у поверхности металла вне пределов двойного слоя мал по сравнению с градиентом потенциала в двойном слое по нормали к поверхности и что радиус частицы достаточно велик, так что поверхностное натяжение не зависит от радиуса частицы. В этих предположениях состояние поверхностного слоя и, следовательно, поверхностное натяжение σ на границе металл — раствор в каждой точке поверхности металла однозначно определяется разностью потенциалов между металлом и раствором $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_p$, где φ_p — значение потенциала в растворе у поверхности металла, но вне пределов двойного слоя, или, поскольку $\varphi_0 = \text{const}$, величиной φ_p, и не зависит от разности потенциалов в соседних точках. Если бы $\Delta\varphi$ было постоянно, то и σ имело бы постоянное значение и на поверхности металла не возникало бы тангенциальных сил. В случае поляризованной частицы $\Delta\varphi$ меняется от точки к точке и вместе с $\Delta\varphi$ меняется и величина σ. Тангенциальная сила равна $F_t = \operatorname{grad}\sigma$, и так как σ зависит только от θ и мы условимся считать F_t положительным, если тангенциальная сила направлена в сторону уменьшающихся значений θ, то

$$F_t\,dS = -\frac{1}{a}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\,dS. \tag{99,3}$$

Как известно, поверхностное натяжение связано со скачком потенциала на границе ртуть — раствор $\Delta\varphi$ и поверхностным зарядом ε соотношением Липмана — Гельмгольца

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\varphi} = -\varepsilon, \tag{99,4}$$

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

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

где $\sigma_{\pi/2}$ — поверхностное натяжение на экваторе капли.

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

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} - \varepsilon\int\limits_{\pi/2}^{\theta}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta = \sigma_{\pi/2} - \varepsilon\Delta\varphi. \tag{99,5}$$

Наличие переменного поверхностного натяжения приведет к появлению нормального $p_{rr} = F_n$ и касательного $p_{r\theta} = -F_t$ напряжений, действующих на границу раздела металл — раствор,

$$F_n = \frac{2\sigma}{a} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} - \frac{2\varepsilon\,\Delta\varphi}{a}, \tag{99,6}$$

$$F_t = \operatorname{grad}\sigma = -\varepsilon \operatorname{grad}_\theta \Delta\varphi = -\frac{\varepsilon}{a}\frac{\partial\,\Delta\varphi}{\partial\theta}. \tag{99,7}$$

Соотношение (99,6) отличается от формулы (97,15) только тем, что содержит постоянный член $\frac{2\sigma_{\pi/2}}{a}$. Он отсутствует в выражении (97,15) потому, что последнее представляет часть силы неэлектрического происхождения.

Вывод выражений для сил, действующих на поверхность, основанный на применении термодинамической формулы Липмана — Гельмгольца, является более общим по сравнению с приведенными в § 96 и 97. Он совершенно не связан с какими-либо модельными представлениями относительно свойств двойного слоя. Вместе с тем, недостатком его является то, что при этом выводе можно получить только суммарные выражения для сил, но не их пространственное распределение.

Поскольку к жидкой границе приложены отличные от нуля напряжения, жидкость не может оставаться в покое и придет в движение. Скорость этого движения будет такова, что вязкие напряжения компенсируют напряжения, действующие на границу раздела.

Для определения этого движения, как видно из формул (99,6) и (99,7), 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

$$\Delta\varphi = 0 \tag{99,8}$$

с соответствующими граничными условиями.

Это 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 (99,1). 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 $\mathbf{v}$, то движение жидкости, каса-

тельное 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 $\left(\varepsilon = \int\limits_0^\infty \rho(r)\,dr\right)$. 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 от точки к точке вдоль поверхности частицы. Поэтому поверхностная дивергенция конвективного тока будет отлична от нуля: $\operatorname{div}_s(\varepsilon \mathbf{v}_t) \neq 0$.

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 последней они не могут).

Закон сохранения заряда требует, чтобы на границе двойного слоя и электронейтрального раствора было выполнено условие (95,7)

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \operatorname{div}_s(\varepsilon \mathbf{v}_t), \tag{99,9}$$

которое и является нужным граничным условием.

Из граничного условия (99,9) видно, что для решения электрической задачи нужно предварительно решить задачу гидродинамическую, иначе говоря, обе эти 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 такое 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 движения капли и ν — кинематическая вязкость раствора.

В дальнейшем удобно пользоваться системой координат, связанной с каплей. В этой системе капля покоится, а жидкость движется относительно капли со скоростью, равной по величине, но обратной по направлению относительно фактического движения самой капли. Учитывая симметрию задачи, будем пользоваться уравнениями Навье — Стокса и непрерывности в сферических координатах (70,5) — (70,7).

Граничные условия для v_r и v_θ на бесконечности имеют вид

$$\left.\begin{aligned} v_r &= U\cos\theta, \\ v_\theta &= -U\sin\theta, \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r\to\infty, \tag{99,10}$$

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

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

На поверхности капли нормальные компоненты скоростей внешней и внутренней жидкостей должны обращаться в нуль, т. е.

$$\left.\begin{aligned} v_r &= 0, \\ v'_r &= 0, \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r=a, \tag{99,11}$$

а касательная слагающая скорости обеих жидкостей должна оставаться непрерывной

$$v_\theta = v'_\theta \qquad \text{при } r=a. \tag{99,12}$$

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

$$p^{(0)}_{rr} + p^{(\sigma)}_{rr} = p'_{rr}, \tag{99,13}$$

$$p^{(0)}_{r\theta} + p^{(\sigma)}_{r\theta} = p'_{r\theta}, \qquad \text{при } r=a. \tag{99,14}$$

Для решения совокупности гидродинамических и электродинамических уравнений с указанными граничными условиями заметим, что вдали от частицы электрическое поле и скорость течения жидкости должны быть параллельны оси x, т. е. должны быть выполнены условия (99,1) и (99,10).

Предположим, что и вблизи капли потенциал поля будет зависеть от внешнего поля и угла аналогичным образом, т. е. положим

$$\varphi = \alpha E r\cos\theta, \tag{99,15}$$

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

Предположим также, что капля при движении не теряет своей сферической симметрии, так что выражения для радиального и тангенциального компонентов скорости и давления, удовлетворяющие уравнениям гидродинамики и условию (99,10) на бесконечности, могут быть написаны в виде первых гармоник в разложении по шаровым функциям, т. е. в виде формул (70,28)—(70,33). В этих выражениях содержатся пять неизвестных постоянных: a_1, a_2, b_1, b_2 и b_3, подлежащих определению из граничных условий. В последние вхо-

дит значение $\Delta\varphi$, определяемое из решения электрической части задачи.

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.

Решение следует проводить так же, как это было сделано в сходном случае движения капли в присутствии поверхностноактивного вещества.

Для этого напишем прежде всего, выражение для тангенциального компонента скорости на поверхности капли

$$(v_\theta)_{r=a} = v_0 \sin\theta, \tag{99,16}$$

где v_0 — новая неизвестная постоянная, подлежащая определению.

Тогда для поверхностной дивергенции скорости, входящей в граничное условие (99,9), имеем аналогично выражению (73.10)

$$\operatorname{div}_s(\varepsilon \mathbf{v}_t) = \frac{\varepsilon}{a\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}(v_\theta \sin\theta)\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon v_0 \cos\theta}{a}.$$

Подставляя это значение $\operatorname{div}_s(\varepsilon \mathbf{v}_t)$ в выражение (99,9), получаем:

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon v_0 \cos\theta}{a}. \tag{99,17}$$

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

Решением уравнения (99,8) для потенциала, удовлетворяющим граничному условию (99,17), служит:

$$\varphi = \left[r + \left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon v_0}{\varkappa E a}\right)\frac{a^3}{r^2}\right] E\cos\theta. \tag{99,18}$$

Таким образом, значение постоянной α в (99,15) оказывается равным $\left(\frac{3}{2} - \frac{\varepsilon v_0}{\varkappa E a}\right)$.

Зная распределение потенциала вне двойного слоя, можно написать для скачка потенциала металл — раствор выражение

$$\Delta\varphi = -\varphi_{\text{мет}} + \varphi_{r=a+d} = +\varphi_{r=a} = \left(\frac{3}{2} - \frac{v_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) Ea\cos\theta \tag{99,19}$$

следовательно, в силу соотношений (99,6) и (99,7)

$$p_{rr} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} - 2\varepsilon\left(\frac{3}{2} - \frac{v_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) E\cos\theta,$$

$$p_{r\theta} = \left(\frac{3}{2} - \frac{v_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right)\varepsilon E\sin\theta.$$

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

Подставляя в граничные условия (99,13) и (99,14) значения p_{rr}, $p_{r\theta}$, p_{rr} и $p_{r\theta}$ из выражений (70,9), находим:

$$\cos\theta\left[-\left(\frac{3b_1\mu}{a^2}+\frac{6\mu b_2}{a^4}\right)+2\varepsilon E\left(\frac{3}{2}-\frac{v_0\varepsilon}{\varkappa Ea}\right)-6\mu' a_1 a\right]=0,$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4}+\varepsilon E\left(\frac{3}{2}-\frac{v_0\varepsilon}{\varkappa Ea}\right)=-\frac{3a_1 a}{10}.$$

Граничные условия (99,11) и (99,12) после подстановки в них значений скоростей из выражений (70,28)—(70,33) приводит к уравнениям

$$\frac{b_1}{\mu a}+\frac{b_2}{a^3}+b_3=0, \qquad a_1a^2+a_2=0,$$

$$v_0=\frac{b_1}{2a^3}+\frac{b_2}{2a}-b_3, \qquad -2a_1a^2-a_2=v_0.$$

Наконец, из условия (99,10) 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 их можно не определять, поскольку все давления определены лишь с точностью до аддитивной постоянной.

Элементарные преобразования приводят к следующим значениям этих постоянных:

$$b_1=0, \qquad \frac{b_2}{a^3}=U,$$

$$a_1a^2=-\frac{3}{2}U, \qquad a_2=\frac{3}{2}U,$$

$$v_0=\frac{3}{2}U=\frac{3}{2}\frac{\varepsilon Ea}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}, \tag{99,20}$$

$$U=\frac{\varepsilon Ea}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{99,21}$$

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

$$v_r=U\left(\frac{a^3}{r^3}-1\right)\cos\theta, \tag{99,22}$$

$$v_\theta=U\left(\frac{a^3}{2r^3}+1\right)\sin\theta, \tag{99,23}$$

$$v_r'=\frac{3}{2}U\left(1-\frac{r^2}{a^2}\right)\cos\theta, \tag{99,24}$$

$$v_\theta'=\frac{3}{2}U\left(\frac{2r^2}{a^2}-1\right)\sin\theta. \tag{99,25}$$

Распределение потенциала дается соотношением

$$\varphi = E\left[r + \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2}\frac{\varepsilon U}{\varkappa E a}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]\cos\theta. \qquad (99{,}26)$$

Скорость движения частицы в электрическом поле, очевидно, определяется формулой (99,21).

При $\frac{2\mu + 3\mu'}{\varepsilon^2/\varkappa} \gg 1$, т. е. при больших значениях вязкости и электропроводности и малом поверхностном заряде, скорость капли равна

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu'}. \qquad (99{,}27)$$

При выполнении обратного неравенства $\frac{2\mu + 3\mu'}{\varepsilon^2/\varkappa} \ll 1$, т. е. при малых значениях вязкости и электропроводности и большом заряде, скорость движения капли равна

$$U = \frac{\varkappa E a}{\varepsilon}. \qquad (99{,}28)$$

Оба предельных значения U имеют простой физический смысл. Первое из них соответствует тому, что конвективный электрический ток ионов вокруг капли, который приводит к выравниванию потенциала в растворе вблизи поверхности капли, так мал, что им можно пренебречь. Тогда падение потенциала в растворе вблизи капли можно считать не выравнивающимся проводимостью раствора. Силы, действующие на поверхность капли, могут уравновешиваться только вязкими напряжениями в движущейся жидкости. Скорость U, даваемая формулой (99,27), представляет скорость движения капли, отвечающую этому балансу сил. В частности, в том случае, когда вязкость внутренней жидкости μ' весьма велика, скорость капли будет крайне мала.

При переходе к твердой частице, т. е. при стремлении μ' к бесконечности, когда внутреннее движение становится невозможным, скорость движения капли обратится в нуль. Система поверхностных сил будет при этом компенсироваться системой натяжений в твердой частице. При этом, разумеется, частица может еще совершать обычное электрофоретическое движение.

Во втором случае, при большой электропроводности среды, конвективный ток вдоль поверхности капли столь велик, что полностью снимает падение потенциала вдоль капли. Потенциал раствора вблизи поверхности капли остается постоянным вдоль капли. Поэтому капля ведет себя, как совершенно неполяризующаяся металлическая частица, через которую течет электрический ток.

Чтобы скачок потенциала на границе капля — раствор оставался все время постоянным, необходимо, чтобы конвективный ток ионов внешней обкладки двойного слоя, переносимых движущейся жидкостью вдоль поверхности капли, был равен этому электрическому току.

Конвективный ток зарядов внутренней обкладки замыкается омическим током, который течет внутра капли ртути. Электропроводность ртути велика по сравнению с электропроводностью раствора, поэтому возникающим падением потенциала можно пренебречь. Это условие выполняется при скорости движения поверхности капли $v_0 = \frac{3}{2} U$, где U определяется формулой (99,28).

Удобно ввести в рассматриваемые выражения величину подвижности частицы Z, которая есть не что иное, как отношение скорости U к напряженности внешнего электрического поля,

$$Z = \frac{U}{E} = \frac{\varepsilon a}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}, \tag{99,29}$$

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

$$z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{99,30}$$

В формулах (99,29) и (99,30) особенно четко выявляется двоякая природа поверхностной плотности заряда. С одной стороны, заряд является источником движения капли, с другой, — наличие этого заряда служит причиной самоторможения и увеличение его ведет к гашению движения.

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

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\varkappa (2\mu + 3\mu')}, \tag{99,31}$$

и равна в максимуме

$$z_{max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varkappa}{2\mu + 3\mu'}}. \tag{99,32}$$

Как следует из формулы (99,26), величина $3Ea$ равна максимальной разности потенциалов между точками, лежащими на поверхности частицы, при отсутствии движения. Обозначим ее через $\Delta\Phi_0$. Уравнение (99,21) может быть записано также следующим образом:

$$U = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon (\Delta\Phi_0)}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \frac{1}{3} z (\Delta\Phi_0). \tag{99,33}$$

Интересно отметить, что выражение (99,21) для скорости металлической капли по форме весьма сходно с соответствующим выражением (95,13) для твердой (металлической или диэлектрической) частицы.

Если отвлечься от разницы в числовых коэффициентах перед величинами μ, то уравнение (99,21) может быть получено и для

мулы (95,13) заменой величины d в коэффициенте при величинах ε и $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$ на a.

Этот результат можно наглядно интерпретировать следующим образом. В случае твердой частицы вязкое движение жидкости, вызываемое полем, должно затухать в пределах двойного слоя, т. е. на расстояниях порядка d. В случае же жидкой металлической частицы оно должно затухать в пределах самой частицы, т. е. на расстояниях порядка ее радиуса a. Поэтому во втором случае возникающие вязкие напряжения меньше, а соответствующая подвижность больше, чем в первом, в отношении $\frac{a}{d}$. При переходе от твердой частицы к жидкой в том же отношении возрастает и конвективная электропроводность поверхности, а следовательно, и торможение движения, вызванное электрическим полем зарядов, переносимых конвективным током на поверхности частицы.

Рассмотрим теперь подвижность ртутных частиц, движущихся в очень вязкой среде. Пусть при этом имеет место первый режим движения, когда выполнены неравенства

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

Для скорости капли получаем:

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu}. \tag{99,34}$$

Простое вычисление показывает, что подвижность ртутной капли в весьма вязкой и хорошо проводящей среде равна трем четвертям подвижности, которую имела бы в той же среде твердая частица, несущая свободный заряд, равный заряду внутренней обкладки двойного слоя (и половине подвижности, которую имела бы такая же заряженная жидкая частица).

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

Интересно вычислить поверхностную электропроводность металлической капли и сравнить ее с поверхностной электропроводностью твердой частицы, совершающей электрофоретическое движение.

По определению (95,17) и из выражений (99,17), (99,19), (99,20) и (99,21) находим:

$$\varkappa_s = \frac{|\varepsilon \mathbf{v}_t|}{|\operatorname{grad}_s \varphi|} = \frac{\varepsilon^2 a}{\mu}. \tag{99,35}$$

Сравнивая полученное значение для $\varkappa_s$ с выражением (95,18), видим, что поверхностная электропроводность жидкой металлической капли больше, чем твердой частицы в отношении a/d. Вычисленная поверхностная электропроводность представляет, очевидно,

конвективную электропроводность, связанную с переносом ионов движущимся раствором. Весьма большим значениям $\varkappa_s$ соответствуют большие скорости движения поверхности капли.

Наряду с поверхностной конвективной электропроводностью капля обладает обычной омической электропроводностью. Омическая электропроводность поверхности несколько больше, чем объемная омическая электропроводность в связи с тем, что концентрация ионов в двойном слое выше, чем в объемном растворе. Однако очевидно, что для частиц макроскопических размеров ($a \gg d$) омической поверхностной электропроводностью можно пренебречь по сравнению с конвективной.

При выводе формулы (99,21) было сделано допущение, что при наличии электрокапиллярных движений пограничное натяжение во всех точках поверхности капли зависит только от потенциала. Это условие не будет выполнено, если, например, в растворе присутствуют поверхностноактивные вещества и установление равновесия между поверхностью и объемом раствора требует некоторого времени вследствие медленности самого процесса адсорбции или диффузии адсорбированного вещества. В этом случае пограничное натяжение и при постоянном $\Delta\varphi$ будет повышено в тех частях капли, где происходит растяжение поверхности ртути (на рис. 75 в правой части капли), и понижено там, где происходит ее сжатие (в левой части капли), что вызовет дополнительное торможение движения поверхности капли и уменьшение ее подвижности. Z.

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

Возрастание скорости и градиента потенциала также ограничивает область применимости развитой выше теории.

Из последней вытекает, что, если изменение пограничного натяжения вдоль поверхности мало по сравнению с его первоначальным значением на границе ртуть — раствор и движение капли происходит в области малых значений числа Рейнольдса, то форма капли при движении не изменяется и она остается сферической.

Однако численные оценки показывают, что при больших значениях ε и достаточно крупных каплях скорости движения капли U, определяемые по формуле (99,21), настолько велики, что число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$ отнюдь не является малым по сравнению с единицей. В этих условиях формула (99,21) становится непригодной к пользованию и нуждается в соответствующих изменениях.

В гидродинамике движение жидких тел при значениях числа Рейнольдса больших единицы и экспериментально и теоретически изучено недостаточно. При таком движении капля теряет сферическую форму и приобретает вид некоторого овалоида, обращенного тупым концом вперед.

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

Динамический напор на квадратный сантиметр поверхности капли можно представить в виде

$$\frac{F}{S} = \frac{K_f \rho U^2}{2},$$

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

Крайне грубо можно оценить скорость движения капли при значениях $\mathrm{Re} \gg 1$, приравняв движущую силу динамическому напору. Тогда

$$\varepsilon E \approx K_f \rho U^2,$$

т. е.

$$U \approx \sqrt{\frac{\varepsilon E}{\rho K_f}}. \qquad (99{,}36)$$

Поскольку здесь K_f — неизвестная функция, которую лишь в очень грубом приближении можно считать постоянной, формула (99,36) имеет лишь качественный характер и показывает, что при больших значениях Re скорость движения капли должна расти с зарядом медленнее, чем это следует из формулы (99,21), а также должна слабо зависеть от вязкости раствора и ртути.

Можно полагать, что некоторые описанные Христиансеном [10] изменения формы капли были связаны именно с этим эффектом (простые оценки показывают, что в его опытах значение Re было заметно больше единицы), а не с изменением поверхностного натяжения вдоль поверхности капли, как полагал Христиансен.

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

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

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

где C — удельная емкость двойного слоя.

Максимальное изменение скачка потенциала в двойном слое равно согласно выражению (99,26)

$$\frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} \frac{3Ea}{2}.$$

Поэтому для применимости теории необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} Ea \ll \frac{\varepsilon}{C}. \qquad (99,37)$$

Оно будет всегда выполнено при $Ea \ll \varphi_0$.

При невыполнении неравенства (99,37) нельзя пренебрегать в расчетах изменением плотности заряда вдоль поверхности капли. В последнем случае может иметь место и такое сильное изменение этой величины, что одна сторона капли окажется заряженной положительно, а другая — отрицательно. Тогда в обоих противоположно заряженных концах капли должны возникнуть движения описанного здесь типа, но направленные в противоположные стороны.

При этом, очевидно, общая скорость движения капли должна резко уменьшаться и капля получает возможность деления на части, что и наблюдал Христиансен.

Заметим, что совершенно таким же методом, какой был применен при изучении движения в электрическом поле ртутных капель, может быть рассмотрено и движение в нем капель эмульсий. Соответствующие вычисления были проведены А. И. Федосовым [26].

Капля эмульсии отличается от капли ртути тем, что в ней электропроводность внутренней фазы может быть сравнима с электропроводностью внешней фазы. Благодаря этому внутри капли будет существовать электрическое поле.

Условие (99,9) должно иметь место и для внешней и для внутренней жидкостей.

Вычисления приводят к следующему выражению для скорости электрокапиллярного движения капель эмульсии в электрическом поле:

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^2\left(\frac{1}{\varkappa} + \frac{2}{\varkappa'}\right)}, \tag{99,38}$$

где $\varkappa'$ — электропроводность внутренней фазы.

В случае эмульсий воды в масле $\varkappa' \gg \varkappa$ и формула (99,38) переходит в (99,21). При этом, однако, нужно иметь в виду, что фактически капли эмульсии воды в масле не будут двигаться с большими скоростями из-за малого значения ε у водяных капель с одной стороны, и малого значения E в масле, — с другой.

В случае эмульсий масла в воде формула (99,38) ввиду малости $\varkappa'$ приобретает вид

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu' + \frac{2\varepsilon^2}{\varkappa'}} \approx \frac{\varkappa' E a}{2\varepsilon}. \tag{99,39}$$

Скорость электрокапиллярного движения масляных капель пропорциональна $\varkappa'$ и обратно пропорциональна ε. Ввиду малости $\varkappa'$ скорость движения всегда очень мала.

§ 100. Движение неидеально поляризующихся капель в электрическом поле

До сих пор мы рассматривали только движение идеально поляризуемых жидких частиц.

Перейдем теперь [22] к рассмотрению случая частично поляризуемой капли. Поскольку мы предполагаем, что сдвиг потенциала на границе металл — раствор при прохождении тока мал, то для того, чтобы капля была не вполне поляризуема, т. е. чтобы на ее поверхности могли разряжаться и образовываться ионы, необходимо, чтобы и до наложения тока существовал обмен ионами между металлом и раствором, как, например, в случае капли ртути в растворе, содержащем ионы Hg, или капли амальгамы цинка в растворе, содержащем ионы Zn.

В случае неидеально поляризуемой капли баланс количества электричества на границе двойной слой — электронейтральный раствор должен быть записан в виде

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = 2\frac{\varepsilon v_0}{a}\cos\theta + i, \tag{100,1}$$

где i — плотность тока, текущего через поверхность капли.

Этот ток мы будем считать 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 механизма 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

$$i = k_0 \varphi, \tag{100,2}$$

где k_0 можно назвать проводимостью границы металл — раствор, а $\frac{1}{k_0} = w$ — ее сопротивлением.

В этом случае условие (100,1) перепишется в виде

$$\varkappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = 2\frac{\varepsilon v_0}{a}\cos\theta + \frac{\varphi}{w}. \tag{100,3}$$

Решение уравнения (99,8) для потенциала, удовлетворяющее граничным условиям (99,9) и (100,3), может быть написано в виде

$$\varphi = E\left(r + \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon v_0}{\varkappa E a} - \frac{a}{2w\varkappa}\right)}{1 + \frac{a}{2w\varkappa}}\frac{a^3}{r^2}\right)\cos\theta. \tag{100,4}$$

Таким образом, в случае неидеально поляризуемой частицы величина α в соотношении (99,15) равна

$$\alpha = 1 + \frac{\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon v_0}{\varkappa E a} - \frac{a}{2w\varkappa}}{1 + \frac{a}{2w\varkappa}}.$$

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

$$U = \frac{\varepsilon E a}{(2\mu + 3\mu')\left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right) + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{100,5}$$

Как и следовало ожидать, конечная проводимость границы металл — раствор приводит к уменьшению скорости движения частицы (по сравнению с идеально поляризуемой). Уменьшение скорости движения неполяризуемой частицы связано с тем, что при неидеальной поляризуемости частицы пондермоторные силы меньше, чем в случае идеально поляризуемой, и первые относятся ко вторым, как $1 : \left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)$. Это относится как к силам, зависящим от внешнего поля, так и к силам, связанным с эффектом самоторможения. Поэтому формула (100,5) должна быть написана в виде

$$U = \frac{\varepsilon E a \left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}}. \tag{100,6}$$

Так как согласно уравнению (100,4) для не вполне поляризуемой капли

$$\Delta\Phi_0 = 3Ea\left(1+\frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}, \qquad (100,7)$$

то выражение (100,6) в этом случае нужно заменить:

$$U=\frac{1}{3}\frac{\varepsilon(\Delta\Phi_0)}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1+\frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}}. \qquad (100,8)$$

Согласно выражению (100,8) уменьшение w вызывает снижение скорости движения капли. Влияние происхождения тока исчезает, если w достаточно велико по сравнению с $\frac{a}{\varkappa}$; оно не сказывается также, если капля находится во втором режиме движения. Действительно, если внешнее поле полностью выравнивается конвективным током, вызванным движением двойного слоя, то возможность прохождения тока через каплю не будет влиять на скорость движения. Однако, как было указано выше, вывод уравнения (100,8) предполагает независимость w от θ. В случае капли, движение которой определяет режим размешивания, это условие не выполняется.

Рассмотрим качественно те явления, которые должны наблюдаться в этом случае на примере положительно заряженной капли, например капли ртути в растворе соли ртути. При прохождении тока через каплю (см. рис. 75) в правой части ее поверхности образуются ионы ртути и концентрация их в растворе повышается; напротив, в левой части поверхности капли происходит разряд ионов и обеднение раствора. Однако изменения концентрации, которые при этом возникают, различны по своей абсолютной величине. Благодаря электрокапиллярным движениям к правой части капли поступает струя свежего раствора с исходной концентрацией, между тем как левая часть капли соприкасается с раствором, обогащенным при прохождении мимо ее правой части; в результате осаждения ионов на ртути избыточная их концентрация исчезает из раствора, так что в струе, отходящей от капли в сторону отрицательных значений y, в среднем концентрация ионов равна концентрации исходного раствора. Так как во время движения струи избыточные ионы ртути успеют несколько продиффундировать от поверхности капли в глубь раствора, то в левой части капли непосредственно к капле будет примыкать слой, несколько обедненный по сравнению с исходным, а на большом расстоянии в растворе сохранится на некоторое время повышенная концентрация раствора. При достаточном удалении от капли все эти изменения концентрации должны исчезнуть и концентрации во всех точках раствора вернутся к своему первоначальному значению. При таком распределении концентраций очевидно, что изменение концентрации по сравнению с первоначальной, а следовательно, и сдвиг потенциала вблизи

правой части капли больше, чем вблизи левой. Иначе говоря, как было уже указано выше, величина w зависит от угла θ и убывает при возрастании угла θ от 0 до π. При этих условиях прохождение тока должно также вызывать некоторый сдвиг среднего значения скачка потенциала в поверхностном слое в сторону увеличения положительного заряда капли.

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

Наличие такой сложной зависимости величин w от угла θ не позволяет точно рассчитать влияние неполной поляризуемости на скорость движения. Приближенную оценку можно дать, если использовать уравнение (100,8) с некоторым средним значением w. Такое значение может быть получено из выражения для плотности предельного тока диффузии $i_{пр}$ и соотношения $w = \frac{RT}{zFi_{пр}}$. В § 72 и § 14 было найдено, что средняя плотность предельного тока диффузии определяется выражениями:
в случае капли

$$i_{пр} = zFj = \frac{zF\bar{I}}{4\pi a^2} = 0{,}6\left(\frac{v_0 D}{a}\right)^{1/3} zFc_м \qquad (100{,}9)$$

и в случае твердой частицы

$$i_{пр} = zFj = \frac{zF\bar{I}}{4\pi a^2} = 0{,}6\left(\frac{UD^2}{a^2}\right)^{1/3} zFc_м. \qquad (100{,}10)$$

Здесь I — полный ток диффузии на каплю, z и $c_м$ — валентность и исходная концентрация (в грамм-эквивалентах на 1 $см^3$) ионов металла капли.

В качестве примера определим величину коэффициента $k = 1 + \frac{a}{2w\varkappa}$ при $a = 10^{-2}$ для случая отклонения в электрическом поле капли ртути, падающей под действием силы тяжести в растворе, содержащем нейтральный электролит концентрации c и ионы ртути концентрации $c_м$, причем предполагается соблюдение гидродинамических условий движения жидкой капли (первый случай). Так как $U \approx 30$ $см/сек$,

$$D \approx 0{,}8 \cdot 10^{-5}; \quad \varkappa \approx 1{,}2 \cdot 10^{-3} c_м; \quad z = 2,$$

$$\frac{a}{2w\varkappa} = \frac{2 \cdot 0{,}6 U^{1/3} D^{1/3} F c_м}{2\varkappa \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{z}} \approx 10^2 \frac{c_м}{c}. \qquad (100{,}11)$$

Таким образом, величина $k = 1 + \frac{a}{2\varkappa w}$, которую можно назвать коэффициентом деполяризации, зависит от отношения концентрации собственных ионов металла капли и общей концентрации раствора. Если $\frac{c_м}{c} \approx 10^{-2}$, коэффициент этот уже заметно отличается от единицы, и в случае $c_м = c$, т. е. капли ртути в растворе, содержащем только соль ртути, отклонение падающей капли в электрическом поле уменьшается по сравнению со случаем идеально поляризуемой капли примерно в 100 раз. Существенно, что в противоположность утверждениям, встречающимся в литературе, неполная поляризуемость капли всегда приводит к уменьшению ее подвижности по сравнению с подвижностью капли, идеально поляризуемой.

§ 101. Сравнение теории с опытом

Экспериментальная проверка теории производилась [23] на приборе (рис. 76), служившем для определения величины отклонения падающих капель ртути от вертикали под действием электрического поля. Под давлением ртутного столба ртуть вытекала из оттянутого капилляра каплями радиуса 0,036 *см* в раствор KBr в глицерине $C_3H_5(OH)_3$. Период капания равнялся приблизительно 0,9—1 *сек*, вязкость применявшихся растворов 2,6—3,3 пуаза при 21—22°, скорость падения капель в поле силы тяжести около 1,2—1,3 *см/сек*. Таким образом, число Рейнольдса имело величину порядка 0,04. Падающие капельки образовывали столб из ртутных капель вдоль оси прибора, следуя друг за другом на расстоянии примерно 1,3 *см*.

Для заряжения падающих капель в цепь, образованную растущей каплей и вспомогательным электродом (рис. 76), накладывалась э. д. с., подающая на каплю ток заряжения. Измеряя последний и деля его на площадь капли, можно было найти плотность заряда на капле.

Напряжение отклоняющего электрического поля изменялось от 1,8 до 0,25 *в/см*, так что падение потенциала в растворе вдоль диаметра капельки не превышало 0,1 *в*.

Подвижность ртутных капель в электрическом поле определялась по отклонению их от вертикальной траектории, соответствующей движению капель при выключенном электрическом поле.

Изменяя величину тока заряжения на каплю, можно было находить зависимость подвижности от заряда единицы поверхности ϵ.

На рис. 77 точками изображены подвижности ртутных капель в электрическом поле, как функция ϵ, полученные экспериментально. Сплошные кривые представляют подвижности, вычисленные по формуле (99,30). Кривые *а* относятся к наиболее концентрированному раствору, кривые *б* — к самому разбавленному.

Из кривых рис. 77 можно сделать общий вывод, что изложенная выше теория находится в хорошем согласии с опытом.

Наблюденная на опыте подвижность ртутных капель, в согласии с теорией, вначале возрастает с ростом абсолютного значения плот-

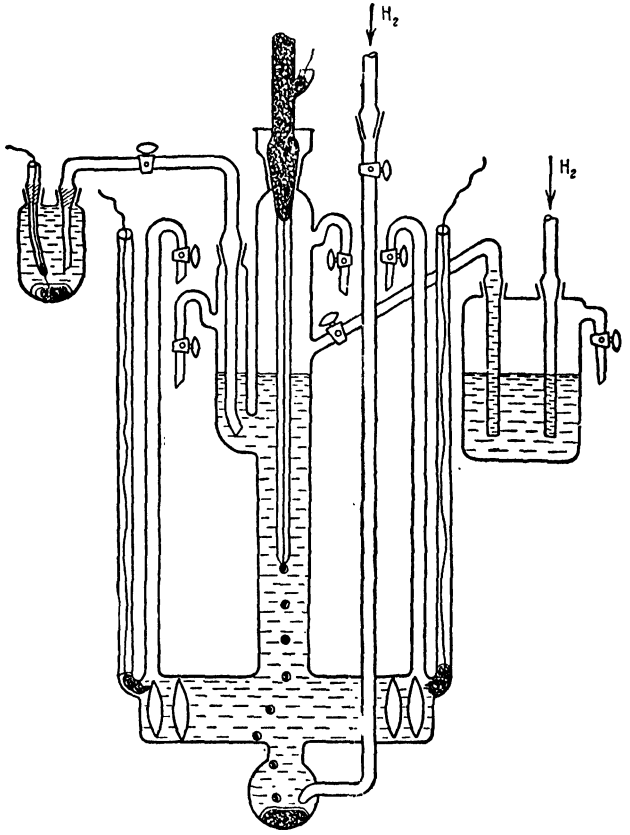


Рис. 76. Прибор для определения подвижности ртутных капель в горизонтальном электрическом поле.

ности заряда на капле, а затем начинает падать. По мере перехода от концентрированных растворов к разбавленным максимальное значение подвижности ртутных капель убывает как на положительной, так и на отрицательной ветви кривой; максимум, полностью отсутствующий в кривых концентрированных растворов, здесь становится все более и более четко выраженным.

Однако во всех растворах наблюденные значения подвижности ртутных капель сдвинуты в сторону отрицательных зарядов относительно теоретических. Значение подвижности ртутных капель про-

ходит через нуль не при нулевом заряде, чего следовало бы ожидать теоретически, а при небольшом отрицательном заряде, равном примерно $(3 \div 6)\,10^{-6}$ *кул/см*^{2}. Подвижности, наблюдавшиеся в разбавленных растворах, несколько меньше вычисленных, особенно при $\varepsilon < 0$. Это связано, вероятно, с существованием некоторого падения потенциала приложенного поля вдоль капли, что

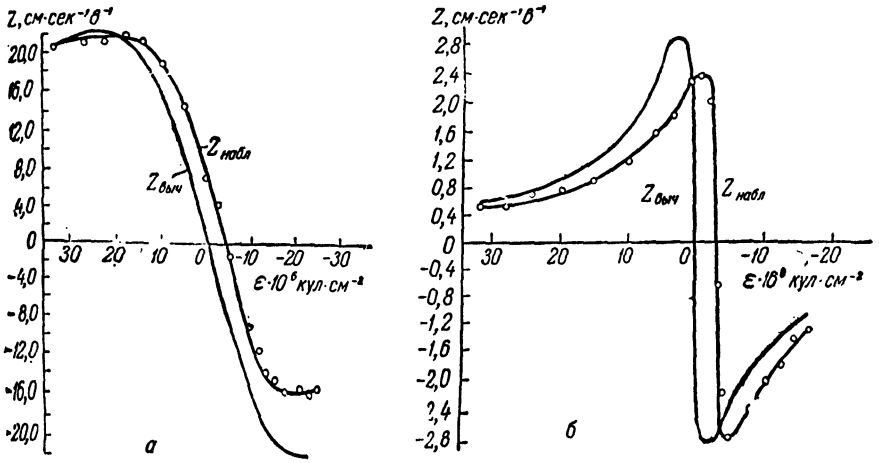


Рис. 77. Подвижность ртутных капель в электрическом поле.
а — 1,5 н. KBr, $\varkappa = 7 \cdot 10^{-3}$; *б* — 0,02 н. KBr, $\varkappa = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$.

могло приводить к снижению скорости капли в случае быстрого изменения $U(\varepsilon)$ (крутого хода кривой). Несмотря на указанные отдельные мелкие расхождения между вычисленными и наблюдавшимися значениями подвижности, учитывая сложность явления и отсутствие в теоретических формулах каких-либо произвольных постоянных, можно говорить о хорошем количественном совпадении теории с опытом.

Наблюденные отклонения связаны, по-видимому, с изменением заряда во время падения капли, вызванным действием остатков растворенного кислорода, которые не удается полностью удалить из раствора.

§ 102. Падение ртутных капель и капель эмульсий в поле тяжести

Наличие заряда на поверхности ртутной капли имеет весьма существенное значение не только для движения капли в электрическом поле, но и для движения ее в поле тяжести [22]. Рассмотрим падение ртутной капли в растворе электролита. При падении капли жидкость на границе раздела ртуть — раствор находится

в движении. Движение раствора на поверхности капли приводит к увлечению ионов, находящихся во внешней обкладке двойного слоя, которые сносятся течением к тыловой части капли. Вдоль поверхности капли возникает конвективный ток ионов. Накопление ионов в кормовой части вызовет появление электрического поля в растворе вблизи капли даже в отсутствие внешнего электрического поля.

Электрическое поле, возникшее в растворе, будет стремиться выравнять концентрацию ионов у поверхности капли, двигая их в направлении, обратном тому, в котором они сносятся конвекцией жидкости. Наряду с таким выравниванием потенциала возникшая разность потенциалов может выравниваться объемными токами, текущими через раствор от заднего к переднему концу капли.

Для нахождения скорости падения ртутной капли в растворе электролита необходимо найти распределение потенциала в растворе и величину возникающих сил торможения.

Распределение потенциала в объеме раствора определяется уравнением Лапласа, поскольку объемные заряды в растворе отсутствуют

$$\Delta\varphi = 0. \tag{102,1}$$

Граничным условием для потенциала на поверхности капли, очевидно, служит условие (99,9), т. е. соотношение

$$\varkappa \frac{\partial\varphi}{\partial r} = \operatorname{div}_s(\varepsilon \mathbf{v}_t). \tag{102,2}$$

Вдали от капли, на бесконечности, потенциал поля удовлетворяет условию

$$\varphi \to 0, \tag{102,3}$$

поскольку внешнее электрическое поле отсутствует.

Очевидно, что при v_t, отличном от нуля, распределение потенциала вокруг капли, удовлетворяющее граничному условию (102,2), не может обладать сферической симметрией. Таким образом, вдоль капли будет происходить некоторое изменение потенциала, вызывающее в свою очередь изменение поверхностного натяжения и появление соответствующих поверхностных сил.

Система гидродинамических уравнений, определяющих распределение скоростей в растворе и капле, должна быть решена с учетом этих сил. При дальнейших расчетах ограничимся случаем малых чисел Рейнольдса. Тогда для распределения скоростей внутри и вне капли следует написать уравнения (70,28)—(70,33).

Граничными условиями на поверхности капли служат условия (99,11)—(99,14). При этом в условие для нормальной слагающей (99,13) должно быть введено эффективное давление π, позволяющее учесть влияние объемной силы тяжести, действующей на каплю, аналогично тому, как это было сделано в § 70. Поверхностные силы F_n и F_t, по-прежнему даются формулами (99,6) и (99,7).

Скорость на бесконечном удалении удовлетворяет условиям (99,10). Обозначив через v_0 скорость жидкости на поверхности раздела ртуть — раствор, можно написать:

$$(v_\theta)_{r=a} = v_0 \sin\theta. \tag{102,4}$$

Подставляя выражение (102,4) в граничное условие (102,2), будем иметь:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2}{\varkappa}\frac{v_0\varepsilon}{a}\cos\theta. \tag{102,5}$$

Решением уравнения (102,1) для потенциала, удовлетворяющим граничным условиям (102,5) и (102,3), служит:

$$\varphi = -\frac{\varepsilon v_0 a^2}{\varkappa r^2}\cos\theta. \tag{102,6}$$

Из формулы (102,6), учитывая (99,7) и (99,6), находим силы, действующие на поверхность капли,

$$F_n = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} - \frac{2\varepsilon\,\Delta\varphi}{a} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} + \frac{2\varepsilon^2 v_0}{\varkappa a}\cos\theta, \tag{102,7}$$

$$F_t = \operatorname{grad}_0\sigma = -\varepsilon\operatorname{grad}_\theta\Delta\varphi = -\frac{\varepsilon}{a}\frac{\partial\,\Delta\varphi}{\partial\theta} = \frac{\varepsilon^2 v_0}{\varkappa a}\sin\theta. \tag{102,8}$$

Подставляя выражения (102,7) и (102,8) в уравнения (99,12) и (99,13), находим при $r = a$:

$$-p + 2\mu\frac{\partial v_r}{\partial r} + \pi = -p' + 2\mu\frac{\partial v_r'}{\partial r} - \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} + \frac{2\varepsilon^2 v_0}{\varkappa a}\cos\theta, \tag{102,9}$$

$$\mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right) = \mu'\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r'}{\partial\theta} + \frac{\partial v_\theta'}{\partial r} - \frac{v_\theta'}{r}\right) + \frac{\varepsilon^2 v_0}{\varkappa a}\sin\theta. \tag{102,10}$$

Подставляя в уравнения (102,9) и (102,10) выражения для скоростей и давлений, находим:

$$-\left(\frac{3b_1}{a^2} + \frac{6\mu b_2}{a^4}\right) = -\frac{3}{5}aa_1 - (\rho - \rho')ga + \frac{2\varepsilon^2 v_0}{\varkappa}, \tag{102,11}$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4} = -\frac{3a}{10}a_1 + \frac{\varepsilon^2 v_0}{\varkappa a}. \tag{102,12}$$

Граничные условия (99,11) и (99,12), а также условия на бесконечности (99,10) дают:

$$\frac{b_1}{\mu a} + \frac{b_2}{a^3} - U = 0, \tag{102,13}$$

$$\frac{b_2}{2a^3} + U + \frac{b_1}{2\mu a} = v_0, \tag{102,14}$$

$$a_1 a^2 + a_2 = 0, \tag{102,15}$$

$$-2a^2 a_1 - a_2 = v_0. \tag{102,16}$$

После элементарных преобразований получаем следующие выражения для v_0 и U:

$$v_0 = \frac{(\rho - \rho')\, g a^2}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}, \tag{102,17}$$

$$U = \frac{2(\rho - \rho')\, g a^2}{3\mu} \cdot \frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{102,18}$$

Не приводя, для краткости, значения остальных постоянных, выпишем распределение скоростей вне и внутри капли:

$$v_r = \frac{1}{\mu}\left\{2\mu\left(\frac{a}{r} - 1\right) + \left(\frac{a}{r} - \frac{a^3}{3r^3} - \frac{2}{3}\right)\left(3\mu' - \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)\right\} v_0 \cos\theta, \tag{109,19}$$

$$v_\theta = \frac{1}{\mu}\left\{\mu\left(1 - \frac{a}{r}\right) + \left(\frac{a^3}{2r^3} + \frac{3}{2}\frac{a}{r} - 2\right)\left(\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa} - \mu'\right)\right\} v_0 \sin\theta, \tag{102,20}$$

$$v'_r = \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) v_0 \cos\theta, \tag{102,21}$$

$$v'_\theta = \left(2\frac{r^2}{a^2} - 1\right) v_0 \sin\theta. \tag{102,22}$$

Приведем еще окончательные выражения для распределения потенциала и плотности электрического тока на поверхности капли

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)\varkappa} \cdot \frac{a^3}{r^2}\cos\theta, \tag{102,23}$$

$$i = -\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\rho - \rho')\, g a \varepsilon}{\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}\cos\theta. \tag{102,24}$$

Формула (102,18) показывает, что при движении в поле тяжести, как и в электрическом поле, существуют два предельных случая.

1) $2\mu + 3\mu' \gg \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$. Здесь скорость падения капли U равна скорости падения незаряженной капли, характеризуемой формулой Адамара — Рыбчинского (70,35). Физически этот случай соответствует тому, что 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 Адамара — Рыбчинского.

2) $2\mu + 3\mu' \ll \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$. Здесь скорость падения капли совпадает со скоростью падения твердого шарика, определяющейся формулой Стокса

$$U_{ст} = \frac{2}{9}\frac{(\rho - \rho')\, g a^2}{\mu}. \qquad (102,25)$$

Этот случай соответствует тому, что выравнивание потенциала практически не успевает происходить и ионы непрерывно накапливаются у заднего конца капли до тех пор, пока возникающее при этом электрическое поле не затормозит полностью конвективного переноса ионов вдоль поверхности. Иными словами, в этом случае возникающее электрическое поле полностью затормаживает движение ртути на поверхности капли и падение капли аналогично падению твердого шарика. Скорость падения такой «отвердевшей» капли вполне описывается законом Стокса [25].

Рассмотрим отношение скорости падения капли к скорости падения твердого шарика, т. е. отношение выражения (102,18) к (102,25),

$$\frac{U}{U_{ст}} = \frac{3\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (102,26)$$

Из отношения (102,26) видно, что наибольшего значения оно достигает, когда вязкость среды μ значительно выше вязкости ртути μ'. При этом

$$\frac{U}{U_{ст}} = \frac{3\mu + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}{2\mu + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (102,27)$$

На рис. 78 и 79 сплошной линией изображена зависимость отношения $\frac{U}{U_{ст}}$ от заряда ε. В точке $\varepsilon = 0$ отношение $\frac{U}{U_{ст}}$ достигает своего наибольшего значения 1,5.

Выясним теперь область применимости формулы (102,18).

Для возможности пользования ею необходимо выполнение следующих условий:

1) число Рейнольдса должно быть весьма мало по сравнению с единицей;

2) поверхностная электропроводность также должна быть малой по сравнению с объемной;

3) максимальное изменение потенциала вдоль капли мало по сравнению с исходным скачком потенциала в двойном слое;

4) максимальное изменение поверхностного натяжения не превышает некоторого предела $\Delta\sigma_{max}$;

5) поверхностное натяжение определяется только зарядом на 1 $см^2$ поверхности капли.

Значение $\Delta\sigma_{max}$ определяется тем условием, что накопление заряда в задней части капли должно в какой-то момент привести к возникновению процесса электролиза между разными концами капли. Этот электролиз может быть, например, связан с переходом ионов ртути из двойного слоя в раствор (при положительном заряде капли). Первое условие имеет очевидный смысл, второе обсуждалось в § 99.

Рассмотрим условия 3) и 4).

Условие малости падения потенциала вдоль капли по сравнению с падением потенциала в двойном слое можно представить выражением

$$(\Delta\Phi)_{max} = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^2}{\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} < \frac{\varepsilon}{C}, \qquad (102,28)$$

где C — емкость двойного слоя.

В случае вязкого раствора и при $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll 2\mu+3\mu'$ формулу (102,28) можно записать в виде

$$\frac{3U_{ст}}{2\varkappa} < \frac{1}{C},$$

или

$$\varkappa > \frac{3}{2}CU_{ст}. \qquad (102,29)$$

Таким образом, в случае весьма разбавленных растворов формулой (102,18) пользоваться нельзя.

Четвертое условие накладывает ограничение на размер падающих капель. Действительно, записав его в виде

$$\Delta\sigma = \varepsilon(\Delta\Phi)_{max} = \frac{2}{3}(\rho-\rho')\cdot\frac{ga^2\varepsilon^2}{\varkappa}\frac{1}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} < \Delta\sigma_{max},$$

при больших зарядах получаем:

$$\frac{2}{3}(\rho-\rho')\,ga^2 < (\Delta\sigma_{max}),$$

или

$$a < \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{(\Delta\sigma_{max})^{1/2}}{\sqrt{(\rho-\rho')\,g}} = a_{кр}. \qquad (102,30)$$

При значениях радиуса, превышающих критический радиус $a_{кр}$, дальнейшее накопление зарядов в задней части капли и возрастание тормозящего действия их на ее движение невозможно. Тормозящие силы при больших размерах капель не могут более конкурировать с вязкими и инерционными силами в жидкости, и капли, размер которых превышает $a_{кр}$, должны падать в «жидком» режиме. Можно полагать, что $\Delta\sigma_{max}$ составляет 20—30% полного поверхностного натяжения.

Формула (102,30) совпадает с (78,4), выведенной для случая, когда тормозящее действие производилось поверхностноактивным веществом.

Последнее, пятое, ограничение предусматривает отсутствие в растворе поверхностноактивных веществ.

Экспериментальная проверка формулы (102,18) для скорости падения выполнена А. Н. Фрумкиным и И. А. Багоцкой [23, 24].

Падение капель изучалось в условиях, наиболее благоприятных для проверки теории, в растворе KBr и Na_2SO_4 в глицерине с вязкостью 5—7 пуазов (что значительно больше вязкости ртути, составляющей 0,01 пуаза). Падение капель, имевших радиус 0,056 *см*, происходило с интервалами между ними 3—5 *см*. Раствор тщательно очищался от кислорода. Тем не менее, следы кислорода, оставшиеся в растворе, составляли около $2—3 \cdot 10^{-6}$ молярного раствора. Растворенный кислород, диффундируя к поверхности капли, служил причиной постепенного уменьшения ее заряда в процессе падения. Указанные авторы вводили поправку на этот эффект, вычисляя число молекул кислорода, подходящих к поверхности, по формуле (72,10). Вычисленное с учетом этой поправки отношение $\frac{U}{U_{ст}}$ представлено пунктирной кривой на рис. 78 и рис. 79. Кружками на тех же рисунках изображены измеренные значения этого отношения.

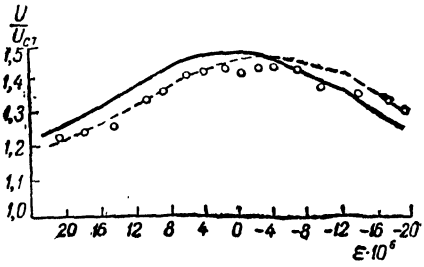


Рис. 78. Скорость движения ртутной капли как функция поверхностной плотности заряда 1н. KBr в глицерине, $\varkappa = 5 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 4{,}8$, $a = 0{,}434$ *мм*.

Сплошная кривая — $U_{выч}$ по (102,26); пунктирная — $U_{выч}$ по (102,26) с учетом (72,10), принимая $\varepsilon - \varepsilon_0 = 8 \cdot 10^{-6}$; ooo — $U_{набл}$.

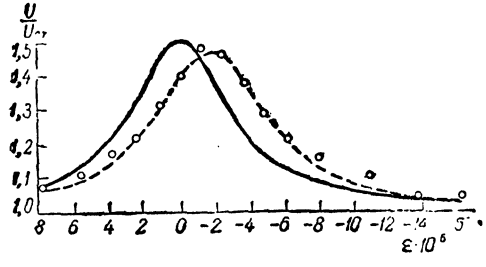


Рис. 79. Скорость движения ртутной капли как функция поверхностной плотности заряда. Насыщ. N_2SO_4 в глицерине, $\varkappa = 8{,}1 \cdot 10^{-6}$; $\mu = 7{,}2$, $a = 442$ *мм*.

Сплошная кривая — $U_{выч}$ по (102,26); пунктирная — $U_{выч}$ по (102,26) с учетом (72,10), принимая $\varepsilon - \varepsilon_0 = 3{,}4 \cdot 10^{-6}$; ooo — $U_{набл}$.

Согласие теоретических формул с опытом нужно считать полным. И. А. Багоцкая показала, что введение в раствор ртутных ионов приводит к значительному снижению торможения. Это находится в качественном согласии с выводом § 100 для не полностью поляризуемой капли.

Формула для скорости падения (102,18) может быть легко обобщена на случай падения частиц эмульсии.

При этом, однако, нужно отметить возможность появления эффекта, не имеющего аналога у ртутных капель, падающих в проводящей среде. Именно, при движении в среде с весьма малой электропроводностью возможно возникновение эффектов, указанных в § 100.

Перенос ионов в бинарном растворе при малых концентрациях может привести к неравномерному их распределению в капле, которое не будет успевать выравниваться электропроводностью (миграцией) и диффузией. В результате этого возникнет электрическое конвективно-диффузионное поле. При этом полный ток в капле будет равен нулю, так что для оценки возникающего поля можно воспользоваться формулой (51,24). Последнюю удобно переписать, воспользовавшись формулой (75,4′). Тогда имеем

$$E \sim \frac{D_2 - D_1}{(z_1 D_1 + z_2 D_2)} \frac{RT}{F} \frac{v_0 \Gamma_0}{D_{\text{эфф}} a} \frac{\delta}{c_0} \sim \frac{D_2 - D_1}{D_1 D_2} \cdot \frac{RT v_0 \Gamma_0}{Fa} \frac{\delta}{c_0}. \quad (102,31)$$

Формула содержит лишь объемную и поверхностную концентрации ионов [1]).

§ 103. Потенциалы падающих капель

Мы видели в предыдущем параграфе, что при падении ртутной капли в растворе электролита на концах капли возникает разность потенциалов $\Delta\Phi$, определяемая формулой (102,28). Если в растворе последовательно друг за другом падает серия капель, то вдоль столба капель устанавливается некоторая разность потенциалов, именуемая потенциалом падающих капель или седиментационным потенциалом [25].

Для вычисления значения этой разности потенциалов предположим, что число капель в единице объема раствора достаточно мало, благодаря чему расстояние между каплями по сравнению с их собственными размерами 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 φ_u в некоторой части плоскости S, которая находится над каплей на расстоянии, малом по сравнению с радиусом столба капель, но не пересекает капли, причем линейные размеры сечения столба велики

[1]) Примечание при корректуре. Этот вывод был независимо от нас получен С. С. Духиным и Б. В. Дерягиным (см. стр. 289).

по сравнению с размерами капли. Начало координат будем считать в центре капли. Площадь той части плоскости, которая лежит между углами θ и $\theta + d\theta$, равна $\frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta} d\theta$; следовательно, используя уравнение (102,23), $\bar{\varphi}_u$ можно характеризовать выражением

$$\bar{\varphi}_u = \frac{1}{S}\int \frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta}\,\varphi\, d\theta =$$

$$= \frac{2\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}\int_{\pi/2}^{\pi}\sin\theta\, d\theta = -\frac{2\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

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

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

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

$$\bar{\varphi}_d - \bar{\varphi}_u = \frac{4\pi}{S}\frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,a^4 g}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}. \qquad (103,1)$$

Обозначим среднее число капель в единице объема через n. Седиментационный потенциал E в столбе жидкости длиной в 1 *см*, в котором падает дождь капель, очевидно, равен

$$E = nS(\bar{\varphi}_d - \bar{\varphi}_u) = \frac{4\pi n\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \approx \frac{2\pi a^2\mu\varepsilon nU}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)}, \qquad (103,2)$$

где S — сечение трубки, в которой происходит падение капель. Величина потенциала падающих капель E пропорциональна $\frac{\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}$ и пропорциональна числу капель n в 1 $см^3$ объема раствора, а также радиусу капель. Как и подвижность капли во внешнем поле (99,30), величина E проходит через максимум при $\varepsilon_{max} = \sqrt{\varkappa(2\mu+3\mu')}$.

Если замкнуть цепь, образуемую столбом жидкости длиной L и сечением S, через внешнее сопротивление W, то во внешней части цепи 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

$$I = \frac{EL}{\frac{L}{S\varkappa}+W} = \frac{I_0\frac{L}{S\varkappa}}{\frac{L}{S\varkappa}+W}, \qquad (103,3)$$

где I_0 — ток, который течет, если $W=0$, т. е. столб замкнут накоротко. Согласно выражениям (103,2) и (102,18)

$$I_0 = ES\varkappa = \frac{4\pi nS\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{2\pi a^2 nSU\varepsilon\mu}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}. \qquad (103,4)$$

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 (102,23), уменьшается. Найдем величину этой поправки для того случая, когда она наиболее существенна, именно, когда капля находится в «жидкостном» режиме движения $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll 2\mu+3\mu'$. В этом случае согласно уравнению (99,26) потенциал в столбе жидкости вблизи капли, возникающий вследствие протекания тока I_0, равен

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

откуда вместо выражения (102,23) для распределения потенциала и плотности электрического тока на поверхности капли мы получаем:

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga\cos\theta}{3\varkappa(2\mu+3\mu')}\left\{\frac{a^3}{r^2} - 4\pi na^3\left(r+\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^2}\right)\right\}. \qquad (103,5)$$

У поверхности капли, т. е. при $r=a$, если расстояние между каплями велико по сравнению с их радиусом, отношение второго члена в уравнении (103,5) к первому мало и равно $6\pi na^3$. Иначе говоря, замыкание внешней цепи не оказывает существенного влияния на распределение потенциала в непосредственной близости каждой капли, что оправдывает использование в уравнении (103,4) значения E из выражения (105 2).

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 сделать заключение, что величина тока электропроводности равна «току падающих капель», текущему во внешней цепи и в столбе жидкости при коротком его замыкании. Однако это не соответствует действительности, в чем легко убедиться из следующего расчета. Проведем через каплю горизонтальную секущую плоскость. Обозначим через θ_a угол между радиусом-вектором, проведенным из центра капли к точкам пересечения поверхности капли с этой плос-

костью, и вертикалью. Ток, выходящий из нижней части капли и входящий в верхнюю, следовательно, проходящий через указанное сечение раствора, равен

$$I' = -\varkappa \int_0^{\theta_a} 2\pi a^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right) \sin\theta \, d\theta = \frac{2\pi\varepsilon (\rho - \rho') \, g a^3 \sin^2 \theta_a}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}. \quad (103,6)$$

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

$$I'' = \int_0^{\pi} I' nSa \sin\theta \, d\theta = \frac{8}{9} \cdot \frac{\pi\varepsilon (\rho - \rho') \, g a^4 n S}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \frac{2}{3} I_0. \quad (103,7)$$

Причина различия между I'' и I' станет ясной, если учесть, что полный ток, текущий через жидкость при коротком замыкании столба, и ток, 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 (103,4) для предельного «жидкостного» режима движений следует:

$$I_0 = 2\pi n \varepsilon a^2 S \mu \frac{U}{\mu + \mu'}. \quad (103,8)$$

Так как величина $4\pi\varepsilon a^2 nSU$ 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

$$\frac{\mu}{2} \cdot \frac{1}{\mu + \mu'} \approx 0{,}2 \; ^{1}).$$

Приведенные рассуждения теряют свою силу при «частом» дожде ртутных капель, когда расстояния между каплями сравнимы с их радиусом, т. е. $\sqrt[3]{n} \approx a$. В этом случае, представляющем, впрочем, лишь теоретический интерес, так как реализация его на опыте

---

[1]) Такой результат кажется на первый взгляд парадоксальным, 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 $2\pi a\varepsilon U$. Произведение этих величин $2\pi a^2 \varepsilon U$ — величина того же порядка, что и произведение скорости падения и величины полного заряда в случае заряженного шара $4\pi a^2 \varepsilon U$.

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 таких условиях замыкание внешней цепи оказывает уже существенное влияние на распределение потенциала вблизи каждой капли; для предельного случая очень «частого» дождя при коротком замыкании внешней цепи тормозящее действие заряда должно было бы совершенно исчезать, как при продавливании жидкости через твердую диафрагму. В случае «частого» дождя замыкание внешней цепи должно также влиять на скорость падения капель.

Строгая применимость уравнения (103,4) связана с выполнением условий, сформулированных в предыдущем параграфе.

Все приведенные здесь 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, разобранного в § 100, невозможен. Если бы предельный ток диффузии не зависел от θ, то при неполной поляризуемости капли уравнение (100,2) надо было бы заменить следующим:

$$E=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{n\varepsilon(\rho-\rho')ga^4k^{-1}}{\varkappa(2\mu+3\mu')+\varepsilon^2k^{-1}}=\frac{4\pi n\varepsilon(\rho-\rho')ga^4}{3[\varkappa k(2\mu+3\mu')+\varepsilon^2]}, \qquad (103,9)$$

где

$$k=1+\frac{a}{2\varkappa w}.$$

Это выражение во всяком случае позволяет приблизительно оценить величину снижения седиментационного потенциала, вызванного неполной поляризуемостью капель.

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, обратной по знаку седиментационному потенциалу, разности потенциалов между ртутными электродами 1-го рода, находящимися в соприкосновении с раствором. В отличие от седиментационного потенциала эта разность потенциалов не исчезает с прекращением падения капель через раствор, а сохраняется до выравнивания разности концентраций в столбе жидкости диффузией. Если ртуть в верхнюю часть столба жидкости поступает в виде капель, а в нижней эти капли

сливаются в одно целое, то при этом также возникают изменения концентрации, хорошо известные в теории капельного электрода.

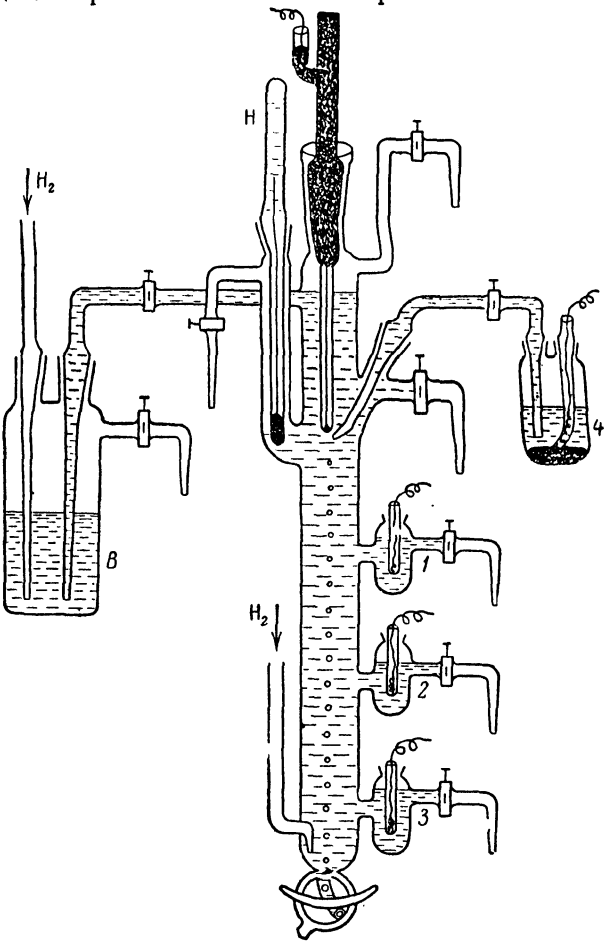


Рис. 80. Прибор для определения потенциала падающих капель.

При этом концентрация ионов ртути в верхней части столба уменьшается, а в нижней его части повышается, т. е. знак изменения концентрации будет обратным тому, который зависит от самого процесса падения. Возможно, что этим объясняются некоторые явления, наблюдавшиеся Биллицером в его опытах с капельными электродами.

Опытная проверка формулы (103,2) была произведена А. Н. Фрумкиным и И. А. Багоцкой [23].

Для обеспечения условия $Re \ll 1$ ртутные капли падали в растворе KBr в глицерине (вязкость около 10 пуазов). Прибор для измерения потенциала падающих капель изображен на рис. 80. Для измерения потенциалов служили электроды *1*, *2* и *3*, находившиеся на расстояниях 4 и 5,7 *см* друг от друга. Капли заряжались током от внешней э. д. с. через вспомогательный электрод *4*.

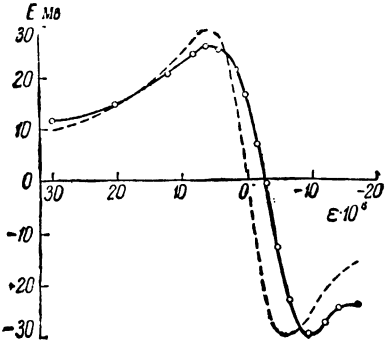


Рис. 81. Зависимость потенциала падающих капель E от плотности заряда ε в 0,03 н. KBr в глицерине.

———— теоретическая кривая; $\mu=9{,}0$, $\varkappa=1{,}1\cdot10^{-5}$; ooo — наблюденные значения E.

Капли радиусом 0,06 *см* падали со скоростью около 1 *см/сек*. Расстояние между каплями в столбе составляло около 0,4 *см*, так что дождь капель можно было считать редким и потенциалы, создаваемые каплями, — складывающимися в общий потенциал E.

В случае вязкого раствора в формуле (103,2) можно пренебречь вязкостью ртути и написать:

$$E = \frac{\varepsilon n a}{2\mu\varkappa + \varepsilon^2} \frac{4\pi a^3}{3} g(\rho - \rho'). \quad (103{,}10)$$

На рис. 81 приведены кривые, характеризующие зависимость падения потенциала на единице длины столба E от ε в 0,03 н. KBr в глицерине. Эти кривые вычислены теоретически по формуле (103,10) и измерены экспериментально. Согласие между теоретическими и опытными значениями вполне удовлетворительно.

Наблюдавшийся небольшой сдвиг экспериментальной кривой по отношению к теоретической обусловлен, по-видимому, разрядом капель остатками растворенного кислорода. На это непосредственно указывает резкое возрастание эффекта с увеличением количества растворенного кислорода (при ухудшении качества очистки раствора). Следует еще отметить, что наблюдавшиеся потенциалы падения капель превышали потенциалы падения столба твердых частиц в 10^5—10^6 раз.

§ 104. Влияние магнитного поля на падение ртутных капель [27]

Влияние магнитного поля на процессы, разыгрывающиеся в электролитах, до настоящего времени мало изучено. Поэтому представляло интерес выяснение вопроса о том, может ли магнитное поле влиять на движение ртутных капель.

Рассмотрение будем производить в системе, где капля покоится.

Предположим, что на падающую в поле тяжести каплю наложено внешнее магнитное поле напряженностью **H**, направленное перпендикулярно к вертикальной оси.

Направим ось y вдоль магнитного поля, а ось z — вертикально вниз.

Полный ток, проходящий через систему (падающую каплю), равен нулю.

Мы видели, однако, что в системе существует распределение объемных и поверхностных токов, компенсирующих друг друга лишь результативно. Распределение потенциала электрического поля вне двойного слоя определяется формулой (102,23). В растворе вокруг капли существует объемный ток, плотность которого **j** равна

$$\mathbf{j}^{\text{раст}} = -\varkappa \operatorname{grad} \varphi.$$

На единицу объема раствора, в котором протекает объемный ток, действует сила Лоренца

$$\mathbf{F}^{\text{раст}} = \frac{1}{c}[\mathbf{j}^{\text{раст}}\mathbf{H}]. \tag{104,1}$$

Помимо объемного тока вне капли, существует еще ток внутри капли. Действительно, поверхностный ток, образованный движением зарядов внутренней обкладки двойного слоя, в силу закона сохранения заряда создает внутри капли объемный ток. Закон сохранения заряда гласит:

$$\operatorname{div}(\mathbf{j}_{\text{пов}}) + j_n^{\text{рт}} = 0, \tag{104,2}$$

где $\mathbf{j}_{\text{пов}}$ — поверхностный ток, равный

$$\mathbf{j}_{\text{пов}} = -\varepsilon \mathbf{v}_t,$$

и $j_n^{\text{рт}}$ — нормальный к поверхности компонент тока внутри ртутной капли.

Подставляя значение $\mathbf{v}_t$, находим:

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{пов}} = -\frac{2\varepsilon v_0 \cos\theta}{a}. \tag{104,3}$$

С помощью (104,2) и (104,3) для тока внутри капли имеем.

$$\mathbf{j}^{\text{рт}} = -\frac{2v_0\varepsilon}{a}\mathbf{k},$$

где **k** — орт в направлении оси z. Тогда сила, действующая на единицу объема ртутной капли, равна

$$\mathbf{F}^{\text{рт}} = \frac{1}{c}[\mathbf{j}^{\text{рт}}\mathbf{H}] = \frac{2v_0\varepsilon H}{ac}\mathbf{i}, \tag{104,4}$$

где **i** — орт в направлении оси x.

Сила, действующая со стороны магнитного поля на двойной слой, равна нулю, так как его обкладки имеют разные заряды и движутся в одном направлении.

Зная систему объемных сил, действующих на раствор и жидкость внутри капли, мы можем написать уравнения движения для обеих жидкостей. Именно, в системе координат, в которой капля покоится, для внешней жидкости (раствора) имеем:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\frac{p}{\rho} &= \nu\Delta\mathbf{v} + \frac{V(\rho-\rho')}{\rho}g\mathbf{k} + \mathbf{F}^{\text{раст}}, \\ \operatorname{div}\mathbf{v} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{104,5}$$

Для внутренней жидкости (ртути) аналогично

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\frac{p'}{\rho'} &= \nu'\Delta\mathbf{v}' + \mathbf{F}^{\text{рт}}, \\ \operatorname{div}\mathbf{v}' &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{104,6}$$

На границе жидкостей должна выполняться система граничных условий

$$\left.\begin{aligned} p_{rr} &= p'_{rr} + p_\sigma, \\ p_{r\theta} &= p'_{r\theta}, \\ p_{r\varphi} &= p'_{r\varphi}, \\ v_r &= v'_r = 0, \\ v_\theta &= v'_\theta, \\ v_\varphi &= v'_\varphi \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r = a. \tag{104,7}$$

Кроме того, при $r = 0$ скорость внутренней жидкости должна оставаться конечной.

Отличие написанных уравнений и граничных условий от тех, которые имели место при падении капли в поле тяжести в отсутствие магнитного поля, связано с тем, что в магнитном поле компонент скорости v_φ и соответствующие компоненты тензора напряжений нельзя уже положить равными нулю.

Решение написанной системы уравнений и граничных условий будем искать в предположении, что скорость, приобретаемая каплей под действием магнитного поля, мала по сравнению со скоростью, развиваемой каплей в поле тяжести. Это предположение, которое выполняется при всех разумных значениях напряженности магнитного поля, позволяет решать задачу по методу последовательных приближений.

Напишем скорости и давления внешней и внутренней жидкости в виде

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_1,$$
$$p = p_0 + p_1,$$
$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}'_0 + \mathbf{v}'_1,$$
$$p' = p'_0 + p'_1,$$

где индексом нуль отмечены значения величин в отсутствие магнитного поля, а величины с индексом единица удовлетворяют уравнениям

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\frac{p_1}{\rho} &= \nu\,\Delta\mathbf{v}_1 + \mathbf{F}^{\text{раст}}, \\ \operatorname{div}\mathbf{v}_1 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{104,8}$$

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\frac{p'_1}{\rho'} &= \nu'\,\Delta\mathbf{v}'_1 + \mathbf{F}^{\text{рт}}, \\ \operatorname{div}\mathbf{v}'_1 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{104,9}$$

Решение уравнений (104,8) и (104,9) будем искать в виде

$$\left.\begin{aligned} v_r &= f(r)\sin\theta\cos\varphi, \\ v_\theta &= \Psi(r)\cos\theta\cos\varphi, \\ v_\varphi &= \sin\varphi\,[\alpha(r) + \beta(r)\sin^2\theta], \\ p &= \mu\gamma(r)\sin\theta\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{104,10}$$

Здесь $f(r)$, $\Psi(r)$, $\alpha(r)$ и $\beta(r)$ — неизвестные функции радиуса. θ и φ — соответствующие углы в сферической системе координат.

Если записать уравнение (104,8) в сферической системе координат, то функции от радиуса должны удовлетворять системе уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \alpha(r) &= -\Psi(r), \\ f' - \frac{2\Psi}{r} + \frac{2f}{r} + \frac{\beta}{r} &= 0, \\ -\gamma' + \frac{4f'}{r} + f'' - \frac{\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} &= 0, \\ \frac{\gamma}{r} + \alpha'' + \frac{2\alpha'}{r} + \frac{2\beta}{r^2} - \frac{2f}{r^2} + \frac{2\Psi}{r^2} - \frac{2\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} &= 0, \\ \beta'' + \frac{2\beta'}{r} - \frac{6\beta}{r^2} + \frac{3\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{104,11}$$

Здесь штрихи над функциями обозначают дифференцирование по r.

Движение жидкости внутри капли определяется аналогичными уравнениями.

Решение системы может быть проведено стандартными методами. Результатом решения системы уравнений (104,11) служат выражения для скоростей и давления внутри капли

$$\left.\begin{aligned} v_r' &= (F + Xr^2)\sin\theta\cos\varphi, \\ v_\theta' &= \left(F + \frac{B}{2}r^2 + 2Xr^2\right)\cos\theta\cos\varphi, \\ v_\varphi' &= \sin\varphi\left[\left(-F - \frac{B}{2}r^2 - 2Xr^2\right) + Br^2\sin^2\theta\right], \\ p' &= 10X\mu' r\sin\theta\cos\varphi + \frac{2v_0\varepsilon H}{ac}r\sin\theta\cos\varphi, \end{aligned}\right\} \quad (104,12)$$

где величины F, X, B — константы интегрирования.

При этом скорости удовлетворяют требованию конечности в начале координат.

Если обозначить

$$n = \frac{v_0\varepsilon H}{c}, \quad (104,13)$$

то для скоростей и давления вне капли решение системы уравнений аналогичной (104,11), дает:

$$\begin{aligned} v_r' &= \left(\frac{D_1}{r^3} + \frac{E_1}{r} + U\right)\sin\theta\cos\varphi, \\ v_\theta &= \left(\frac{A_1 - D_1}{2r^3} + \frac{na^2}{4\mu r} + \frac{E_1}{2r} + U\right)\cos\theta\cos\varphi, \\ v_\varphi &= \sin\varphi\left[\left(\frac{D_1 - A_1}{2r^3} - \frac{na^2}{4\mu r} - \frac{E_1}{2r} - U\right) + \left(\frac{A_1}{r^3} + \frac{na^2}{2\mu r}\right)\sin^2\theta\right], \\ p &= \mu\left(\frac{na^2}{2\mu r^2} + \frac{E_1}{r^2}\right)\sin\theta\cos\varphi. \end{aligned}$$

В этих выражениях учтено требование конечности скорости при $r \to \infty$.

Постоянные величины F_1, D_1, E_1, A и т. д. в скоростях должны быть определены из граничных условий (104,7), дающих следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} F + Xa^2 &= 0, \\ \frac{D_1}{a^3} + \frac{E_1}{a} + U &= 0, \\ F + \frac{Ba^2}{2} + 2Xa^2 &= \frac{A_1}{2a^3} - \frac{D_1}{2a^3} + \frac{na}{\mu} + \frac{E_1}{2a} + U, \\ Ba^2 &= \frac{A_1}{a^3} + \frac{na}{2\mu}, \\ \mu' Ba &= \left(-\frac{4A_1}{a^4} - \frac{n}{\mu}\right)\mu, \\ -6Xa\mu' - 2n &= -\frac{n}{2} - \frac{3\mu E_1}{a^2} - \frac{6U\mu}{a}, \\ \mu'\left(3Xa + \frac{Ba}{2}\right) &= \mu\left(\frac{3D_1}{a^4} - \frac{n}{2\mu} - \frac{2A_1}{a^4}\right). \end{aligned}$$

В результате решения этой, несколько громоздкой системы уравнений может быть найдена скорость движения жидкости на бесконечности относительно капли. Она оказывается направленной вдоль оси x, т. е. перпендикулярно к полю тяжести и магнитному полю, и равной

$$U = -\frac{a}{\mu}\frac{v_0 \varepsilon H}{c}\frac{\mu+\mu'}{3\mu'+2\mu}, \qquad (104,14)$$

где v_0 — скорость на поверхности. Скорость капли в направлении оси x окончательно получается равной

$$U = \frac{ga^3}{3\mu}\frac{\varepsilon H}{c}\frac{(\mu+\mu')(\rho-\rho_1)}{(3\mu'+2\mu)\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon}{\varkappa}\right)}. \qquad (104,15)$$

Последняя формула показывает, что в результате воздействия магнитного поля на систему объемных токов падающая ртутная капля приобретает скорость тем бóльшую, чем больше скорость ее падения, а также напряженность магнитного поля.

Абсолютная величина этой скорости невелика, поскольку в знаменатель (104,15) входит скорость света c. Однако числовые оценки показывают, что в полях напряженностью порядка 10^5 гаусс эффект имеет наблюдаемую величину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Рейсс, Soc. Nat. Met. Moscou 2, 327 (1809).
2. В. Г. Левич, ЖФХ 21, 689 (1947).
3. M. Smoluchowsky, Graetz Handbuch der Elektricität und des Magnetismus, Barth. Leipzig, v. II, p. 366, 1921.
4. Bikerman, Zs. phys. Chem. A. 163, 378 (1933); 171 (1934); Trans. Far. Soc. 36, 154 (1940); А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ 21, в. 3 (1947).
5. Hermans, Phil. Mag. 26, 650 (1936).
6. D. Henry, Proc. Roy. Soc. (A) 133, 106 (1931).
7. F. Booth, Proc. Roy. Soc. (A) 203, 514 (1950); J. Chem. Phys. 18, 1361 (1950).
8. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ 19, 573 (1945).
9. Н. А. Балашова и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР 20, 449 (1938).
10. Christiansen, Ann. Phys. (4) 12, 1072 (1903).
11. А. Н. Фрумкин, ЖОХ 49, 207 (1917).
12. Bodforss, Zs. Elektrochem. 29, 127 (1923).
13. Crowford, Phill. Mag. 16, 268 (1933).
14. Crawford, Gatly a. McKay, Phil. Mag. 23, 1079 (1937).
15. Н. А. Бах, Acta physicochimica URSS 1, 27 (1934).
16. А. Н. Фрумкин и Б. П. Брунс, Acta physicochimica URSS 1, 232 (1934).
17. Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, Л. В. Ванюкова, Э. Ю. Золотаревская и др., Acta physicochimica URSS 9, 359 (1938); З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР 20, 293 (1938); З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Третьяков, ЖФХ 19, 358 (1945).
18. Stackelberg, Antweiler u. Kieselbach, Zs. Elektrochem 44, 663 (1938); Antweiler, Zs. Elektrochem. 44, 719, 831, 888 (1938).

19. Stackelberg, Zs. Elektrochem. **45**, 190 (1939).
20. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖФХ **13**, 1454 (1939); **15**, 475 (1941).
21. В. Г. Левич, ЖФХ **21**, 689 (1947); А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ **19**, 573 (1943).
22. В. Г. Левич, ЖФХ **21**, 689 (1947); А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ **21**, 657 (1947).
23. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **21**, 1031 (1947).
24. И. А. Багоцкая, ЖФХ **24**, 3 (1950).
25. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ **21**, 953 (1947).
26. А. И. Федосов, ЖФХ **29**, в. 5, 822 (1955).
27. В. Г. Левич, В. А. Мямлин, ЖФХ **31**, 2453 (1957).

ГЛАВА X

ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

§ 105. Полярографический метод

В последние годы чрезвычайно широкое распространение получил так называемый полярографический метод химического анализа растворов, основанный на интерпретации вольтамперных характеристик, получающихся при восстановлении или окислении веществ на капельном ртутном электроде.

Теории и практике полярографического метода посвящено очень много работ, обзорных статей и монографий [1].

Первый полярограф был создан в 1925 г. Гейровским. Это был электролизер, катодом которого служила капля ртути, вытекающая из тонкого капилляра (рис. 82). Зависимость силы тока от напряжения (вольтамперная характеристика разряда) автоматически записывалась на фотопленку. Такие диаграммы получили название полярограмм, а сами кривые сила тока — напряжение, изображенные на них, — полярографических кривых. Характер полярограмм на капельном ртутном электроде в принципе не отличается от вольтамперных характеристик у обычного твердого электрода (см. рис. 46). До достижения потенциалом значения, достаточного для начала электрохимической реакции, через электролизер идет весьма малый ток заряжения. Когда же приложенная разность потенциалов достигает требуемой для этого величины, ток в полярографе резко возрастает. Дальнейшее увеличение приложенной разности потенциалов приводит к установлению режима концентрационной поляризации, при котором ток, текущий на электрод, не зависит более от величины э. д. с. и представляет предельный диффузионный ток. Величина последнего, как будет показано ниже, на капельном ртутном

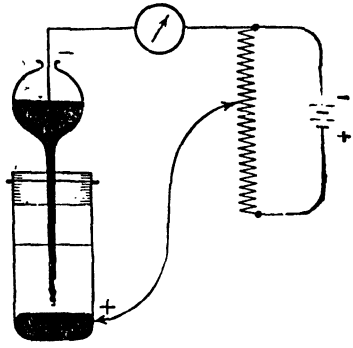


Рис. 82. Схема полярографа.

электроде, так же как и на твердом электроде, пропорциональна концентрации выделяющегося на электроде вещества. Последнее обстоятельство служит основой полярографического метода. Если в растворе имеется несколько веществ, выделяющихся на ртутном электроде при различных значениях приложенной э. д. с., то началу процесса выделения каждого из них соответствует скачок или ступенька на полярографической кривой при соответствующих значениях э. д. с. Такие ступеньки получили название полярографических волн. Появление на полярограмме волны при некотором характерном для данного вещества значении э. д. с. свидетельствует о наличии этого вещества в растворе. На рис. 45 приведена полярограмма раствора, содержащего несколько различных ионов. Качественный анализ раствора производится [1]) по положениям относительно стандартного электрода различных волн на полярограмме. Основу количественного анализа составляет измерение высоты волн, т. е. величины предельных диффузионных токов.

Поскольку диффузионные токи пропорциональны концентрации ионов, а коэффициент пропорциональности точно известен (см. ниже), искомая концентрация может быть найдена непосредственно из высоты волн.

Все сказанное в равной мере справедливо для любого твердого электрода.

Особенностями ртутного электрода, обусловившими его широкое распространение на практике, служит следующее:

1. Поверхность капающего ртутного электрода периодически и при этом достаточно быстро обновляется. Благодаря этому электрохимическая реакция постоянно происходит на свежей металлической поверхности и не искажается загрязнениями, продуктами реакции, пузырьками газа, возникающими в процессе реакции, и т. п.

2. Периодическое капание капли ртутного электрода создает значительную и притом хорошо воспроизводимую конвекцию раствора.

3. Теория капающего ртутного электрода была сравнительно давно разработана Ильковичем, вычислившим величину предельного диффузионного тока на капельном электроде.

В настоящее время из перечисленных особенностей ртутного электрода существенное значение имеет лишь первая, так как получение воспроизводимого устойчивого режима размешивания на твердом электроде не составляет особого труда в случае дискового электрода, а теория твердого электрода разработана не менее полно, чем теория капающего электрода.

Однако обновление поверхности имеет такое большое практическое значение, что, несмотря на сложность и хрупкость поляро-

---

[1]) Здесь следует отметить, что на практике для анализа определяется не потенциал выделения, зависящий от концентрации раствора, а так называемый потенциал полуволны (см. ниже).

графической аппаратуры, полярограф до настоящего времени применяется в аналитической химии значительно чаще электролизера с твердым электродом. Обычно капельный электрод служит катодом электролизера, но иногда он применяется и в качестве анода. В последнем случае его применение ограничено областью потенциалов, лежащих ниже окислительного потенциала ртути. В качестве второго электрода в полярографе применяется ртутный электрод достаточно большой площади, потенциал которого остается практически постоянным и не зависит от приложенной э. д. с. Это обстоятельство позволяет в дальнейшем рассматривать теорию капельного электрода, не учитывая явлений поляризации у второго электрода.

В ряде случаев вольтамперные характеристики в полярографе не имеют нормального вида (см. рис. 89), а обнаруживают более или менее резкие пики, именуемые полярографическими максимумами. Теория этих явлений также имеет существенное значение для полярографии и будет изложена ниже.

Полярографический метод применяется для анализа содержащихся в растворах ионов всех металлов, кислорода, водорода и большого числа органических веществ. Он пригоден для определения весьма малых концентраций (порядка 10^{-2}—10^{-6} молей на литр, а в отдельных случаях и более низких). Точность получаемых данных составляет $\pm 5\%$ при самых низких и $\pm 2\%$ при концентрациях порядка 10^{-2}—10^{-4} молей на литр [2]. Применение полярографа не ограничивается чисто аналитическими измерениями. Как будет пояснено ниже, он является очень удобным прибором для изучения кинетики электрохимических реакций.

§ 106. Режим движения жидкости в висящей ртутной капле

Для построения теории полярографического метода основной интерес представляет картина распределения скоростей жидкости внутри вытекающей ртутной капли и в непосредственно прилегающей к ней области раствора. Непосредственные визуальные наблюдения [3] над моделью капельного электрода — струйкой окрашенной воды, вытекающей через капилляр, покрытый воском, в каплю неокрашенной воды, висящую на кончике капилляра, — позволили выяснить картину внутреннего движения в капле.

Визуальные наблюдения над движением раствора вблизи капли, вызываемым внутренним движением в капле, изучались Б. Н. Кабановым и Т. А. Крюковой [4]. В раствор вводился обработанный соответствующим образом угольный порошок. Наблюдения за движением частиц угля позволили Т. А. Крюковой с довольно большой степенью точности (порядка 10—15%) определять скорости движения раствора в различных условиях. Полученные данные показывают, что

картина распределения скоростей вне и внутри висящей капли довольно сложна и в значительной мере изменяется с изменением ряда факторов — скорости вытекания ртути из капилляра, потенциала капли и концентрации раствора.

Существуют два предельных режима движения жидкости.

Первый из них в наиболее чистом виде проявляется при потенциале капельного электрода, равном потенциалу максимума электрокапиллярной кривой. Струя жидкости, вытекающая из капилляра, пробивает каплю до дна и растекается затем в тангенциальном направлении (рис. 83, *а*). Внутри капли возникает система симметричных вихрей, аналогичных тем, которые имеются внутри свободно движущейся капли. Движение поверхности ртутной капли увлекает прилегающие слои раствора. В растворе вблизи свободной нижней поверхности капли устанавливается распределение скоростей, близкое к тому, которое имеет место около передней части свободно движущейся капли. Вблизи верхней части капли из-за тормозящего действия кончика капилляра распределение скоростей будет, разумеется, сильно отличаться от распределения скоростей вблизи кормовой части свободно движущейся капли. Если, сохраняя неизменной скорость вытекания ртути из капилляра, изменять потенциал поверхности капли, сдвигая его в ту или иную сторону от потенциала максимума электрокапиллярной кривой, то режим движения также изменяется (рис. 83, *б*). Движение в тангенциальном направлении на большей части капли затормаживается. Область подвижной поверхности капли постепенно сокращается, тогда как остальная часть поверхности неподвижна в тангенциальном направлении и может совершать движение лишь в радиальном направлении. При достаточном удалении от потенциала максимума электрокапиллярной кривой тангенциальное движение полностью заторможено и движение жидкости в капле происходит только в радиальном направлении. Капля равномерно расширяется в радиальном направлении подобно раздуваемому резиновому шару.

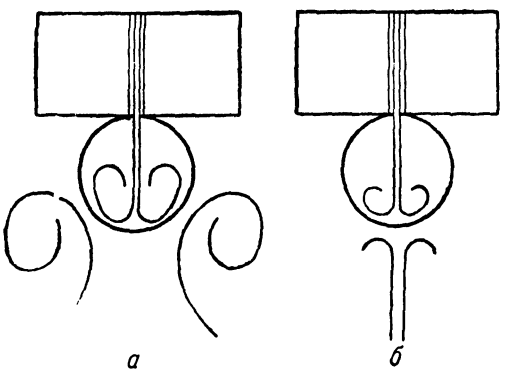


Рис. 83. Движения раствора возле капли ртути и в ней самой, вызванные вытеканием ее из капилляра.

а — в 0,1 н. KCl при потенциале максимума электрокапиллярной кривой; *б* — в том же растворе, но при потенциале — 1,6 *в*.

Причины торможения поверхности ртути были подробно рассмотрены в § 99. Здесь мы только укажем, что механизм торможения

поверхности капли ничем не отличается от механизма торможения свободно движущихся капель, рассмотренного в § 99. Ширина той области потенциалов, в которой происходит вихревое тангенциальное движение, а также размер области незаторможенного движения на

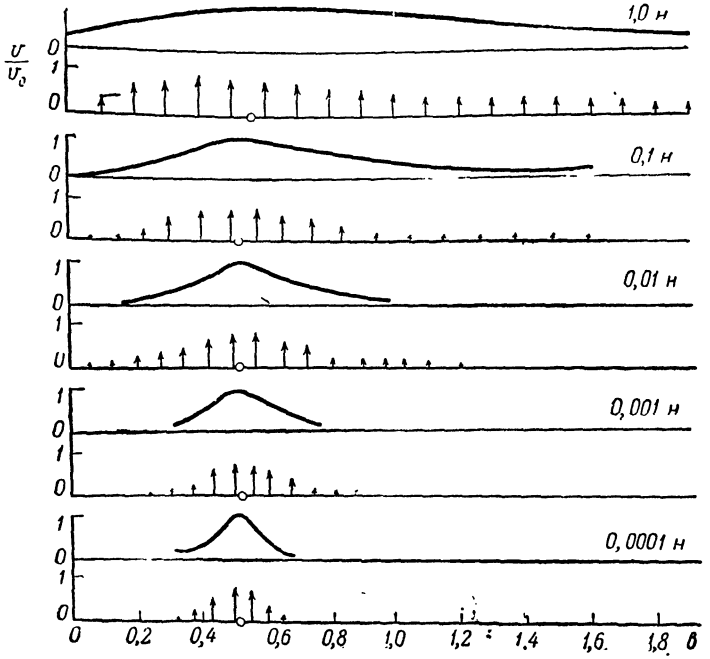


Рис. 84. Относительные значения скорости тангенциального движения жидкости вблизи растущей капли в растворах KCl при различных потенциалах капли для различных концентраций.

Стрелки — приближенные опытные значения по данным Т. А. Крюковой; сплошные кривые — теоретические.

поверхности капли существенно зависят от скорости вытекания ртути из капилляра и концентрации постороннего электролита. С увеличением скорости вытекающей ртути область, в которой напор струи достаточен для преодоления тормозящих сил на поверхности, расширяется. Благодаря этому и область потенциалов, в которой наблюдается тангенциальное движение, расширяется. Увеличивается также размер зоны тангенциального движения на поверхности капли.

Снижение концентрации постороннего электролита приводит к резкому возрастанию торможения на поверхности. Поэтому при переходе к небольшим концентрациям постороннего электролита

область потенциалов, при которых возможно тангенциальное движение на поверхности, резко сужается. Одновременно происходит уменьшение размеров зоны, охваченной тангенциальным движением. Все сказанное иллюстрируется схемами (рис. 84 и 85). Стрелками изображены найденные Т. А. Крюковой [4] скорости тангенциального движения поверхности ртути при различных потенциалах поверхности капли, скорости вытекания ртути и концентрации постороннего электролита в растворе. Скорости движения поверхности измерялись по движению частичек угля. Максимальный размер стрелок отвечает

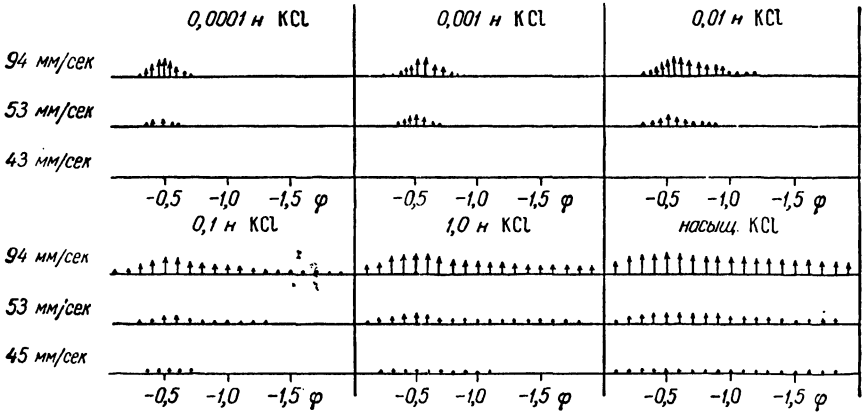


Рис. 85. Изменение скорости движения раствора возле капли ртути в зависимости от потенциала при различных линейных скоростях течения ртути в капилляре и концентрациях хлористого калия (по данным Т. А. Крюковой).

скоростям в 5—6 *мм/сек*. Измерения скоростей производились в условиях идеально поляризуемого электрода, когда на его поверхности не происходило никаких электрохимических реакций. Измерения скоростей производились при скорости вытекания ртути из капилляра, равной 43 *мм/сек*. Из рисунка видно, что при такой скорости вытекания тангенциальное движение практически отсутствует при концентрациях раствора ниже 0,1 н. Напротив, при скорости течения примерно вдвое большей тангенциальное движение наблюдается и в сравнительно разбавленных растворах, причем оно захватывает тем больший интервал потенциалов, чем выше концентрация раствора (рис. 85).

Полярографический анализ обычно стремятся проводить так, чтобы увеличение размеров капли происходило в условиях чисто радиального движения жидкости. Такой режим расширения капли будем называть радиальным, а условия движения, при котором на

радиальное расширение накладывается описанное выше вихревое движение в капле, — вихревым режимом. В следующих параграфах будет изложена теория полярографа в условиях радиального режима расширения капли.

§ 107. Диффузионный ток на капельный ртутный электрод при наличии добавки постороннего электролита. Случай обратимых реакций

Обычно в полярографической практике применяются растворы со значительными добавками постороннего электролита. Это связано не только со стремлением снизить бесполезное падение потенциала в растворе, но и с тем, что при значительных падениях потенциала в растворе на капельном электроде возникают специфические явления, приводящие к появлению максимума на полярографических кривых.

Рассмотрим явления, происходящие на капельном электроде, когда в растворе содержится значительная добавка постороннего электролита, так что его концентрация весьма велика по сравнению с концентрацией восстанавливающегося вещества c. В этом случае, как было показано в § 53, миграцией ионов можно пренебречь и диффузия заряженных и незаряженных частиц определяется одними и теми же законами диффузии.

Рассмотрим поверхность ртутной капли, вытекающей из кончика капилляра.

Поскольку объем капли возрастает во времени (до наступления отрыва), поверхность капли движется в радиальном направлении. Предположим, что рост капли не сопровождается тангенциальным движением ее поверхности. В этих условиях увеличение капли будет происходить подобно росту раздуваемой резиновой оболочки. Скорость радиального движения поверхности капли может быть легко выражена через скорость течения ртути в капилляре, если принять, что капля имеет сферическую форму (т. е. отвлечься от искажения формы капли у края капилляра). Пусть линейная скорость течения ртути в капилляре равна U_0[1]). Тогда через сечение капилляра в секунду вытекает объем ртути, равный $\frac{\pi d^2 U_0}{4}$, где d — диаметр капилляра. Эта величина представляет приращение объема капли за 1 *сек*

$$\Delta V = \frac{\pi d^2 U_0}{4}.$$

Объем капли, начавшей расти в момент времени $t = 0$, к моменту t будет характеризоваться выражением

$$V(t) = \Delta V \cdot t = \frac{\pi d^2 U_0 t}{4}.$$

---

[1]) U_0 представляет собой, разумеется, усредненную по сечению капилляра скорость вытекания.

Поэтому радиус капли в момент t равен

$$a(t)=\left[\frac{3}{4\pi}V(t)\right]^{1/3}=\left(\frac{3d^2U_0}{16}\right)^{1/3}t^{1/3}.$$

Радиальная скорость поверхности капли равна

$$v_a=\frac{da}{dt}=\frac{1}{3}\left(\frac{3}{16}d^2U_0\right)^{1/3}\frac{1}{t^{2/3}}.$$

Для дальнейших вычислений удобно ввести обозначение

$$\gamma=\left(\frac{3d^2U_0}{16}\right)^{1/3}.$$

Отсюда выражение для радиальной скорости примет вид

$$a(t)=\gamma t^{1/3}, \tag{107,1}$$

$$v_a=\frac{1}{3}\frac{\gamma}{t^{2/3}}. \tag{107,2}$$

Расширение капли приводит к возникновению радиального движения раствора.

Введем сферическую систему координат с началом в центре капли. При радиальном расширении капли скорость жидкости v_r будет зависеть только от координаты r. Уравнение непрерывности дает:

$$v_r\cdot 4\pi r^2=\text{const}$$

или, учитывая, что на поверхности капли $r=a$ и $v_r=v_a$,

$$v_r=v_a\frac{a^2}{r^2}. \tag{107,3}$$

Радиальное расширение капли имеет весьма существенное значение для диффузии частиц из раствора к поверхности ртути. Оно сказывается двояко: раствор приходит в движение, обратное направлению диффузии, что осложняет картину последней; в процессе роста капли растет величина поверхности, в которой происходит диффузия вещества из раствора.

В этом отношении радиальное расширение капли принципиально отличается от поступательного движения бесконечной плоскости. Нетрудно видеть, что поступательное движение бесконечной плоскости в несжимаемой жидкости представляет чисто кинематический эффект и не влияет на диффузионный процесс.

Уравнение конвективной диффузии к поверхности расширяющейся капли, написанное в сферических координатах, имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t}+v_r\frac{\partial c}{\partial r}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right). \tag{107,4}$$

В уравнении (107,4) учтено, что концентрация диффундирующего вещества зависит только от радиуса-вектора r, а не от сферических углов θ и φ. Радиальная скорость v_r определяется формулой (107,3).

Решение уравнения (107,4) должно быть получено при следующих граничных и начальных условиях: в начальный момент времени $t = 0$ концентрация раствора постоянна и равна

$$c = c_0. \tag{107,5}$$

После наложения э. д. с., при $t > 0$, потенциал капельного электрода остается постоянным. Если на поверхности ртутного электрода происходит обратимая электродная реакция, так что концентрация реагирующего вещества связана с потенциалом формулой (44,3), то постоянство потенциала означает постоянство концентрации у поверхности электрода. Мы будем исходить из граничного условия для обратимых процессов

$$c = c(\varphi) \quad \text{при} \quad r = a, \tag{107,6}$$

где φ — потенциал капельного электрода, измеренный по отношению к аноду ячейки, связанный с концентрацией формулой

$$c(\varphi) = c_0 A e^{-\frac{nF\varphi}{RT}},$$

где константа A пропорциональна коэффициенту активности ионов и зависит от характера электрохимического процесса.

Концентрация реагирующего вещества вдали от капельного электрода остается постоянной во времени:

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad r \to \infty. \tag{107,7}$$

Последнее означает, что мы пренебрегаем общим обеднением раствора в ходе электролиза. Решение уравнения (107,4) при условиях (107,5) — (107,7) весьма затруднительно. Однако уравнение (107,4) можно существенно упростить, если допустить, что конвективная диффузия вещества происходит в весьма тонком слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности капельного электрода. Исходя из изложенного (см. § 61), мы можем предположить, что падение концентрации реагирующего вещества в диапазоне от c_0 до $c(\varphi)$ происходит в пограничном слое, толщина которого весьма мала по сравнению с радиусом капли. Это допущение, разумеется, не имеет места в самом начале роста капли. Однако, как будет показано ниже, начальный период роста капли не дает сколько-нибудь заметного вклада в полный ток, идущий на каплю за все время ее существования. Если толщина диффузионного пограничного слоя δ' мала по сравнению с радиусом капли a, то диффузионный слой является почти плоским, а скорость движения жидкости в пограничном слое мало отличается от скорости движения на самой поверхности ртути.

Поскольку диффузия происходит в тонком слое малой кривизны, в уравнении (107,4) можно положить координату r равной

$$r \approx a(t) + y, \tag{107,8}$$

где $y \ll a(t)$.

При этом, очевидно,

$$\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} \approx \frac{1}{a}\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{a}\frac{\partial c}{\partial y},$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \approx \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}.$$

В уравнении (107,4) можно опустить член $\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial y}$, как малый по сравнению с $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$, так как

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \approx \frac{c}{\delta'^2} \gg \frac{1}{a}\frac{\partial c}{\partial y} \approx \frac{1}{a}\frac{c}{\delta'}.$$

Далее, при замене переменных по формуле (107,8) имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y + \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)\frac{\partial y}{\partial t} = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y - \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)\frac{\partial a}{\partial t} = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y - \frac{\gamma}{3t^{2/3}}\frac{\partial c}{\partial y}. \tag{107,9}$$

Скорость жидкости при радиальном расширении капли v_r можно характеризовать следующим выражением:

$$v_r = v_a\frac{a^2}{r^2} \approx v_a\frac{1}{\left(1+2\frac{y}{a}\right)} \approx v_a - 2v_a\cdot\frac{y}{a} = \frac{\gamma}{3t^{2/3}} - \frac{2}{3}\frac{y}{t}. \tag{107,10}$$

Подставляя в уравнение (107,4) эти значения $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r$ из выражения (107,9) и v_r из формулы (107,10) и опуская член старшего порядка малости $\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}$, переписываем уравнение (107,4)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y - \frac{\gamma}{3t^{2/3}}\frac{\partial c}{\partial y} + \left(\frac{\gamma}{3t^{2/3}} - \frac{2}{3}\frac{y}{t}\right)\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2},$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{2}{3}\frac{y}{t}\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{107,11}$$

Будем пытаться свести это уравнение к обычному уравнению диффузии в неподвижной среде, вводя новую переменную

$$z = f(t)\cdot y, \tag{107,12}$$

где $f(t)$ — неизвестная функция времени, которую мы подберем так, чтобы в уравнении (107,11) выпал член, содержащий первую производную.

Очевидно,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)\frac{\partial z}{\partial t} = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \frac{\partial c}{\partial z}\cdot yf'(t),$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_t = \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t \frac{\partial z}{\partial y} = f(t)\frac{\partial c}{\partial z}.$$

Отсюда вместо (107,11) получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \left[yf'(t) - \frac{2}{3}\cdot\frac{y}{t}f(t)\right]\frac{\partial c}{\partial z} = D[f(t)]^2\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \qquad (107,13)$$

Выбирая $f(t)$ равным

$$f(t) = t^{2/3},$$

добиваемся обращения в нуль выражения, заключенного в скобки и стоящего перед $\frac{\partial c}{\partial z}$. Тогда получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Dt^{4/3}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \qquad (107,14)$$

Вводя новую переменную

$$\tau = \frac{3D}{7}t^{7/3}, \qquad (107,15)$$

получаем окончательно:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \qquad (107,16)$$

Решение уравнения (107,16), удовлетворяющее начальному и граничным условиям

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad \tau = 0, \qquad (107,17)$$

$$c = c(\varphi) \quad \text{при} \quad z = 0, \quad \tau > 0, \qquad (107,18)$$

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad z \to \infty, \qquad (107,19)$$

имеет вид

$$c(z, \tau) = \frac{2[c_0 - c(\varphi)]}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{z}{2\sqrt{\tau}}} e^{-x^2}\,dx + c(\varphi). \qquad (107,20)$$

Нас интересует диффузионный ток, текущий на каплю полярографа в данный момент. Для нахождения его следует вычислить плотность тока i, равную

$$i = (Fn)D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = (Fn)D\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0}\cdot\frac{\partial z}{\partial y} = (nF)D\frac{c_0 - c(\varphi)}{\sqrt{\pi\tau}}\cdot f(t) =$$

$$= \frac{(nF)D[c_0 - c(\varphi)]t^{2/3}}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi Dt^{2/3}}} = \left(\frac{7}{3\pi}\right)^{1/2}(Fn)D^{1/2}t^{-1/2}[c_0 - c(\varphi)]. \qquad (107,21)$$

Полный ток на каплю равен

$$I_{\text{Ильк}} = 4\pi a^2 i = 4\left(\frac{7\pi}{3}\right)^{1/2} \gamma^2 D^{1/2} (nF)\, t^{1/6} [c_0 - c(\varphi)]. \quad (107,22)$$

Формула (107,22), представляющая основное соотношение полярографического анализа, была выведена впервые Ильковичем [5] и носит название формулы Ильковича.

На практике величину γ выражают обычно через вес вытекающей ртути по формуле

$$\gamma = \left(\frac{3}{16} d^2 U_0\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{m}{\rho}\right),$$

где ρ — плотность ртути и m — масса ртути, вытекающая в 1 *сек*. Подстановка числовых значений дает:

$$I_{\text{Ильк}} = 0{,}732 \cdot n \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [c_0 - c(\varphi)]. \quad (107,23)$$

Здесь c выражено в молях на миллилитр. В практических единицах и при концентрации c_t в миллимолях на литр

$$I_{\text{Ильк}} = 706 FD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [c_0 - c(\varphi)]\ \textit{мка}. \quad (107,24)$$

Формула Ильковича показывает, что ток, текущий на капельный электрод, пропорционален $t^{1/6}$ концентрации выделяющегося на электроде вещества и массе ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени в степени $^2/_3$ (t — время жизни капли).

Рост полного тока на капельный электрод во времени можно наглядно пояснить следующим рассуждением. Формула (107,21) показывает, что эффективная толщина диффузионного слоя δ', равная

$$\delta' = \frac{FnD[c_0 - c(\varphi)]}{i} = \left(\frac{3\pi}{7}\right)^{1/2} \sqrt{Dt}, \quad (107,25)$$

увеличивается во времени пропорционально $\sqrt{t}$, как и в случае неподвижного раствора (см. § 61).

Поверхность капли растет пропорционально квадрату ее радиуса a^2, т. е. (см. (107,1)) $t^{2/3}$. Рост полного тока обусловлен тем, что величина поверхности капли растет быстрее, чем увеличивается толщина диффузионного слоя δ', которая пропорциональна $t^{1/2}$. Нужно, однако, иметь в виду, что период капания обычно весьма мал. Поэтому на практике за время измерения капли успевают смениться несколько раз.

В практической работе измеряют среднюю величину показаний гальванометра, которая пропорциональна среднему значению тока,

текущего на каплю за время капания T. Средний ток за время капания определяется как

$$\bar{I}_{\text{Илък}} = \frac{1}{T}\int_0^T I(t)\,dt = 605nD^{1/2}m^{2/3}T^{1/6}[c_0 - c(\varphi)] \qquad (107{,}26)$$

(ток измерен в микроамперах).

То, что ток, текущий на полярограф, в среднем остается постоянным, несмотря на смену капель, связано с хорошей воспроизводимостью гидродинамических условий у каждой из капель.

За короткое время жизни капли диффузионный слой не успевает проникнуть в глубь раствора, и область обедненного раствора сравнительно невелика. Это обстоятельство, а также дополнительное перемешивание раствора, производимое оторвавшейся каплей, и обеспечивают хорошую воспроизводимость величины тока, текущего на каплю.

Формула (107,26) подверглась весьма тщательной экспериментальной проверке.

Ввиду довольно большой точности измерений для получения правильного значения $\bar{I}_{\text{Илък}}$ в непосредственно измеряемые значения силы тока следует вводить поправку на остаточный ток (ток заряжения). Для этого из полного тока вычитается экстраполированное значение тока заряжения (см. рис. 48).

Было показано, что полученное таким образом истинное значение диффузионного тока на каплю пропорционально с точностью до $+0{,}5\%$ концентрации ионов, выделяющихся на ртутном электроде [1].

Линейная зависимость между диффузионным током и произведением $m^{2/3}T^{1/6}$ выполняется [6] с точностью до 3% для различных капилляров или при различных скоростях истечения, если периоды капания лежат между 3 и 6 *сек*.

С той же степенью точности совпадают измеренные и вычисленные по формуле Ильковича (107,26) величины полярографических токов. Формула (107,26) представляет теоретическую основу полярографического анализа и используется на практике для количественного анализа растворов.

Таким образом, создается впечатление, что формула Ильковича подтверждается опытными данными с очень большой степенью точности. Это в свою очередь должно указывать на выполнение исходных предположений о характере распределения скоростей в вытекающей капле, положенных в основу вывода.

В действительности, однако, дело обстоит значительно сложнее. Весьма тщательные измерения Т. А. Крюковой показали, что фактически область применимости формулы Ильковича в чистых растворах весьма узка. Как будет подробно пояснено в § 112, фактически

«радиальный» режим расширения капли имеет место только в исключительных условиях.

Трудность получения чистого радиального режима расширения капли связана с тем, что наряду с описанным выше механизмом возникновения тангенциального движения поверхности капли существует еще и другой механизм, порождающий его. Последний связан с возникновением электрокапиллярного движения поверхности ртутной капли в электрическом поле.

Как удалось установить (см. ниже), появление тангенциального движения существенно влияет на величину тока, текущего на капельный электрод, и формула Илькозича становится неприменимой в этих условиях.

Важная особенность обоих механизмов, приводящих к появлению тангенциального движения, как связанного с вытеканием, так и электрокапиллярного, состоит в том, что первый из них проявляется при низкой концентрации постороннего электролита, а второй — при высокой. По этой причине область, в которой выполнены основные предпосылки, положенные в основу вывода формулы Ильковича, весьма узка. Наблюдающееся очень точное количественное согласие между вычисленными по формуле Ильковича и измеренными значениями тока на капельном электроде объясняется влиянием загрязнений и примесей в растворе, гасящих тангенциальное движение, а также случайной компенсацией погрешностей, получающихся при выводе формулы.

§ 108. Поправки к формуле для диффузионного тока на капельный электрод — учет кривизны поверхности и неравномерности вытекания жидкости

Возросшая точность полярографических измерений потребовала учета более высоких приближений в формуле для диффузионного тока на капельный электрод.

Именно, при выводе формулы (107,26) в разложениях по степеням $\left(\frac{y}{a}\right)$ мы ограничивались первым членом разложения. Это означает пренебрежение кривизной диффузионного слоя. При значительных периодах капания, используемых в современной полярографии, погрешность, возникающая при этом пренебрежении, оказывается ощутимой.

Уточнение формулы для диффузионного тока на капельный электрод с поправкой на кривизну диффузионного слоя может быть проделано путем учета следующих членов разложения по степеням $\left(\frac{y}{a}\right)$.

Именно, вместо (107,10) мы должны написать:

$$v_r = v_a \frac{a^2}{r^2} \approx v_a - 2v_a \frac{y}{a} + 3v_a \frac{y^2}{a^2} = v_a - \frac{2}{3}\frac{y}{t} + \frac{y^2}{t^{4/3}}. \quad (108,1)$$

В этом приближении производная и оператор Лапласа имеют вид

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y + \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)\frac{\partial y}{\partial t} \approx \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y - \frac{\partial c}{\partial y}\frac{da}{dt} = \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y - \frac{\gamma}{3t^{2/3}}\frac{\partial c}{\partial y};$$

$$\Delta c = \frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr} \approx \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2}{a}\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2}{\gamma t^{1/3}}\frac{\partial c}{\partial y}.$$

При выводе формулы Ильковича последним слагаемым в выражении для оператора Лапласа мы пренебрегали.

Подставляя приведенные разложения в уравнение конвективной диффузии к капельному электроду (107,4), находим:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \left(\frac{2}{3}\frac{y}{t} - \frac{y^2}{\gamma t^{4/3}}\right)\frac{\partial c}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2}{\gamma t^{1/3}}\frac{\partial c}{\partial y}\right). \qquad (108,2)$$

Поскольку два слагаемых в уравнении (108,2), представляющие вторые члены разложения по степеням $\left(\frac{y}{a}\right)^2$, малы, решение уравнения (108,2) можно провести по методу последовательных приближений.

Именно, представим концентрацию c в виде

$$c = c_1 + c_2, \qquad (108,3)$$

где c_1 — решение уравнения первого приближения (107,14), даваемое формулой (107,20), а c_2 — по предположению, малая добавка к c_1, обусловленная кривизной диффузионного слоя. Очевидно, что c_2 удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} - \frac{2}{3}\frac{y}{t}\frac{\partial c_2}{\partial y} - D\frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} = \frac{2D}{\gamma t^{1/3}}\frac{\partial c_1}{\partial y} - \frac{y^2}{\gamma t^{4/3}}\frac{\partial c_1}{\partial y}. \qquad (108,4)$$

Решение уравнения (108,4) можно провести, используя замену переменных, найденную в § 107.

Именно, вводя переменные, определенные формулами (107,12) и (107,15), и подставляя вместо c_1 его значение по формуле (107,20), находим:

$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{[c_0 - c(\varphi)]}{\gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{2/7}\tau^{4/14}}e^{-\frac{z^2}{4\tau}} - \frac{[c_0 - c(\varphi)]}{\sqrt{\pi}D\left(\frac{7}{3D}\right)^{1/7}}\frac{z^2 e^{-\frac{z^2}{4\tau}}}{\gamma\tau^{12/14}}. \qquad (108,5)$$

Граничными условиями для неизвестной функции c_2 служат:

$$\left.\begin{aligned} c_2 &= 0 \quad \text{при} \quad \tau = 0,\ z > 0,\\ c_2 &= 0 \quad \text{при} \quad z \to \infty,\\ c_2 &= 0 \quad \text{при} \quad z = 0,\ \tau > 0. \end{aligned}\right\} \qquad (108,6)$$

Для нахождения решения уравнения (108,5) при граничных условиях (108,6) рассмотрим уравнение [1])

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{a z^n}{\tau^{k+\nu}} e^{-\frac{z^2}{4\tau}}, \tag{108,7}$$

где f — некоторая функция переменных τ и z, а n и k — произвольные положительные числа, ν — заданное число.

Общее решение уравнения (108,7) запишем в виде

$$f = \sum_k \sum_n c_{kn} \frac{z^n}{\tau^{k+\nu}} e^{-\frac{z^2}{4\tau}}. \tag{108,8}$$

Подстановка (108,8) в (108,7) приводит к следующей рекуррентной формуле для определения коэффициентов c_{kn}:

$$c_{k-1,\,n}\left(-k-\nu+n+\frac{3}{2}\right) - c_{k,\,n+2}(n+2)(n+1) = \delta_{kk'}\delta_{nn'}\alpha, \tag{108,9}$$

где $\delta_{kk'}$ и $\delta_{nn'}$ — символ Кронекера

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k, \\ 1, & i = k. \end{cases}$$

С помощью рекуррентной формулы (108,9) строим частное решение уравнения (108,5):

$$c' = -\frac{7}{11\sqrt{\pi}} \frac{[c_0 - c(\varphi)]}{\Gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{10/7}} \frac{z^2 e^{-\frac{z^2}{4\tau}}}{\tau^{13/14}} + \frac{28}{11\sqrt{\pi}} \frac{[c_0 - c(\varphi)]}{\Gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}} \tau^{1/14} e^{-\frac{z^2}{4\tau}}. \tag{108,10}$$

На границе области при $z = 0$ и в момент $\tau = 0$ c' имеет вид

$$\left.\begin{aligned} c' &= \frac{28}{11\sqrt{\pi}} \frac{[c_0 - c(\varphi)]}{\Gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}} \tau^{1/14} && \text{при } z = 0, \\ c' &= 0 && \text{при } \tau = 0, \quad z > 0, \\ c' &\to 0 && \text{при } z \to \infty, \ \tau > 0. \end{aligned}\right\} \tag{108,11}$$

Решение уравнения (108,5), удовлетворяющее начальному и граничным условиям (180,6), будем искать в виде

$$c_2 = c' + c'', \tag{108,12}$$

где c' — частное решение (108,10) и c'' — решение диффузионного уравнения (108,5) без правой части, удовлетворяющее начальному и граничным условиям

$$c'' = -c' \text{ при } \left\{\begin{aligned} &z = 0, \ \tau > 0, \\ &\tau = 0, \ z > 0, \\ &z \to \infty, \ \tau > 0. \end{aligned}\right. \tag{108,13}$$

[1]) Решение было проведено по нашей просьбе И. Г. Ивантером.

Для c'' можно написать, пользуясь известным общим решением диффузионного уравнения,

$$c''=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{28}{11\sqrt{\pi}}\frac{c_0-c(\varphi)}{\left(\frac{7}{3D}\right)^{4/7}}\int\limits_{\frac{z}{2\sqrt{\tau}}}^{\infty}\left(\tau-\frac{z^2}{4x^2}\right)^{1/14}e^{-x^2}dx. \quad (108,14)$$

Таким образом,

$$c=c(\varphi)+\frac{2[c_0-c(\varphi)]}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\frac{z}{2\sqrt{\tau}}}e^{-x^2}dx+\frac{28}{11\sqrt{\pi}}\frac{[c_0-c(\varphi)]}{\gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{4/7}}\tau^{1/14}e^{-\frac{z^2}{4\tau}}-$$

$$-\frac{7}{11\sqrt{\pi}}\frac{[c_0-c(\varphi)]}{\gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{10/7}}\frac{z^2e^{-\frac{z^2}{4\tau}}}{\tau^{13/14}}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\times$$

$$\times\frac{28}{11\sqrt{\pi}}\frac{[c_0-c(\varphi)]}{\gamma\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}}\int\limits_{\frac{z}{2\sqrt{\tau}}}^{\infty}\left(\tau-\frac{z^2}{4x^2}\right)^{1/14}e^{-x^2}dx. \quad (108,15)$$

Плотность тока на поверхность капли равна

$$i=FnD\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0}=FnD\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}+\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0}=$$

$$=i_1+FnD\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0}=i_1+i_2,$$

где i_1 — плотность тока по Ильковичу и i_2 — вычисляемая добавка

$$i_2=FnD\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0}=$$

$$=-\lim_{z\to 0}\frac{\partial}{\partial z}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{FnDf(t)}{\gamma}\frac{28}{11\sqrt{\pi}}\frac{c_0-c(\varphi)}{\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}}\int\limits_{\frac{z}{2\sqrt{\tau}}}^{\infty}\left(\tau-\frac{z^2}{4\mu^2}\right)^{1/14}e^{-\mu^2}d\mu. \quad (108,16)$$

Дифференцируя и производя замену переменных

$$\eta=\frac{\mu^2\tau}{z^2}-\frac{1}{4},$$

можно преобразовать интеграл к виду

$$i_2=FnD\frac{c_0-c(\varphi)}{11\pi\gamma\tau^{3/7}\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}}\lim_{z\to 0}\int\limits_0^{\infty}\frac{d\eta e^{-\frac{z^2}{\tau}\left(\eta+\frac{1}{4}\right)}}{\eta^{13/14}\left(\eta+\frac{1}{4}\right)^{4/7}}=$$

$$=FnD\frac{28[c_0-c(\varphi)]}{11\pi\gamma\tau^{3/7}\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}}\int\limits_0^{\infty}\frac{d\eta}{28\eta^{13/14}\left(\eta+\frac{1}{4}\right)^{4/7}}. \quad (108,17)$$

Численное интегрирование дает:

$$\frac{1}{28}\int_0^\infty \frac{d\eta}{\eta^{13/14}\left(\eta+\frac{1}{4}\right)^{4/7}} \approx 1{,}05 \pm 0{,}03.$$

Поэтому

$$i_2 \approx FnD\frac{28\,[c_0 - c(\varphi)]}{11\pi\gamma\tau^{3/7}\left(\frac{7}{3D}\right)^{3/7}} \cdot 1{,}05. \qquad (108{,}18)$$

От плотности тока можно перейти к полному току на поверхность капли. Усредняя по периоду капания, можно без труда получить окончательное выражение для среднего тока на каплю полярографа

$$\bar{I} = I_{\text{Ильк}}\left(1 + 3{,}39\,\frac{D^{1/2}T^{1/6}}{m^{1/3}}\right), \qquad (108{,}19)$$

где $I_{\text{Ильк}}$ дается формулой (107,23) и m — количество ртути, вытекающее за 1 *сек*, в $см^3$.

Последняя формула показывает, что I в соответствии с соображениями размерности может быть представлено в виде $\bar{I} = F\left(\frac{D^{1/2}T^{1/6}}{m^{1/3}}\right)$, где F — некоторая функция. Два члена разложения этой функции по степеням ее аргумента были вычислены выше.

Формула (108,19) была впервые получена в работе Коутецкого [7]. Однако вывод Коутецкого, в котором интегрирование уравнения конвективной диффузии производится с помощью рядов, является весьма громоздким.

Опытная проверка формулы (108,19) была осуществлена Штакельбергом [8, 9].

Измерения Штакельберга находятся в хорошем согласии с формулой (108,19).

§ 109. Диффузионный ток на капельный ртутный электрод при наличии добавки постороннего электролита. Случай необратимых процессов

Как упоминалось уже выше, полярограф является весьма удобным прибором для исследования кинетики электрохимических процессов. Обновление ртутной поверхности на капельном электроде имеет большое значение для изучения кинетики электродных реакций, чувствительной к наличию посторонних примесей.

Одной из первых реакций, исследованных на капельном ртутном электроде, являлся разряд ионов водорода. Мы видели в § 54, что кинетика этой важнейшей реакции в присутствии избытка ионов постороннего электролита имеет первый порядок по концентрации

и определяется формулой (54,4). Граничное условие на поверхности капельного электрода имеет при этом вид

$$\beta (nF)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} = c_{r=a}, \qquad (109,1)$$

где $\beta = \frac{1}{k}$ определено формулой (54,5).

Изменение граничного условия на поверхности капельного электрода соответствует изменению диффузионной кинетики необратимых реакций по сравнению с реакциями обратимыми.

В связи с этим формула Ильковича непосредственно не применима к реакциям, скорости которых сравнимы со скоростями переноса реагирующих веществ. Ниже мы приведем вывод выражения для плотности тока и полного тока, текущего на капельный электрод для реакции разряда ионов водорода. Этот вывод был впервые сделан Н. Н. Мейманом [10]. Здесь расчет будет приведен в том виде, который был придан ему Р. Р. Догонадзе.

В предыдущих параграфах мы видели, что уравнение конвективной диффузии к поверхности капельного электрода существенно упрощается при выполнении замены переменных (107,12) и (107,15).

Для получения решения задачи о нахождении тока на капельный электрод, на котором происходит реакция первого порядка, следует, прежде всего, преобразовать граничные условия (109,1) к переменным z и τ. Простое преобразование дает:

$$D (nF)\frac{\partial c}{\partial r} = k\tau^{2/7}\frac{\partial c}{\partial z},$$

где $k = (nF)\, D\left(\frac{7}{3D}\right)^{2/7}$.

Начальное условие при $\tau = 0$ и граничное условие вдали от электрода не зависят от характера электродной реакции и остаются теми же, что и в § 107.

Таким образом, в случае реакции первого порядка на поверхности капельного электрода для нахождения распределения концентрации и тока, текущего на электрод, необходимо найти решение диффузионного уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \qquad (109,2)$$

при граничных условиях

$$\beta k\tau^{2/7}\frac{\partial c}{\partial z} = c \qquad \text{при } z = 0, \qquad (109,3)$$

$$c \to c_0 \qquad \text{при } z \to \infty \qquad (109,4)$$

и начальном условии

$$c = c_0 \qquad \text{при } \tau = 0. \qquad (109,5)$$

Решение этой краевой задачи несравненно сложнее, чем решение аналогичной задачи для обратимой реакции, поскольку смешанное граничное условие (109,3) сложнее условия (107,6).

Для получения искомого решения будем пытаться свести уравнение (109,2) в частных производных к уравнению в полных производных.

Будем искать частное решение уравнения (109,2) в виде

$$c = c_0 + \tau^{\nu}\varphi_{\nu}(\eta),$$

где $\varphi_{\nu}(\eta)$ означает функцию новой переменной η, определенной по формуле

$$\eta = \frac{z}{\sqrt{\tau}}. \tag{109,6}$$

Показатель степени ν пока не определен.

Предположим, что общее решение (109,2) выражается рядом

$$c = c_0 + \sum \tau^{\nu}\varphi_{\nu}(\eta). \tag{109,7}$$

Подставляя ряд (109,7) в исходное уравнение (109,2), находим, что неизвестные функции $\varphi_{\nu}(\eta)$ должны удовлетворять уравнению в полных производных

$$\frac{d^2\varphi_{\nu}}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2}\frac{d\varphi_{\nu}}{d\eta} - \nu\varphi_{\nu} = 0. \tag{109,8}$$

Уравнение (109,8) представляет уравнение функций, связанных простым соотношением с функциями Эрмита мнимого аргумента.

Последние можно выразить через функции Эрмита вещественного аргумента. Воспользовавшись соответствующими формулами или непосредственной проверкой, можно убедиться в том, что функция $\varphi_{\nu}(\eta)$, удовлетворяющая начальному условию (109,5) и граничному условию (109,3), может быть представлена в виде

$$\varphi_{\nu}(\eta) = A_{\nu}H_{-2\nu-1}\left(\frac{\eta}{2}\right)e^{-\frac{\eta^2}{4}}, \tag{109,9}$$

где $H_l\left(\frac{\eta}{2}\right)$ — функция Эрмита 1-го рода аргумента $\frac{\eta}{2}$ и параметра $l = -(2\nu + 1)$.

Действительно, простой подстановкой (109,9) в (109,8) можно убедиться, что (109,8) будет удовлетворено, если H_l удовлетворяет уравнению

$$H_l'' - 2\eta H_l' + 2lH_l = 0,$$

которое представляет уравнение для функций Эрмита.

Граничное условие при $\eta = 0$ и начальное условие для $\varphi_{\nu}(\eta)$ гласят, очевидно,

$$\varphi \to 0 \quad \text{при} \quad \eta \to \infty.$$

Поскольку при больших значениях аргумента $H_l\left(\frac{\eta}{2}\right)$ имеют асимптотическое выражение

$$H_l\left(\frac{\eta}{2}\right) \sim \eta^l \left[\sum_{i=0}^{n} \frac{(-1)^i \Gamma(2l-i)}{i!\,\Gamma(-i)\,\eta^{2i}} + O(\eta^{-2n-2})\right]$$

при $\eta \to \infty$, φ_ν, определенное формулой (109,9), стремится к нулю.

Общее решение краевой задачи будем искать в виде

$$c = c_0 + \sum_\nu \tau^\nu A_\nu H_{-2\nu-1}\left(\frac{\eta}{2}\right) e^{-\frac{\eta^2}{4}}. \qquad (109,10)$$

Подставляя ряд (109,10) в граничное условие (109,3), находим следующее уравнение для определения постоянных A_ν:

$$c_0 + \sum_\nu A_\nu \tau^\nu H_{-2\nu-1}(0) = \frac{\beta k}{2} \sum_\nu A_\nu H'_{-2\nu-1}(0)\,\tau^{\nu-\frac{3}{14}}. \qquad (109,11)$$

Для того чтобы (109,11) было удовлетворено при всех значениях τ, необходимо, чтобы ν пробегало ряд значений

$$\nu = \frac{3}{14}n, \quad \text{где} \quad n = \begin{cases} 1, 2, 3, \ldots \\ 0, -1, -2, \ldots \end{cases}$$

Обе последовательности значений целого числа n приводят к правильному результату. Поэтому существует два эквивалентных друг другу представления решения краевой задачи: одно в виде ряда по совокупности положительных ν, другое в виде ряда по совокупности отрицательных ν. Найдем оба представления решения.

1. Представление $\nu > 0$. При $n = 1$ уравнение (109,11) дает:

$$c_0 = \frac{\beta k}{2} A_{\frac{3}{14}} H'_{-\frac{3}{14}\cdot 2-1}(0). \qquad (109,12)$$

При $n \neq 1$ получаем с учетом (109,12) рекуррентное соотношение между коэффициентами A_ν

$$A_\nu H_{-2\nu-1}(0) = \frac{\beta k}{2} A_{\nu+\frac{3}{14}} H'_{-2\left(\nu+\frac{3}{14}\right)-1}(0). \qquad (109,13)$$

Воспользовавшись формулами

$$H_l(0) = \frac{2^l \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-l}{2}\right)}, \quad H'_l(0) = \frac{2^l \Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{l}{2}\right)},$$

где Γ — гамма-функция, получаем из (109,13) и (109,12)

$$A_\nu = A_{\frac{3}{14}n} = -c_0(-1)^{n-1}\frac{2^{\frac{3n}{7}+1}\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{(\beta k)^n\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}\prod_{i=1}^{n-1}\frac{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+1\right)}. \quad (109,14)$$

Для распределения концентрации в результате подстановки (109,12) и (109,14) в (109,9) и последующей подстановки в (109,7) получаем выражение

$$c = c_0\left[1 - \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\left(\prod_{i=1}^{n-1}\frac{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+1\right)}\right)\times\right.$$
$$\left.\times\frac{2^{\frac{3n}{7}+1}\Gamma\left(\frac{3n}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}H_{-2\nu-1}\left(\frac{\eta}{2}\right)\mu^n e^{-\frac{\eta^2}{4}}\right], \quad (109,15)$$

где

$$\mu = \frac{\tau^{3/14}}{\beta k}. \quad (109,16)$$

На поверхности электрода при $\eta = 0$ получаем с учетом выражения для $H_l(0)$:

$$c(0,\tau) = c_0\left[1 + \sum(-1)^n\mu^n\prod_{i=1}^{n}\frac{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+1\right)}\right]. \quad (109,17)$$

Соответственно для плотности тока, текущего на электрод, находим:

$$i = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{1}{\beta}c_{r=a} = \frac{1}{\beta}c(0,\tau) =$$
$$= \frac{c_0}{\beta}\left[1 + \sum(-1)^n\mu^n\prod_{i=1}^{n}\frac{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3i}{14}+1\right)}\right]. \quad (109,18)$$

Если скорость реакции весьма мала, так что $\beta \to \infty$, из (109,17), как и следовало ожидать, получаем $c \to c_0$ и $i \to 0$. Ряд в (109,18) быстро сходится и удобен для расчетов при значении $\mu < 1$, т. е. для начальных моментов времени.

При $\mu > 1$ ряд (109,18) сходится медленно. При $\mu > 1$ удобнее пользоваться другим представлением решения.

2. Представление $\nu \leqslant 0$. Из (109,11) при $\nu = -\frac{3}{14}|n|$ находим рекуррентную формулу для коэффициентов A_ν

$$A_\nu = -\frac{\beta k}{2^{\frac{3}{7}}} A_{\nu-\frac{3}{14}} \frac{\Gamma\left(1-\frac{3|n|}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{3(|n|-1)}{14}\right)}.$$

Производя такие же выкладки, в случае $\nu > 0$ получаем:

$$c = c_0\left[1 + \sum_{|n|=0}^{\infty}(-1)^{|n|+1} 2^{\frac{3|n|}{7}+1}\mu^{-|n|}\left(\prod_{i=0}^{|n|-1}\frac{\Gamma\left(1-\frac{3|n|}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{3|n|}{14}\right)}\right)\times\right.$$
$$\left.\times\frac{\Gamma\left(1-\frac{3|n|}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} H_{\frac{3}{14}(2|n|-1)}\left(\frac{\eta}{2}\right)e^{-\frac{\eta^2}{4}}\right]. \quad (109,19)$$

Плотность тока на поверхности капельного электрода выражается при этом формулой

$$i = \frac{1}{\beta}c(0,\tau) = \frac{c_0}{\beta}\left[1 + \sum_{|n|=1}^{\infty}(-1)^{|n|+1}\left(\prod_{i=0}^{|n|-1}\frac{\Gamma\left(1-\frac{3i}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{3i}{14}\right)}\right)\mu^{-|n|}\right]. \quad (109,20)$$

Необходимо подчеркнуть, что оба ряда (109,18) и (109,19) являются различными представлениями одной и той же функции. Ряд в (109,20) быстро сходится при $\mu > 1$ и медленно при $\mu < 1$.

Из формулы (109,19) легко видеть, что при большой скорости реакции $\beta \to 0$, т. е. $\mu \to \infty$, $c(\tau, 0) \sim \frac{c_0}{\mu} \to 0$, и для определения i нужно пользоваться формулой Ильковича.

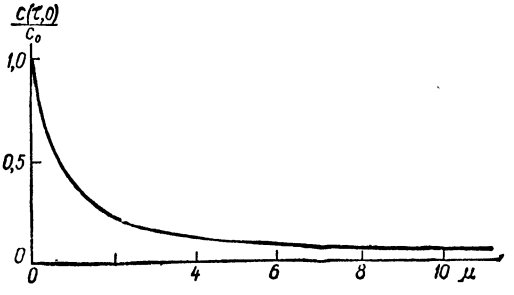


Рис. 86. Кривая зависимости относительной концентрации от μ.

Численные значения функции i при $\mu < 1{,}2$ удобно находить из формулы (109,20), а при $\mu > 2{,}5$ — из формулы (109,18). В промежуточной области, при $1{,}2 < \mu < 2{,}5$, значения $c(0, \tau)$ находятся графическим интерполированием.

График зависимости $\frac{c(0,\tau)}{c_0}$ от μ изображен на рис. 86.

Отметим еще следующее обстоятельство. В произведении, входящем в (109,19), встречаются множители вида

$$\frac{\Gamma\left(1-\frac{3}{14}\cdot 7\cdot 2k\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{14}\cdot 7\,(2k-1)\right)},$$

которые имеют неопределенное значение при целочисленном значении аргумента Г-функций. Раскрытие этой неопределенности показывает, что указанное отношение равно $\frac{1-2k}{2k(3k-1)}$.

Полный ток, текущий на каплю, равен

$$I = 4\pi a^2 l = \frac{4\pi\gamma^2}{\beta} c\,(0,\tau)\,t^{2/3}. \qquad (109,21)$$

Средний ток за период капания равен

$$\bar{I} = \frac{1}{T}\int_0^T I(t)\,dt.$$

Вводя обозначение

$$J_M = \frac{\bar{I}}{\bar{I}_{\text{Ильк}}} = \frac{\bar{I}}{\frac{6}{7}\frac{4\pi\gamma^2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{7}{3}\right)^{1/3} nD^{1/2}T^{1/6}c_0}, \qquad (109,22)$$

можно без труда получить для J_M следующие выражения:

при $\mu_0 < 1{,}2$

$$J_M = 1{,}241\mu_0 - 1{,}332\mu_0^2 + 1{,}278\mu_0^3 - \ldots, \qquad (109,23)$$

при $\mu_0 > 10$

$$J_M = 1 - 0{,}656\mu_0^{-1} + 0{,}303\mu_0^{-2}. \qquad (109,24)$$

μ_0 означает величину μ при $t = T$. Очевидно, μ_0 обратно пропорционально β.

В случае реакции разряда иона водорода последняя величина связана с потенциалом электрода экспоненциальной зависимостью. Поэтому $\ln\mu_0$ представляет линейную функцию потенциала электрода φ.

Зависимость тока на каплю $\bar{I}$ от потенциала электрода, вычисленная по формулам (109,20)—(109,21), представлена на рис. 87 и 88 сплошной кривой. Кривая вычислена для различных значений концентрации ионов водорода. Кривая совпадает с вычисленной по формуле Ильковича (107,26) при $\mu \gg 1$, но существенно отличается от нее при $\mu \ll 1$. Значения J, определенные Мейманом, были подвергнуты тщательной опытной проверке В. С. Багоцким [11].

В опытах В. С. Багоцкого измерялся ток разряда водорода в растворах HCl с концентрациями $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ н. и $0{,}48 \cdot 10^{-4}$ н. в присутствии фона 0,33 н. KCl.

Результаты измерений изображены на рис. 87 и 88 кружками. Согласие между теорией Н. Н. Мейманa и опытом — превосходное. Последнее обстоятельство позволяет сделать два важных заключения: формулы (109,20) — (109,21) для среднего тока на полярограф могут с успехом применяться для случая, когда на катоде полярографа происходит необратимая реакция первого порядка; совпадение измеренных значений тока с вычисленными указывает на

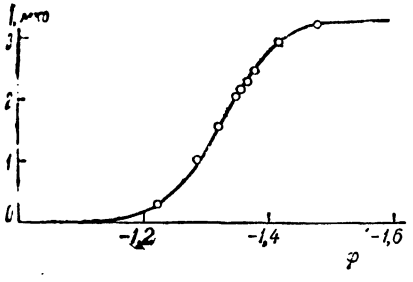


Рис. 87. Кривые концентрационной поляризации в растворе $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ н. HCl + 0,33 н. KCl.

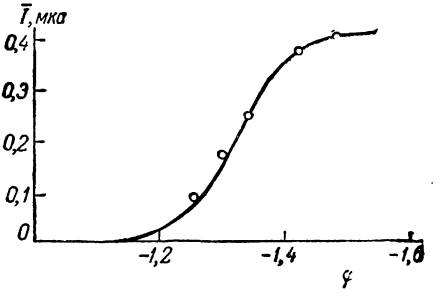


Рис. 88. Кривые концентрационной поляризации в растворе $0{,}48 \cdot 10^{-4}$ н. HCl + 0,33 н. KCl.

то, что приведенные в начале этого параграфа формулы для выражения зависимости скорости разряда водорода от потенциала электрода, которые были получены при значительно (в 10 000 раз) бо́льших концентрациях, применимы также и к реакциям разряда при малых концентрациях ионов водорода. Кроме того, совпадение вычисленных и измеренных значений водородного тока на капельном электроде дает достаточные основания для отказа от выдвигавшейся Гейровским гипотезы о различном механизме разряда ионов водорода на неподвижном и движущемся электродах. Эта гипотеза возникла в связи с тем, что в работах Гейровского [12] и его сотрудников [13] формула зависимости потенциала электрода от плотности тока при реакции разряда ионов, хорошо согласующаяся с данными на неподвижном электроде, не подтвердилась измерениями на капельном электроде. Источник этого расхождения заключался не в изменении кинетики разряда, а в неосмотрительном применении обычной полярограммы к необратимым реакциям.

§ 110. Ток на капельный ртутный электрод в бинарном растворе электролита

Иногда целесообразно проводить электролиз в полярографе в отсутствие добавок постороннего электролита. Если отвлечься от осложнений, связанных с возможностью появления полярографических максимумов (о которых речь будет ниже), то различие в режиме

прохождения тока на капельный электрод в отсутствие и при наличии добавок построенного электролита связано с миграцией ионов в электрическом поле, возникающей в бинарном растворе.

Рассмотрим теорию капельного электрода для бинарного раствора. Для конкретности вычислений будем считать, что капельный электрод служит катодом в полярографической ячейке. В § 51 задача о диффузии и миграции ионов была рассмотрена в самом общем виде и было показано, что учет миграции может быть достигнут введением эффективного коэффициента диффузии.

Уравнение для распределения концентрации в растворе может быть в этом случае записано в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D_{эфф}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right), \qquad (110,1)$$

где c — молярная концентрация раствора, а $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии.

Общее решение уравнения (110,1) может быть получено точно так же, как и решение уравнения (107,4).

Для нахождения зависимости плотности тока, текущего на капельный электрод с приложенной разностью потенциалов, сделаем следующее основное предположение: будем пренебрегать отклонением поля вблизи капли от сферической симметрии и считать, что поле имеет чисто радиальное распределение. Это предположение основано на том, что основное изменение концентрации и падение потенциала происходят в непосредственной близости от поверхности капельного электрода в слое жидкости толщиной δ', определяемой по формуле (107,25). Тогда для разности потенциалов между капельным катодом и анодом ячейки можно написать формулу (51,22). В нашем случае интегрирование ведется по радиусу-вектору и формулу (51,22) можно переписать в виде

$$\varphi = \frac{RTi}{F^2(z_1D_1 + z_2D_2)z_1z_2}\int \frac{dr}{c(r,t)} - \frac{RT(D_1 - D_2)}{F(z_1D_1 + z_2D_2)}\int \frac{dc}{c}\frac{dr}{c} + \frac{RT}{Fz_1}\ln\frac{c_1}{c_i}. \qquad (110,2)$$

Граничным условием на поверхности капельного электрода служит равенство нулю радиальной слагающей плотности тока, переносимого анионами,

$$-\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{Fz_ac}{RT}\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0. \qquad (110,3)$$

Граничные условия вдали от электрода приближенно могут быть написаны следующим образом: проведем на некотором расстоянии от капельного электрода ρ, существенно превышающем толщину эффективного диффузионного слоя, сферу и будем считать, что в пределах этой сферы поле имеет чисто радиальный характер.

Пусть φ_ρ — потенциал на поверхности сферы. Поскольку вне сферы радиуса ρ концентрация раствора постоянна, можно приближенно положить:

$$\varphi_\rho = \varphi_a - wi, \tag{110,4}$$

$$c_\rho = c_l, \tag{110,5}$$

где w — соответствующее омическое сопротивление на участке анод — сфера радиуса ρ и c_l — молярная концентрация раствора.

Такое грубое рассмотрение будет в дальнейшем оправдано тем, что в действительности вольтамперная характеристика разряда слабо зависит от выбора величины ρ.

Общее решение уравнения (110,1) имеет вид

$$c(y, \tau) = a_1 \int_\rho^{\frac{y}{2\sqrt{D_{эфф}\tau}}} \exp(-x^2)\,dx + a_2. \tag{110,6}$$

Граничное условие (110,5) дает:

$$a_2 = c_l. \tag{110,7}$$

Постоянная a_1 определяется в результате подстановки решения (110,6) и выражения (110,2) в формулу (110,3):

$$a_1 = \frac{2i}{z_1 F D_1 (z_1 + z_2)} \cdot \sqrt{\frac{3}{7} D_{эфф} t}. \tag{110,8}$$

Разность потенциалов между ртутным катодом и сферой радиуса ρ можно представить в виде

$$V_l = \varphi - \eta_{конц} = -\frac{RT(D_1 - D_2)}{F(z_1 D_1 + z_2 D_2)} \ln \frac{c_1}{c_l} + \frac{RT}{Fz_1} \ln \frac{c_1}{c_l} +$$

$$+ \frac{RTi}{F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2) z_1 z_2} \int_\rho^0 \frac{dr}{\frac{2i\sqrt{3D_{эфф}t}}{\sqrt{7} z_1 F D_1 (z_1 + z_2)} \int_\rho^{\frac{r-a}{2\sqrt{\frac{3}{7} D_{эфф} t}}} \exp[-x^2]\,dx + c_l}. \tag{110,9}$$

Вычислим интеграл I, входящий в формулу (110,9), методом разбиения на области. Представим его в виде

$$I = \int_\rho^{\delta'} \frac{dy}{a_1 \int_\rho^{y/2\sqrt{\frac{3}{7} D_{эфф} t}} \exp[-x^2]\,dx + c_l} + \int_{\delta'}^0 \frac{dy}{a_1 \int_\rho^{y/2\sqrt{\frac{3}{7} D_{эфф} t}} \exp[-x^2]\,dx + c_l}.$$

Первый интеграл берется вне толщины диффузионного слоя, в области раствора постоянной концентрации. Он равен

$$\int_{\rho}^{\delta'} \frac{dy}{a_1 \int_{\rho}^{y/2\sqrt{\frac{3}{7}D_{эфф}t}} \exp[-x^2]\,dx + c_l} \approx \int_{\rho}^{\delta'} \frac{dy}{c_l} \approx -\frac{\rho}{c_l}.$$

Во втором интеграле ввиду быстрой сходимости внутреннего интеграла при $y < \delta'$ можно написать:

$$\int_{\delta'}^{0} \frac{dy}{a_1 \int_{\rho}^{y/2\sqrt{\frac{3}{7}D_{эфф}t}} \exp[-x^2]\,dx + c_l} \approx \int_{\delta'}^{0} \frac{dy}{a_1 \int_{\infty}^{0} \exp[-x^2]\,dx + c_l} =$$

$$= -\frac{\delta'}{c_l - \frac{\sqrt{\pi}a_1}{2}}.$$

Окончательно

$$I = -\frac{\rho}{c_l} - \frac{\delta'}{c_l - \frac{\sqrt{\pi}\cdot a_1}{2}}. \qquad (110,10)$$

Подставляя значение I из выражения (110,10) в формулу (110,9), можно переписать ее в виде

$$V_l = \frac{D_2(z_1+z_2)RT}{Fz_1(z_1D_1+z_2D_2)} \ln\frac{c_1}{c_l} - w_l i - \frac{RT\delta' i}{z_1z_2F^2(z_1D_1+z_2D_2)c_l} \cdot \frac{1}{1-\frac{\sqrt{\pi}a_1}{2c_l}}, \qquad (110,11)$$

где введено обозначение

$$w_l = \frac{RTl}{z_1z_2F^2(z_1D_1+z_2D_2)c_l} \qquad (110,12)$$

для омического сопротивления слоя толщиной l.

Заметим, что согласно выражению (110,6) концентрация на поверхности ртутной капли

$$c_1 = c_l - \frac{\sqrt{\pi}a_1}{2}. \qquad (110,13)$$

Поэтому выражение для V_l можно переписать в виде

$$V_l = \frac{D_2RT(z_1+z_2)}{Fz_1(z_1D_1+z_2D_2)} \ln\frac{c_1}{c_l} - wl - \frac{RT\delta' l}{z_1z_2F^2(z_1D_1+z_2D_2)} \cdot \frac{1}{c_1}. \qquad (110,14)$$

Включая сопротивление на участке анод — сфера радиуса ρ в омическое сопротивление, можно считать, что V_l — полная разность потенциалов между анодом и ртутным катодом.

Формулу (110,14) можно упростить, рассмотрев два предельных случая: $c_1 \approx c_l$, что отвечает малому падению потенциала в цепи; $c_1 \to 0$, что отвечает большому падению потенциала и режиму предельного тока.

В первом случае имеем:

$$-\frac{a_1}{c_l}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2} \approx \ln\left(1-\frac{\sqrt{\pi}a_1}{2c_l}\right) = \ln\frac{c_1}{c_l}$$

и, далее,

$$\frac{RT\delta' l}{z_1 z_2 F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2)}\frac{1}{c_l} \approx -\frac{RT\delta' l}{z_1 z_2 F^2 (z_1 D_1 + z_2 D_2)}\cdot\frac{1}{\frac{\sqrt{\pi}a_1}{2}\left(1-\frac{2c_l}{\sqrt{\pi}a_1}\right)} \approx$$

$$\approx -\frac{RTD_1(z_1+z_2)}{z_2 F (z_1 D_1 + z_2 D_2)}\ln\frac{c_1}{c_l}.$$

Поэтому

$$V_l = wl + \frac{RT}{F}\frac{(z_1+z_2)}{z_1\cdot z_2}\ln\frac{c_1}{c_l} =$$

$$= V_{\text{ом}} + \frac{RT}{F}\frac{(z_1+z_2)}{z_1\cdot z_2}\ln\left(1-\frac{l}{l_{\text{пр}}}\right), \qquad (110,15)$$

где

$$l_{\text{пр}} = \frac{FD_1 z_1 (z_1+z_2) c_l}{\delta'}. \qquad (110,16)$$

При $c_1 \to 0$ формула (110,14) теряет смысл и текущий ток непосредственно определяется условием $c_1 \to 0$. Из выражений (110,8) и (110,13) находим

$$\lim (l)_{c_1 \to 0} = l_{\text{пр}}.$$

Поэтому вольтамперную характеристику разряда можно записать при помощи интерполяционной формулы по форме, совпадающей с формулой (110,15).

Выражение (110,15) отличается от ранее приведенной формулы Ильковича для полярографической волны в присутствии постороннего электролита разным значением предельного тока $i_{\text{пр}}$.

Подставляя в выражение (110,16) значение толщины диффузионного пограничного слоя δ', получаем для предельной плотности тока

$$i_{\text{пр}} = \frac{Fz_1 D_1 (z_1+z_2) c_l}{\sqrt{\frac{3\pi}{7} D_{\text{эфф}} t}}. \qquad (110,17)$$

Различие между предельными токами в отсутствие и при добавке постороннего электролита на капельном электроде имеет место так же, как и на твердом электроде (хотя сами выражения для

предельных токов на жидком и твердом электроде, разумеется, различны).

Отношение предельных токов в бинарном растворе и растворе с добавкой постороннего электролита равно

$$\frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{Ильк}}} = \frac{c_1}{c_0}(z_1+z_2)\frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{\frac{D_1D_2(z_1+z_2)}{z_1D_1+z_2D_2}}} = \left(1+\frac{z_2}{z_1}\right)\sqrt{\frac{(z_1D_1+z_2D_2)}{D_2(z_1+z_2)}}. \quad (110,18)$$

Позднее формула (110,18) была выведена Штакельбергом [9], который выразил ток через число переноса катионов

$$T_1 = \frac{u_1}{u_1+u_2} = \frac{D_1z_1}{D_1z_1+D_2z_2}.$$

Формула Штакельберга имеет вид

$$\frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{Ильк}}} = \left(\frac{D_{\text{эфф}}}{D_1}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1-T_1}\right) = \frac{\sqrt{\frac{D_1D_2(z_1+z_2)}{z_1D_1+z_2D_2}}}{\sqrt{D_1}}\left(\frac{1}{1-\frac{D_1z_1}{z_1D_1+z_2D_2}}\right) =$$

$$= \sqrt{\frac{D_2(z_1+z_2)}{z_1D_1+z_2D_2}}\frac{z_1D_1+z_2D_2}{z_2D_2} = \left(1+\frac{z_1}{z_2}\right)\sqrt{\frac{z_1D_1+z_2D_2}{D_2(z_1+z_2)}},$$

что тождественно с формулой (110,18).

§ 111. Полярографические максимумы

Как упоминалось в § 105, в ряде случаев кривая ток — напряжение в полярографе обнаруживает резкие отступления от формулы Ильковича. На кривой ток — напряжение наблюдаются волны, не отвечающие какому-либо восстановительному процессу, могущему происходить в данном растворе. При этом зачастую нарушается требуемая формулой Ильковича прямая пропорциональность между высотой волны (током) и концентрацией восстанавливающегося вещества.

Типичные «аномальные» полярограммы [14] приведены на рис. 89. На поляризационной кривой наблюдается более или менее быстрый рост тока при некотором напряжении, после чего кривая, представляющая силу тока в цепи, резко в одних случаях и плавно в других спадает до значений, даваемых формулой Ильковича. Явление это получило название полярографического максимума (на кривой ток — напряжение).

Экспериментальные исследования явления максимумов показали, что механизм возникновения максимумов, изображенных на рис. 89 (кривая *а*) и характеризующихся резким падением тока после точки максимума, существенно отличается от механизма, вызывающего по-

явление максимумов с более плавным возрастанием и пологим падением кривой тока, подобных кривой *б* на рис. 89.

Соответственно в дальнейшем мы будем рассматривать максимумы 1-го рода (кривая *а*) и 2-го рода (кривая *б*).

Явление полярографических максимумов в течение длительного времени служило предметом весьма многочисленных экспериментальных исследований. Оказалось, что явление полярографических максимумов всегда связано с появлением и последующим прекращением тангенциального движения на поверхности жидкого ртутного катода [15,16].

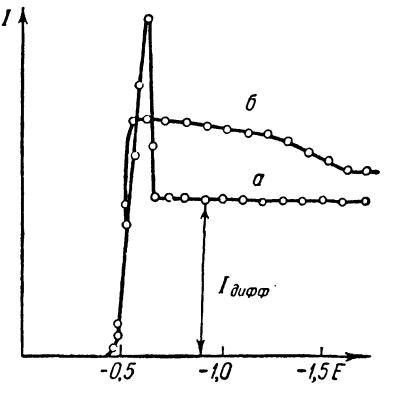


Рис. 89. Разные формы максимумов свинца.

Появление тангенциального движения в случае максимумов 1-го рода обусловлено различным поверхностным натяжением в разных точках катода и совершенно не связано со специфической природой капельного электрода. Максимумы 1-го рода наблюдаются и в случае некапельного ртутного электрода. Отличительная особенность максимумов 1-го рода состоит в уменьшении величины тока в максимуме с увеличением концентрации индифферентного электролита (фона) в растворе. Это явление получило название подавления максимума.

Полярографические максимумы 2-го рода, открытые и подробно исследованные Б. Н. Кабановым и Т. А. Крюковой [4], не подавляются добавкой постороннего электролита; они характерны для капельного электрода.

Изучение максимумов 2-го рода показало, что они связаны с тангенциальным движением поверхности капли, вызванным вытеканием ртути из капилляра.

Изучение явления полярографических максимумов имеет теоретическое и практическое значение. Причины, вызывающие появление тангенциального движения и связанное с ним возрастание тока на капельный электрод, были в общих чертах установлены А. Н. Фрумкиным с сотр. [15,16]. Однако до сравнительно недавнего времени не удавалось выяснить механизм, приводящий к спаданию силы тока после точки максимума.

Попытки [17] связать спадание силы тока на каплю с перестройкой двойного слоя на поверхности ртути были опровергнуты прямыми опытами [18], в которых было показано, что явление полярографических максимумов полностью исчезает при энергичном размешивании раствора. Выяснение теории максимумов представляет интерес для расчетного полярографического метода. В ряде случаев

полярографические максимумы образуют ложные волны, которые могут быть приняты за реакции восстановления катионов, отсутствующих в действительности в растворе. В виде примера можно привести ложные волны, имитирующие восстановление Fe^{++} и Ni^{++}. Наконец, в ряде случаев явления полярографических максимумов могут быть использованы для аналитических целей.

Прежде чем перейти к изложению теории максимумов, укажем, что согласно установившейся терминологии максимум называют положительным, если он происходит при потенциалах, отвечающих положительной ветви электрокапиллярной кривой, и отрицательным, если он происходит при потенциалах, отвечающих отрицательной ветви.

§ 112. Полярографические максимумы 2-го рода

Начнем рассмотрение теории полярографических максимумов с максимумов 2-го рода.

Как мы видели в § 106, при соблюдении некоторых обязательных условий (достаточно большая скорость течения ртути и большая концентрация фона) при приближении потенциала капельного электрода к потенциалу максимума электрокапиллярной кривой режим радиального расширения капли заменяется вихревым режимом. Поверхность жидкости приобретает тангенциальную слагающую скорости, в связи с чем предположения, положенные в основу вывода формулы Ильковича, оказываются невыполненными.

Режим движения в нижней части капли оказывается близким к режиму движения свободной падающей капли. Соответственно, наряду с конвективным потоком ионов из раствора к поверхности капли, обусловленным радиальным расширением капли, возникает конвективный поток, вызванный переносом ионов тангенциальной слагающей скорости раствора.

Если бы область тангенциального движения охватывала всю поверхность капли, величина диффузионного потока, обусловленного тангенциальным движением, могла бы вычисляться в каждый данный момент по формуле (72,10).

В действительности движение жидкости в верхней части капли искажено влиянием капилляра. Тем не менее, как отмечалось в § 99, общие соображения о возникновении и торможении границы раздела жидкий металл — раствор остаются в силе в случае произвольной формы границы. Поэтому для качественных оценок можно пользоваться формулами, полученными в § 72.

Скорость движения в некоторой точке поверхности ртутной капли определяется формулой типа (100,6). Однако числовой коэффициент, входящий в эту формулу, зависит от формы поверхности и иной, чем у висящей капли, свободно падающей. Поэтому при вычислении диффузионного тока на капельный электрод лучше пользоваться измеренными значениями скорости движения поверхности. Существ-

весьма, однако, заметить, что в отношении $\frac{v_0}{v_{max}}$, где v_0 — тангенциальная скорость данной точки поверхности капли при произвольном потенциале поверхности и v_{max} — скорость той же точки при потенциале, отвечающем максимуму электрокапиллярной кривой, неизвестный числовой коэффициент сокращается и можно, пользуясь (100,6), написать:

$$\frac{v_0}{v_{max}} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2\varkappa\omega}\right)^{-1}}. \qquad (112,1)$$

В частности, в случае идеально поляризуемой поверхности $w \to \infty$ и

$$\frac{v_0}{v_{max}} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon^2/\varkappa}{2\mu + 3\mu'}} = \zeta. \qquad (112,2)$$

Формулы (112,1), (112,2) показывают, что скорость тангенциального движения капли при данном потенциале поверхности (т. е. при данном заряде единицы поверхности ε) меньше, чем при нулевом заряде в отношении фактора ζ. При возрастании заряда поверхности ε движение быстро тормозится. Механизм этого торможения был подробно рассмотрен в § 102. Существенно, что скорость тангенциального движения должна проходить через максимум, лежащий в точке нулевого заряда поверхности. Заряд поверхности равен нулю при потенциале, отвечающем максимуму электрокапиллярной кривой, так что в этой точке при любой скорости вытекания ртути из капилляра и любой концентрации фона скорость тангенциального движения имеет максимальное значение. В случае крепких растворов, при большой концентрации фона, электропроводность раствора $\varkappa$ велика, так что фактор торможения $\gamma = \frac{\varepsilon^2/\varkappa}{2\mu + 3\mu'}$ сравнительно мал. В таких растворах фактор торможения γ оказывается большим только при потенциалах, существенно отличающихся от потенциала нулевой точки, когда заряд поверхности становится достаточно велик. Иными словами, тангенциальное движение поверхности в крепких растворах должно происходить в сравнительно широком интервале потенциалов вокруг нулевой точки. Напротив, в слабых растворах, имеющих малую электропроводность, фактор торможения велик уже при сравнительно малых зарядах поверхности, при потенциалах, близких к потенциалу нулевой точки. Потому в слабых растворах область, в которой возможно тангенциальное движение, весьма узкая.

На рис. 84 представлено отношение $\frac{v}{v_0}$, вычисленное [19] по формуле (112,2) для идеально поляризуемой капли в зависимости от потенциала в растворах KCl разной концентрации (сплошные кривые). Значения потенциала ртутного катода на рис. 84 отнесены к стандартному каломельному электроду, так что точка нулевого

заряда лежит при потенциалах: 0,56 *в* для н. KCl, 0,82 *в* для 0,1—0,01 н. KCl, 0,51 *в* для 0,0001 н. KCl. Значения ε вычислены из прямых измерений [20] емкости ртутной поверхности в растворе KCl. На том же рисунке стрелками изображены найденные в опытах, специально поставленных для проверки теории Т. А. Крюковой [4], визуально значения отношения $\frac{v_0}{v_{\max}}$.

Эти измерения проводились в условиях, при которых каплю можно было считать идеально поляризуемой. Как видно, теоретические кривые очень хорошо воспроизводят общую картину распределения тангенциальных скоростей в растворе. Наличие тангенциального движения раствора приводит к значительному возрастанию диффузионного тока на поверхность капли. Диффузионный ток на свободно движущуюся каплю был вычислен в § 72. При капле, висящей на кончике капилляра, формула (72,7) может быть отнесена только к нижней части ее. В верхней части капли распределение скоростей существенно искажается капилляром. Поскольку, однако, согласно упомянутой формуле (72,7) диффузионный ток на переднюю половину капли превышает ток на заднюю ее половину, можно считать, что по порядку величины эта формула характеризует и ток на каплю в полярографе. Комбинируя ее с выражением (112,1), можно написать для тока, обусловленного тангенциальным движением капли,

$$I_t \approx (nF)\, D^{1/2} \bar{a}^{3/2} \bar{v}_0^{1/2} c_0^* \zeta^{1/2}, \qquad (112,3)$$

где $\bar{v}_0$ — среднее значение максимальной тангенциальной скорости за период капания.

Формула (112,3) показывает, что изменение тангенциальной скорости (фактора ζ) должно сопровождаться соответствующим изменением тока I_t, текущего на каплю. Разумеется, наряду с током I_t на каплю течет обычный полярографический ток, определяемый формулой Ильковича (107,22). Поскольку оба тока выражаются сходными формулами, числовые коэффициенты которых не очень существенно отличаются друг от друга, полный ток на каплю удобно выражать интерполяционной формулой

$$I^2 = k_1 \bar{v}_r + k_2 \bar{v}_0, \qquad (112,4)$$

где k_1 и k_2 — постоянные.

Подставляя в формулу (112,4) числовые значения входящих в нее величин, можно убедиться, что для полного тока получаются значения, сопоставимые с опытными (см. § 113).

Итак, при прохождении потенциала электрода через точку нулевого заряда поверхности скорость тангенциального движения и ток на каплю должны одновременно проходить через максимум. Это наглядно демонстрируется кривой *1*, приведенной на рис. 90.

Максимальное значение ток на каплю имеет в нулевой точке. Здесь же отмечается наибольшая скорость тангенциального движения

раствора вблизи капли. Подставляя в формулу (112,4) числовые значения коэффициентов k_1 и k_2, полагая при этом коэффициент k_2 равным соответствующей величине для свободно падающей капли,

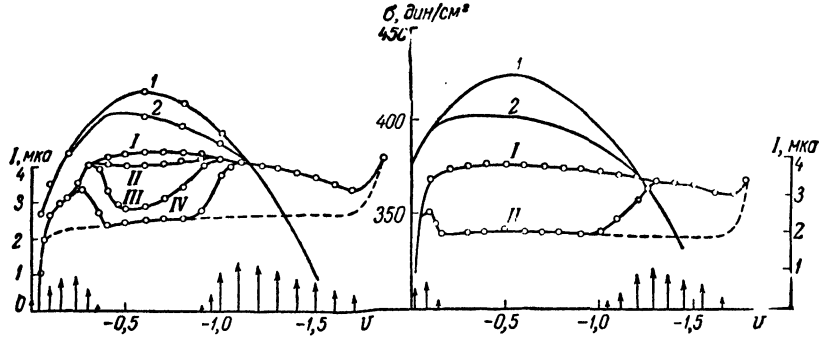


Рис. 90. Сравнение поляризационных кривых с электрокапиллярными.

I — раствор 0,0003 н. $HgCl_2$+насыщ. KCl без амилового спирта; *II* — тот же раствор с амиловым спиртом в концентрации $1\cdot10^{-4}$ *M*; *III* — то же, $1\cdot10^{-3}$ *M*; *IV* — то же, $1\cdot10^{-2}$ *M*; *I* — электрокапиллярная кривая 1 н. NaCl; *2* — тот же раствор с амиловым спиртом $1\cdot10^{-2}$ *M*. В правой части рисунка изображено то же самое для н. бутилового спирта. Кривые *I* и *I* — чистый раствор 1 н. Na_2SO_4. Кривые *2* и *II* — тот же раствор с бутиловым спиртом 0,1 *M*. Стрелками изображена скорость движения поверхности ртути для случая кривых с наибольшей концентрацией спиртов.

можно получить числовую оценку тока в максимуме 2-го рода. Скорости тангенциального движения были взяты из данных Т. А. Крюковой [4].

Таблица 18

Состав раствора	$a\times10^{-2}$	v	$D\times10^{-2}$	$\overline{I}_{выч}\times10^{-6}$	$\overline{I}_{эксп}\times10^{-6}$
0,0006 н. O_2* + 0,001 н. KCl	5	1,7	1,86	23,4	18
0,00057 н. O_2 + 0,1 н. KCl	5	0,93	1,86	16,5	11,2
0,001 н. $CdCl_2$ + н. KCl	7	0,4	0,72	19,5	15,8
0,001 н. $CdCl_2$ + н. KCl	7	0,3	0,72	16,8	9,3
0,001 н. $CdCl_2$ + н. KCl	4	0,28	0,72	7,0	3,4

*) Измерения тока относились к первой стадии восстановления кислорода, так что для молекулы O_2 принималось $n = 2$.

В табл. 18 приведены вычисленные и наблюденные значения разности $I - I_{пльк}$. Ступеньки на кривой ток — напряжение отвечают началу процесса разряда соответствующих ионов. Они отличаются от ступенек на обычной полярограмме только отсутствием горизонтальности.

Из табл. 18 видно, что наблюденные значения тока в полярографическом максимуме всегда лежат ниже вычисленных. Этого и следовало ожидать, поскольку движение жидкости в верхней части капли сильно заторможено концом капилляра. Тем не менее, порядок величины и общий ход кривой, представляющей разности $(I - I_{\text{илък}})$, рассчитанный по формуле (112,4), совпадают с наблюдавшимися на опыте.

Таким образом, изложенная выше теория максимумов 2-го рода имеет полуколичественный характер. Более точное числовое значение константы k_2 в формуле (112,4) нельзя найти из-за осложнений, вносимых влиянием капилляра на движение жидкости. Формула (112,3) позволяет сделать важный в практическом отношении вывод: ток на каплю в максимуме 2-го рода строго пропорционален концентрации токопроводящих ионов. Прямая пропорциональность между током и концентрацией позволяет использовать максимумы 2-го рода для полярографического анализа (Т. А. Крюкова, [28]).

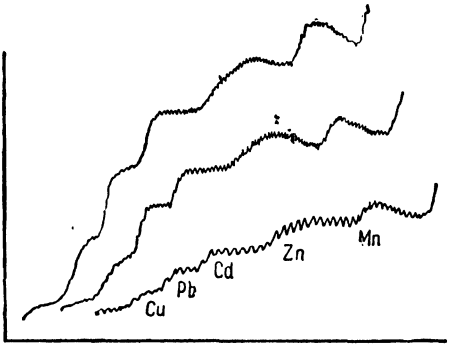


Рис. 91. Полярограммы 0,001 н. раствора, содержащего ионы Cu, Pb, Cd, Zn и Mn на фоне 2н. KCl, полученные при разных давлениях ртути.

Работа в области полярографических максимумов 2-го рода имеет ряд чисто практических преимуществ, так как в современной полярографической практике часто используются полярографы с малым периодом капания (порядка 1 *сек*). Как будет показано в § 115, при этих условиях снижается искажающее действие загрязнений, могущих находиться в растворе. Малый период капания достигается увеличением скорости истечения ртути из капилляра. В связи с этим полярограф работает в режиме, отвечающем максимуму 2-го рода. Для нормальной работы полярографа в этом режиме необходимо обеспечить достаточно большую величину фона в растворе и поддержание постоянства скорости истечения ртути из капилляра.

Полярографические волны, снятые при работе полярографа на режиме максимумов 2-го рода, изображены на рис. 91.

§ 113. Полярографические максимумы 1-го рода

Построение теории максимумов 1-го рода вызывает значительно больше затруднений, чем теории максимумов 2-го рода. Сравнительно давно была установлена [16] связь между возникновением электрокапиллярного движения ртутной поверхности и появлением поляро-

графических максимумов. Значительно большие трудности вызвало объяснение резкого спадания силы тока после точки максимума.

Попытки объяснения, связанные с предположением о перестройке двойного слоя на поверхности раздела ртуть — раствор [17], были опровергнуты прямыми опытами [18], показавшими, что явление максимумов полностью исчезает при весьма энергичном искусственном размешивании раствора. Иными словами, эти опыты показали, что все стороны явления должны иметь объяснение, не связанное с какими-либо молекулярными процессами, но целиком обусловленными гидродинамическими факторами.

Рассмотрим [21] поведение ртутной капли, висящей на конце капилляра и служащей катодом полярографа. Поскольку в приборе имеется электрическое поле, в капле возникнет электрокапиллярное движение, рассмотренное нами в § 100. Поверхность капли должна прийти в движение, скорость которого определяется, с одной стороны, величиной падения потенциала вдоль капли при данной конфигурации поля, с другой, — гидродинамическими факторами и физико-химическими свойствами жидкости.

Полученные в § 100 результаты относились к свободному движению капли и непосредственно на капельный электрод перенесены быть не могут. Однако, как было указано выше, изучение распределения скоростей показало, что в нижней и средней частях капли оно не отличается от распределения скоростей у свободной капли. Это позволяет сделать основное допущение теорий полярографических максимумов: движение поверхности капельного электрода под действием приложенного электрического поля происходит так, как будто бы капля была свободной. Это предположение, разумеется, несправедливо в верхней части капли, где движение жидкости и распределение поля искажаются влиянием конца капилляра. Однако тангенциальное движение и связанное с ним дополнительное перемешивание раствора происходят преимущественно в нижней и средней частях капли, в которых влиянием капилляра можно пренебречь. На основе указанного предположения можно построить полуколичественную теорию полярографических максимумов 1-го рода.

Скорость движения поверхности ртутной капли по отношению к ее центру можно характеризовать выражением (100,8), которое удобно с учетом (99,20) представить в виде

$$v_0 = \frac{1}{2} \cdot U(\Delta\Phi_0), \qquad (113,1)$$

где $(\Delta\Phi_0)$ — падение потенциала вдоль капли при заданном поле и условиях размешивания раствора, но в отсутствие конвективной электропроводности (т. е. при $\varepsilon = 0$), U — скорость движения капли при $\Delta\Phi = 1$. Согласно (100,7) падение потенциала вдоль капли равно

$$(\Delta\Phi_0) = 3aE\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}.$$

Однако в выражении для v_0 должно быть учтено дополнительно отличие между капельным электродом и свободной каплей, состоящее в том, что полный ток, идущий на свободную каплю, равен нулю, тогда как у капли электрода он отличен от нуля. Для этого следует выразить падение потенциала ($\Delta\Phi_0$) и эффективное сопротивление w через плотность тока i. В первом приближении мы приняли, что падение потенциала вдоль капли происходит равномерно, в силу чего полное падение можно написать в виде

$$(\Delta\Phi_0) = 3k\left(\frac{ia}{\varkappa}\right)\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}, \qquad (113,2)$$

где коэффициент пропорциональности k определяется геометрической конфигурацией поля; его мы пока будем считать постоянным. При этом мы полагали, что падение потенциала на 1 *см* длины (поле у поверхности капли, обладающей нулевым зарядом) равно, по закону Ома, $\frac{i}{\varkappa}$. При этих простейших допущениях скорость движения поверхности ртутной капли может быть записана в виде

$$v_0 = \frac{1}{2} \cdot Ui\,\frac{3ka}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}. \qquad (113,2')$$

Входящее в выражения (113,1) и (113,2) эффективное сопротивление w равно по определению

$$w = -\frac{\partial\varphi}{\partial i}, \qquad (113,3)$$

где φ — разность потенциалов между ртутью и раствором. Знак минус в выражении (113,3) связан с тем, что разность отсчитывается от ртути к раствору. Если на ртутном катоде происходит выделение ионов с валентностью n, образующих со ртутью амальгаму, то для разности потенциалов между ртутью и удаленной точкой раствора (т. е. для потенциала ртутного электрода φ) можно написать уравнение концентрационной поляризации, выраженное через потенциал полуволны

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_{пр}}{i} - 1\right) + \varphi_{1/2}, \qquad (113,4)$$

где $i_{пр}$ — плотность предельного диффузионного тока и $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны [1].

Подставляя значение $\Delta\varphi$ из (113,4) в выражение (113,3), находим:

$$w = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i} \cdot \frac{i_{пр}}{i_{пр} - i}. \qquad (113,5)$$

Подставляя (113,2), (100,8) и (113,5) в общее выражение для скорости движения заряженной поверхности в электрическом поле (113,1), находим:

$$v_0 = \frac{3}{2\varkappa} \frac{\varepsilon k a i \left(1 + \frac{anFl}{2\varkappa RT} \cdot \frac{i_{\text{пр}} - i}{i_{\text{пр}}}\right)^{-1}}{\left[(2\mu + 3\mu') + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{anFl}{2\varkappa RT} \cdot \frac{i_{\text{пр}} - i}{i_{\text{пр}}}\right)^{-1}\right]}. \qquad (113,6)$$

Входящий в формулу (113,6) предельный диффузионный ток $i_{\text{пр}}$ слагается из тока, возникающего при радиальном расширении капли i_r, и тока, обусловленного тангенциальным движением ее поверхности i_t. Последний зависит от искомой скорости v_0. Однако до развития больших тангенциальных скоростей второе слагаемое в диффузионном токе сравнительно невелико и выражение (113,6) приближенно можно написать в виде

$$v_0 \approx \text{const} \frac{\frac{al\varepsilon}{\varkappa}\left(1 + \frac{nFal}{2\varkappa RT} \cdot \frac{i_r - i}{i_r}\right)^{-1}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{anFl}{2\varkappa RT} \frac{i_r - i}{i_r}\right)^{-1}}. \qquad (113,7)$$

Формула (113,7) определяет зависимость скорости v_0 от тока i. Интереснее, однако, найти зависимость скорости v_0 от изменения скачка потенциала на границе ртуть — раствор $\Delta\varphi$. Изменение скачка потенциала влечет за собой, согласно формуле (113,3), изменение плотности тока i. Кроме того, с изменением скачка потенциала изменяется также удельный заряд поверхности ε.

Как видно из уравнения (113,4), плотность тока i изменяется с $\Delta\varphi$ экспоненциально. Поэтому изменение v_0 с $\Delta\varphi$ определяется в основном множителем i в числителе формулы (113,7). Формулу (113,7) можно приближенно записать в виде

$$v_0 \approx \text{const}\, i \approx \text{const} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{nF\Delta\varphi}{RT}\right)}. \qquad (113,8)$$

Последняя формула показывает, что при увеличении отрицательного скачка потенциала $\Delta\varphi$ плотность тока, а с ней и скорость тангенциального движения поверхности резко возрастают. При большой плотности тока, когда она становится близкой к предельной, формула (113,7) вновь допускает упрощение. Именно, в этом случае эффективное сопротивление становится весьма большим (так как $\frac{i_r - i}{i_r} \to 0$) и формулу (113,7) можно переписать в виде

$$v_0 = \text{const} \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^2/\varkappa}, \qquad (113,9)$$

где в константу включены все величины, не зависящие от скачка потенциала $\Delta\varphi$ (в том числе и предельный диффузионный ток).

Согласно формуле (113,9) при $l \approx l_r$ скорость движения поверхности катода определяется величиной удельного заряда поверхности ε. Она проходит через максимум в точке $\varepsilon = \varepsilon_{max} = [(2\mu + 3\mu')\varkappa]^{1/2}$ (см. § 99) и затем уменьшается с ростом заряда поверхности. Поскольку ход v_0 с изменением скачка потенциала различен в случае положительно и отрицательно заряженных поверхностей, нужно отдельно рассмотреть изменение v_0 с $\Delta\varphi$ для разных знаков заряда поверхности.

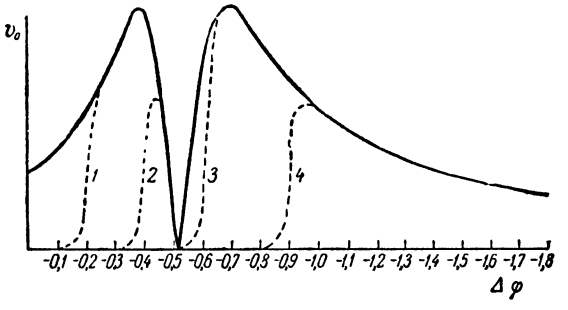


Рис. 92. Теоретическая зависимость скорости движения поверхности ртути от потенциала при прохождении тока для случая реакции восстановления двухвалентного катиона $\frac{c_k}{c} = 0{,}1$.

Пунктирные кривые *1—4* соответствуют значениям потенциала полуволны, равным —0,2; —04; —0,6 и —0,9 *в* (относительно нормального каломельного электрода). При наступлении концентрационной поляризации эти кривые асимптотически переходят в общую сплошную кривую, выраженную уравнением (113,9). Значения скорости даны независимо от направления движения, которое меняется при переходе через нулевую точку заряда при $\varphi = -0{,}52$ *в*.

На рис. 92 изображено изменение скорости поверхности v_0 с величиной $\Delta\varphi$.

Рассмотрим сперва положительно заряженную поверхность.

Кривые вычерчены для 0,01 KCl для восстановления двухвалентного катиона $n = 2$, концентрация которого 0,001 н. Различные кривые отвечают разным значениям потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ относительно точки нулевого заряда. На рис. 92 все потенциалы отнесены к нормальному каломельному электроду, так что нулевая точка лежит при потенциале $\Delta\varphi = -0{,}52$ *в*. Точка $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ лежит в растворе 0,01 н. KCl при потенциале 0,38 *в*. Выбраны три типичных случая. Кривая *1* отвечает потенциалу полуволны $\varphi_{1/2} = -0{,}1$. Это означает, что электрохимический процесс начинает развиваться вдали от точки нулевого заряда и в режиме сильной концентрационной поляризации. Поэтому зависимость v_0 от $\Delta\varphi$ передается формулой (113,9). Во втором предельном случае $\varphi_{1/2} = -0{,}4$ *в* (кривая *2*); электрохимический

процесс начинает развиваться настолько близко к точке нулевого заряда, что в начале процесса режим концентрационной поляризации не успевает установиться. Согласно общей формуле (113,7) скорость v_0 пропорциональна произведению $(i\varepsilon)$. Ток i быстро возрастает с ростом отрицательного скачка $\Delta\varphi$. Напротив, удельный заряд положительно заряженной поверхности уменьшается с увеличением $\Delta\varphi$.

В начале процесса преобладает возрастание i, затем рост v_0 с i существенно замедляется уменьшением заряда поверхности ε. При большой плотности тока $i \approx i_r$ увеличение тока прекращается, скорость проходит через максимум и обращается в нуль в точке нулевого заряда. Наиболее типичным является второй случай. Здесь изменение ε с потенциалом в начале процесса незначительно, поскольку он начинается вдали от точки $\varepsilon = \varepsilon_{max}$. Скорость v_0 быстро возрастает вследствие увеличения i до тех пор, пока i не достигнет значения, близкого к предельному току. Дальнейшее изменение v_0 происходит согласно формуле (113,9).

В случае отрицательного заряда поверхности также следует различать три типических случая (рис. 92). Если процесс протекает в режиме концентрационной поляризации (кривая *3*), то скорость изменяется по формуле (113,8), проходя через максимум в точке $\varepsilon = -\varepsilon_{max}$ (при потенциале 0,66 *в*) с увеличением отрицательного потенциала ртутной поверхности. В том случае, когда электрохимический процесс развивается в непосредственной близости к нулевой точке, левее точки $\varepsilon = -\varepsilon_{max}$, скорость v_0 растет с ростом произведения $(i\varepsilon)$. При отрицательном заряде растут оба множителя и скорость v_0 растет в соответствии с формулой (113,7) до тех пор, пока ток i не достигнет предельного значения. Дальнейшее изменение v_0 происходит по закону (113,8). В более распространенном случае процесс развивается при потенциалах более отрицательных, чем потенциал, отвечающий $\varepsilon = \varepsilon_{max}$. Скорость увеличивается за счет роста множителя i и уменьшается за счет множителя $\frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^{2/\varkappa}}$. Как только ток i достигнет значения предельного тока, скорость v_i начнет уменьшаться за счет множителя $\frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^{2/\varkappa}}$, поскольку переход к режиму концентрационной поляризации происходит после точки максимума $\varepsilon = -\varepsilon_{max}$ (кривая *4*).

Полный ток, текущий на каплю, будет слагаться из обычного тока, связанного с радиальным расширением капли, и дополнительного тока, возникающего благодаря дополнительному размешиванию, вызванному тангенциальным движением поверхности капли. Последний, согласно (72,10), пропорционален $v_0^{1/2}$. Поэтому полный ток, текущий на каплю, будет зависеть от потенциала ртутного катода, как

$$i = i_{\text{Ильк}} + \text{const}\sqrt{v_0(\Delta\varphi)}, \qquad (113,10)$$

и будет проходить через максимум вместе со скоростью $v_0(\Delta\varphi)$.

Зависимость I от $\Delta\varphi$ будет передаваться кривой, представленной на рис. 93 (кривая *1*).

Ток начинает резко увеличиваться при некотором значении потенциала; при дальнейшем увеличении отрицательного потенциала капли он достигает максимума и плавно спадает после точки максимума. Такой ход тока на полярографе, в зависимости от потенциала капельного электрода $\Delta\varphi$, совпадает с наблюдающимся на опыте ходом тока I как функция приложенного напряже-

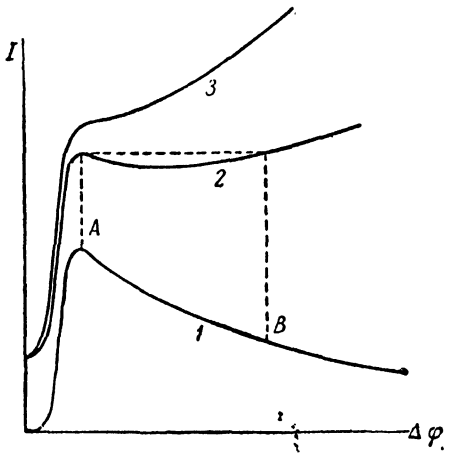


Рис. 93. Зависимость между плотностью тока, наложенным напряжением и потенциалом жидкого катода.

1 — плотность тока, *2* — наложенное напряжение $\frac{E_0}{w} = I - \frac{\varphi}{w}$; *3* — то же при меньшем значении w. Положение кривых *2* и *3* по оси ординат произвольно, так как зависит от выбора анода ячейки.

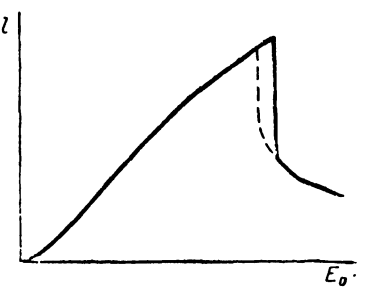


Рис. 94. Зависимость между плотностью тока и наложенным напряжением.

Сплошная кривая — прямой ход, пунктирная — обратный.

ния E. Действительно, если кривая $I(\Delta\varphi)$ имеет вид, изображенный на рис. 93 кривой *1*, то величина $\frac{E}{w_0} = -\frac{\Delta\varphi}{w_0} + I(\Delta\varphi)$, где w_0 — омическое сопротивление цепи, имеет вид, представленный на рис. 94. Кривыми *2* и *3* на рис. 93 изображено E/w_0, а не само E (для сохранения масштаба). Кривые *2* и *3* получаются из кривой *1* вычитанием величины $\frac{\Delta\varphi}{w_0}$. Первая из них относится к случаю не очень малых значений w_0. При очень малых сопротивлениях w_0 (в концентрированных растворах) зависимость $\frac{E}{w_0}$ от $\Delta\varphi$ выражается кривой *3*.

Для теории полярографических максимумов представляет интерес случай не слишком малых сопротивлений, характеризуемый кривой *2* на рис. 93.

При возрастании напряжения E до его максимального значения в точке A дальнейшее непрерывное увеличение напряжения возможно только в результате скачкообразного изменения величины $\Delta\varphi$ и пере-

хода на вторую восходящую ветвь кривой 2 в точку B. Соответствующее изменение потенциала электрода показано на рис. 93 пунктиром. При этом ток, текущий на каплю, резко скачкообразно падает от значения I_A до значения I_B. Пологому максимуму на кривой ток — потенциал электрода соответствует на графике ток — напряжение характерный максимум с резким падением тока, что и наблюдается на опыте (рис. 94).

Таким образом, используя теорию электрокапиллярного движения и учитывая влияние возникающего тангенциального движения поверхности ртутного катода на конвективный перенос ионов к его поверхности, можно построить полуколичественную теорию полярографических максимумов 1-го рода. При этом нет нужды в каких-либо произвольных и необоснованных гипотезах о природе адсорбционных сил или кинетике образования двойного слоя, которые делались Антвейлером, Штакельбергом [17] и другими авторами в их неудачных попытках объяснить появление полярографических максимумов.

Общий вывод из изложенной выше теории тот, что при изменении потенциала ртутного катода в пределах от $(\Delta\varphi) > (\Delta\varphi_{max})$ до $(\Delta\varphi) > (-\Delta\varphi)_{max}$, т. е. при изменении заряда поверхности капли от положительного значения $\varepsilon < \varepsilon_{max}$ до отрицательного значения $(-\varepsilon) > (-\varepsilon_{max})$ на кривых зависимости тока от потенциала должны возникнуть два максимума. Один из них должен находиться при потенциале поверхности, отвечающем значению ее заряда, равному ε_{max}, другой — при потенциале, отвечающем заряду $-\varepsilon_{max}$. В рамках этого приближения теории между максимумом на положительной и отрицательной ветвях электрокапиллярной кривой имеется некоторое, хотя и не принципиальное различие. Форма кривой $I(\Delta\varphi)$ несколько различна при $\varepsilon > 0$ и $\varepsilon < 0$, так что в наиболее типичном случае кривая ток — потенциал ртутного катода должна иметь вид, изображенный на рис. 95; при этом мы, разумеется, предполагаем, что в растворе представлены ионы, разряжающиеся при потенциалах, отвечающих положительной ветви электрокапиллярной кривой. Величина тока на рис. 95 рассчитана по формулам (113,6) и (72,10). Пологим максимумам на кривой ток — потенциал отвечают характерные полярографические максимумы на кривой ток — напряжение.

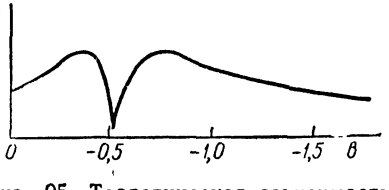


Рис. 95. Теоретическая зависимость величины силы тока максимума от потенциала в растворе 0,01 н. KCl.

Указанный вывод имеет полуколичественный характер. Сложность геометрических условий не позволяет точно вычислить числовой коэффициент в формуле для тока на каплю.

При выводе было сделано весьма существенное предположение, что падение потенциала вдоль капли определяется формулой (113,2).

При этом зависимость v_0 от потенциала (113,2′) определяется исключительно зависимостью от потенциала произведения (Ut). Как будет показано в дальнейшем, предположение о равномерном падении потенциала вдоль капли весьма существенно для возникновения двух максимумов, расположенных по обе стороны от нулевой точки.

В § 114 будет показано, что в условиях работы полярографа это предположение не выполняется. Последнее связано с существенным различием в условиях прохождения тока через верхнюю и нижнюю половины капельного электрода. По этой причине наш основной вывод о существовании двух максимумов в обычных условиях работы полярографа неприменим.

Как будет подробнее указано ниже, на практике в обычном полярографе не удается наблюдать два полярографических максимума по обе стороны нулевой точки. Как правило, реализуется только один из них, лежащий при потенциалах, отвечающих положительной ветви электрокапиллярной кривой. Однако по указанной причине отсутствие второго максимума на кривой I ($\Delta\varphi$) не может еще рассматриваться как опровержение изложенной теории. Поэтому отсутствие на полярограммах двух почти симметричных максимумов на кривой I ($\Delta\varphi$), предсказываемых теорией, само по себе еще не противоречит ей.

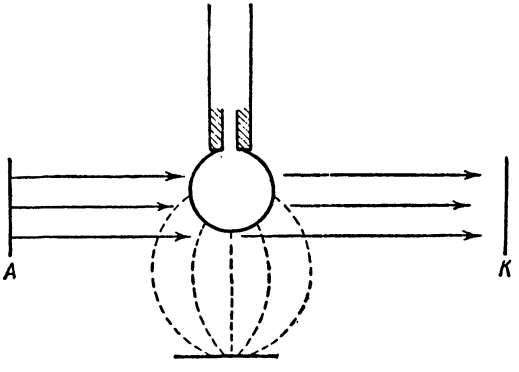


Рис. 96. Схема опыта по изучению движения ртутной капли полярографа во внешнем электрическом поле.

Для проверки теории должны быть созданы такие условия, при которых падение потенциала вдоль капли заведомо можно было бы считать равномерным.

Такие условия были реализованы в специально проведенном исследовании [22]. В этой работе тангенциальное движение ртути вызывалось внешним электрическим полем, наложенным на капельный электрод (рис. 96). Сплошными линиями показаны линии наложенного электрического поля между электродами AK; ток, текущий между электродами AK, не связан с процессом электровосстановления на ртутном катоде. Пунктирные линии представляют линии тока, текущего на капельный электрод, на котором происходит реакция электровосстановления ионов ртути.

Чтобы процесс вытекания ртути из капилляра был достаточно медленным и не приводил к появлению максимумов 2-го рода, интер-

вал между отрывом капель составлял 5—6 *сек*. Опыты проводились при весьма низкой концентрации восстанавливающегося вещества — двухлористой ртути $HgCl_2$ и перхлората ртути $Hg(ClO_4)_2$, составлявшей от $0{,}14 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ н. в разных измерениях, в присутствии добавки постороннего электролита. Последним служил хлористый калий и перхлорат калия, концентрация которых составляла 3 н. В этих условиях полярографические максимумы 1-го рода отсутствовали, и без наложенного внешнего поля ток на капельный электрод был в точности равен току, вычисленному по формуле Ильковича.

При наложении внешнего поля напряженностью $E = 0{,}2 - 0{,}7$ *в/см* возникало тангенциальное движение поверхности ртути. Разумеется, направление движения зависело от знака заряда поверхности.

Движение при положительном и отрицательном знаке поверхностного заряда ртутной капли происходило в противоположные стороны (знак заряда можно было изменять, меняя потенциал капли). Скорость этого движения определяется формулой (113,1), в которой падение потенциала вдоль капли ($\Delta\Phi_0$) равно $3Ea$, где E — напряжение наложенного поля. Падение потенциала вдоль капли имеет в этих условиях весьма симметричный характер, причем искажающее влияние капилляра сведено к минимуму. Поэтому условия применимости написанных выше формул для тангенциального движения ртутной поверхности можно считать выполненными. Тангенциальное движение поверхности ртути приводит к улучшению условий размешивания и повышению тока восстанавливающего вещества на капельный электрод.

На опыте измерялась зависимость тока, текущего на каплю, от потенциала капли. При этом оказалось, что на кривой $I(\Delta\varphi)$ в присутствии внешнего поля удается наблюдать два максимума, отвечающих положительной и отрицательной ветвям электрокапиллярной кривой. В промежутке между ними, в точке электрокапиллярного нуля, ток снижался до значения, равного току в отсутствие внешнего поля и совпадающего с вычисленным по формуле Ильковича. Величина тока в максимумах превышала ток в отсутствие поля в несколько раз и росла с увеличением наложенного поля. Общий ход кривых $I(\Delta\varphi)$ оказался совпадающим с теоретически предсказанным (рис. 97).

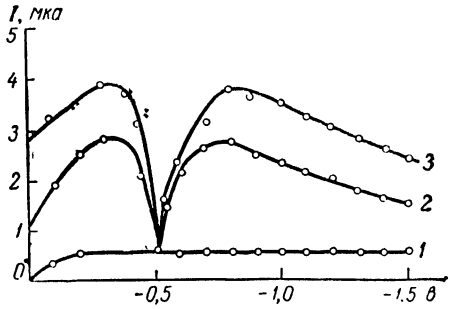


Рис. 97. Поляризационные кривые в $0{,}78 \cdot 10^{-4}$ н. $Hg_2(ClO_4)_2 + 0{,}01$ н. KCl.

1 — при отсутствии поля; *2* — при наложении поля с напряженностью $E = 0{,}21$ *в/см*; *3* — при наложении поля с $E = 0{,}42$ *в/см*, φ отсчитывается от 0,01 н. к. э.

Количественная проверка теории производилась путем сравнения наблюдавшихся и вычисленных положений трех характерных точек: двух точек максимумов тока (ε_{max}) и ($-\varepsilon_{max}$) и точки спадания тока до минимального значения (которая по теории должна отвечать нулевой точке электрокапиллярной кривой).

В табл. 19 приведены вычисленные и измеренные на опыте положения характерных точек.

Таблица 19

Концентрация перхлората калия	Потенциал электрокапиллярного нуля, полученный из электрокапиллярных кривых	Потенциал спада тока, полученный из полярографических кривых	Вычисленные потенциалы, соответствующие максимальным подвижностям	Наблюдаемые потенциалы, соответствующие максимальным силам тока
0,01	—0,62	—0,55	—0,47 —0,82	—0,4 —0,45 —0,80—0,85
0,002	—0,62	—0.6	—0,52 —0,72	—0,5 —0,7

Из табл. 19 видно, что наблюденные положения трех характерных точек несколько сдвинуты по сравнению с их теоретическими значениями в сторону отрицательных значений потенциала (все потенциалы даны по отношению к 0,01 н. к. э.). Тем не менее, можно говорить не только о подтверждении предсказаний теории о существовании двух максимумов, но и о количественной, сравнительно удовлетворительной сходимости опытных и теоретически вычисленных данных.

Несмотря на полуколичественные результаты вычислений, теория совершенно правильно передает механизм явлений и позволяет достаточно точно определить положения характерных точек кривой $I(\Delta\varphi)$. Нужно лишь заметить, что в цитированной работе Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой [22] при больших концентрациях ртутных ионов симметричная форма максимумов нарушалась и эти максимумы существенно сдвигались в сторону более отрицательных потенциалов. В этом случае, по-видимому, имели место сложные процессы наложения тангенциального движения, вызванного внешним полем, на собственное тангенциальное движение ртутной капли.

§ 114. Максимумы на положительной и отрицательной ветвях электрокапиллярной кривой

Как мы указывали выше, предсказания теории о существовании двух симметричных полярографических максимумов не оправдываются в обычных условиях работы полярографа. Обзор многочисленных экспериментальных работ показывает, что исследователям удавалось

наблюдать только один максимум, лежащий либо на положительной, либо на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. Еще до того, как была произведена описанная выше экспериментальная проверка теории, авторами последней было высказано предположение, что такое противоречие между теорией и опытом связано с несоблюдением условий равномерного падения потенциала вдоль капли. Иными словами, было высказано предположение, что при построении полной теории полярографических максимумов, применимой в условиях работы обычного полярографа, недостаточно ограничиваться рассмотрением множителя (Ui) в формуле (113,1), а нужно детально рассмотреть зависимость множителя $(\Delta\Phi_0)$ в формуле (113,2) от геометрии электрода, характера движения жидкости и от знака заряда поверхности капли. Нетрудно показать, что характер изменения последней величины зависит от знака заряда поверхности ртути. На это впервые было указано в работе З. А. Иофа, В. В. Лосева и др. (гл. IX [17]). При определении разности потенциалов между различными точками электрода обычно принимают во внимание лишь различие в путях тока. Если омическое сопротивление w_0 на пути к какой-нибудь части электрода больше, то, естественно, плотность тока, а следовательно, и поляризация на этой части поверхности меньше. Однако, когда мы рассматриваем условия поляризации электрода в струе движущейся жидкости, нужно иметь в виду, что не меньшее значение для распределения изменения потенциала по поверхности имеют условия подачи восстанавливаемого вещества к различным точкам поверхности, от которых зависит величина w, определяющая поляризуемость электрода [см. (113,3)]. Если свежая струя раствора подается к какой-то части поверхности электрода, то величина w, а следовательно, и сдвиг потенциала при данной плотности тока здесь меньше. В тех частях поверхности, к которым раствор попадает, уже побывав на своем пути в соприкосновении с электродом, подача вещества вследствие потери скорости струи (а также обеднения раствора) замедлена, величина w, а следовательно, и сдвиг потенциала при равной плотности тока в этих частях электрода больше. В общем случае распределение тока по поверхности электрода и величина $(\Delta\Phi_0)$ зависят и от геометрии электрода, определяющей величину w, и от характера движения жидкости. С этой точки зрения поведение положительно и отрицательно заряженных поверхностей должно быть существенно различным, что легко показать на примере капельного электрода. По геометрическим условиям в капельном электроде более легко поляризуемой частью является нижняя поверхность капли, так как верхняя часть ее, к тому же несколько более удаленная от анода, экранируется капилляром, который затрудняет подвод тока к ртути.

Рассмотрим теперь раздельно два случая.

Если поверхность ртути заряжена положительно, то более сильная поляризация нижней части поверхности вызывает относительное

повышение поверхностного натяжения; поверхность ртути и прилегающие слои раствора движутся вниз (рис. 98). При этом свежая струя раствора приходит сначала в соприкосновение с верхней частью капли. Вследствие этого в верхней части капли величина w меньше, чем в нижней, и сдвиг потенциала, который и без того был бы меньше вследствие неблагоприятных геометрических условий, еще более уменьшается по сравнению со сдвигом потенциала в нижней части капли. Таким образом, эффекты, зависящие от различия в величинах w и w_0, в случае положительно заряженной капли складываются, взаимно усиливая друг друга. В случае отрицательно заряженной поверхности прохождение тока вызывает уменьшение поверхностного натяжения, которое будет сильнее выражено в нижней части капли, и движение поверхности вместе с окружающим раствором направлено вверх. При этом подача свежего раствора происходит к нижней части капли, где величина w, следовательно, меньше, чем в верхней ее части. Поэтому более сильный ток, проходящий через нижнюю часть капли, вызывает относительно не столь большой сдвиг потенциала. Эффекты, зависящие от различия в величинах w и w_0 в верхней и нижней частях капли, в этом случае не складываются, а вычитаются, взаимно ослабляя друг друга. Вследствие этого, при прочих равных условиях, интенсивность движения при отрицательных максимумах меньше, чем при положительных.

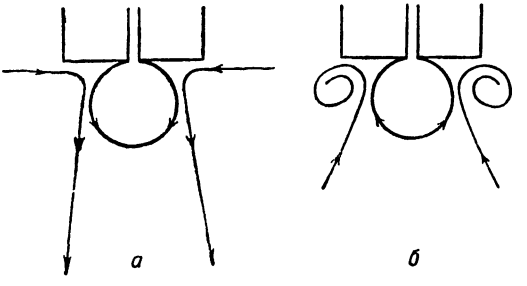


Рис. 98. Движение поверхности ртути и прилегающих слоев раствора вследствие неравномерности поляризации.

а — положительно заряженная поверхность, *б* — отрицательно заряженная поверхность.

Количественной теории этого явления до сих пор не удалось дать ввиду сложности геометрических и динамических условий у вытекающей из капилляра капли.

Мы вынуждены поэтому ограничиться лишь самой грубой схемой, которая может служить скорее дополнением к приведенным качественным рассуждениям, чем строгим количественным расчетом. Рассмотрим в качестве модели неравномерно поляризованного капельного электрода совокупность двух участков некоторого электрода с различными путями тока и разной величиной предельного тока. Один из этих участков отвечает нижней части капли, другой — верхней. Обозначим индексом 1 значения w, w_0, l и $i_{пр}$, относящиеся к первому участку, индексом 2 — значения, относящиеся ко второму участку электрода. Буквы без индексов обозначают средние значе-

ния тех же величин; Δw, Δw_0, Δi и $\Delta i_{\text{пр}}$ — разности $w_1 - w_2$, $w_{0i} - w_{0i}$ и т. д., причем будем считать величины $\frac{\Delta w}{w}$, $\frac{\Delta w_0}{w_0}$, $\frac{\Delta i}{i}$ и $\frac{\Delta i_{\text{пр}}}{i_{\text{пр}}}$ малыми.

Предположим сначала, что скачки потенциала у обоих участков электрода являются некоторой функцией отношений $\frac{i}{i_{\text{пр}}}$, где i — ток, фактически текущий к соответствующему участку, т. е. $\varphi = f\left(\frac{i}{i_{\text{пр}}}\right)$. Относительно вида этой функции мы не будем делать каких-либо конкретных предположений, будем пока считать, что он одинаков на обоих участках электрода, так что $\varphi_1 = f\left(\frac{i_1}{i_{1\text{пр}}}\right)$ и $\varphi_2 = f\left(\frac{i_2}{i_{2\text{пр}}}\right)$, где φ_1 и φ_2 — скачки потенциала металл — раствор на обеих частях электрода.

Нашей задачей является вычисление разности потенциалов $(\Delta\Phi_0)$ между точками в растворе у участка 2 и участка 1 электрода. Согласно определениям,

$$(\Delta\Phi_0) = -(\varphi_2 - \varphi_1) = f\left(\frac{i_1}{i_{1\text{пр}}}\right) - f\left(\frac{i_2}{i_{2\text{пр}}}\right) = \frac{\partial f}{\partial i}\left(\frac{\Delta i}{i_{\text{пр}}} - \frac{i\,\Delta i_{\text{пр}}}{i_{\text{пр}}^2}\right),$$

и так как

$$w = -\frac{1}{i_{\text{пр}}}\frac{\partial f}{\partial i},$$

то

$$(\Delta\Phi_0) = -w\left(\Delta i - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\Delta i_{\text{пр}}\right). \qquad (114,1)$$

Пусть между рассматриваемым электродом и некоторым вспомогательным неполяризуемым электродом приложена разность потенциалов E. Тогда, очевидно,

$$E = -w_{1,0}\,i_1 + \varphi_1 = -w_{1,0}\,i_1 + f\left(\frac{i_1}{i_{1\text{пр}}}\right), \qquad (114,2)$$

$$E = -w_{2,0}\,i_2 + \varphi_2 = -w_{2,0}\,i_2 + f\left(\frac{i_2}{i_{2\text{пр}}}\right). \qquad (114,3)$$

На основании уравнений (114,2) и (114,3) с точностью до малых величин первого порядка можно записать:

$$-\Delta w_0 i - w_0\Delta i - w\left(\Delta i - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\Delta i_{\text{пр}}\right) = 0,$$

откуда

$$\Delta i = \frac{-\Delta w_0 + \frac{w}{i_{\text{пр}}}\cdot\Delta i_{\text{пр}}}{w_0 + w}\,i,$$

и, следовательно, на основании уравнения (114,1) с той же точностью

$$(\Delta\Phi_0) = \frac{i_{\text{пр}}\Delta w_0 + w_0\,\Delta i_{\text{пр}}}{i_{\text{пр}}\left(1+\frac{w_0}{w}\right)}\,i = \frac{w_{1,0}i_{1\text{пр}} - w_{2,0}i_{2\text{пр}}}{i_{\text{пр}}\left(1+\frac{w_0}{w}\right)}\,i. \qquad (114,4)$$

Из уравнения (114,4) непосредственно видно, что величина и даже знак изменения скачка потенциала в двойном слое определяются наряду с изменением w_0 также изменением $i_{\text{пр}}$ вдоль поверхности электрода. Если размешивание вызвано собственным движением поверхности электрода под действием неравномерной поляризации, то между поведением поверхности ртути при ее положительном и при отрицательном заряде будет существенное различие. Действительно, предположим для определенности, что $w_{1,0} < w_{2,0}$, т. е. что путь тока к участку 1 короче, чем к участку 2. При таком допущении участок 1 модели соответствует нижней, легче поляризуемой части капельного электрода, участок 2 — его верхней части. В этом случае при $i_{1\text{пр}} = i_{2\text{пр}}$ $(\Delta\Phi_0) < 0$ и, следовательно, $v_0 < 0$, т. е. движение направлено от 2 к 1 (сверху вниз) при $\varepsilon > 0$ и от 1 к 2 (снизу вверх) при $\varepsilon < 0$. Если размешивание существенно зависит от электрокапиллярного движения электрода, то в первом случае свежая струя раствора поступает к части 2 электрода (верхней), и, следовательно, в этой части подвод вещества обеспечен лучше, т. е. в следующем приближении $i_{1\text{пр}} > i_{2\text{пр}}$. В результате согласно уравнению (114,4) абсолютная величина $(\Delta\Phi_0)$, а следовательно, и v_t возрастают по сравнению с теми значениями, которые они имели бы при $i_{1\text{пр}} = i_{2\text{пр}}$. Во втором случае свежий раствор поступает к участку 2, т. е. к нижней части электрода, и, следовательно, $i_{1\text{пр}} > i_{2\text{пр}}$, что должно согласно уравнению (114,4) привести к уменьшению абсолютной величины $(\Delta\Phi_0)$ и v_0. При достаточно большом значении отношения $\frac{i_{1\text{пр}}}{i_{2\text{пр}}}$ величины $(\Delta\Phi_0)$, а следовательно, и v_0 могут даже сделаться равными нулю или изменить свой знак на обратный по сравнению с тем, что было бы при $w_{1,0} < w_{2,0}$ и $i_{1\text{пр}} = i_{2\text{пр}}$. В этом смысле можно сказать, что условия для возникновения электрокапиллярных движений и полярографических максимумов для отрицательно заряженной поверхности ртути менее благоприятны и во всяком случае сложнее, чем для положительно заряженной, так как существование их связано с выполнением дополнительного условия, согласно которому величина $\frac{i_{1\text{пр}}}{i_{2\text{пр}}}$ не должна превышать известных пределов.

Это различие в действительности идет еще дальше, чем можно заключить из формулы (114,4). Влияние направления движения струи на распределение поляризации должно возрастать по мере увеличения силы тока, проходящего через каплю. Пока этот ток мал по сравнению с предельным током диффузии, существенного обеднения

раствора в соприкосновении со ртутью не происходит и концентрация в растворе, поступающем к верхней части капли, мало отличается от исходной. При наступлении значительной концентрационной поляризации раствор теряет почти все восстанавливающееся вещество при соприкосновении с поверхностью ртути и к верхней части капли поступает уже в очень обедненном состоянии. Так как, к тому же, подача нового восстанавливающегося материала к верхней части капли по характеру распределения скоростей затруднена, то в этих условиях через верхнюю часть капли могут проходить лишь очень малые количества электричества и даже сравнительно слабый ток вызовет большой сдвиг потенциала. Иначе говоря, поляризуемость верхней части капли по сравнению с нижней по мере усиления концентрационной поляризации в случае отрицательно заряженной поверхности должна возрастать. Последние рассуждения полностью подтверждаются общей теорией релаксации диффузионного процесса в жидкостях, изложенной в § 18.

§ 115. Подавление полярографических максимумов и некоторые практические приложения

Из изложенного ясно, что тангенциальное движение поверхности капельного электрода вызывается двумя различными механизмами — механизмом вытекания и электрокапиллярным движением в электрическом поле. В § 112 было установлено, что скорость тангенциального движения при любом заряде капли пропорциональна скорости движения при нулевом заряде v_{max}, которая в свою очередь растет со скоростью вытекания ртути из капилляра. Скорость тангенциального движения v_0 выражается формулой (112,2), которая показывает, что v_0 уменьшается с ростом фактора торможения $\frac{\varepsilon^2/\varkappa}{2\mu + 3\mu'}$. При снижении электропроводности раствора (т. е. уменьшении $\varkappa$) фактор торможения растет. При этом тангенциальное движение капли может происходить в области все более уменьшающихся интервалов значения заряда поверхности. На рис. 84 видно, что величина v_0 практически обращается в нуль при низких концентрациях раствора (тем более низких, чем больше скорость вытекания и чем дальше потенциал электрода отстоит от потенциала нулевой точки). Таким образом, подавление тангенциального движения, а с ним и максимумов 2-го рода на кривых ток — напряжение может быть достигнуто снижением концентрации раствора и скорости вытекания ртути из капилляра. Практически приходится доводить время до 5—6 *сек*, что представляет неудобство в ряде практических случаев использования полярографа.

Как было известно на практике и раньше, для подавления максимумов 1-го рода следует существенно увеличивать электропроводность раствора, добавляя в него значительные количества постороннего

электролита. Это вытекает и из теории максимумов 1-го рода. Согласно общей формуле (113,2′) скорость тангенциального движения пропорциональна произведению $U \cdot \frac{1}{\varkappa}$. В точке максимума $U = U_{max}$, которая определяется формулой $\varepsilon = \varepsilon_{max}$, скорость тангенциального движения

$$(v_0)_{max} \sim \frac{1}{\varkappa}. \qquad (115,1)$$

Ток в максимуме согласно выражению (72,10) пропорционален

$$I_{max} \sim \frac{1}{\sqrt{\varkappa}}. \qquad (115,2)$$

Формулы (115,1) и (115,2) показывают, что тангенциальное движение, а с ним и полярографический максимум 1-го рода могут быть подавлены путем увеличения электропроводности раствора. Таким образом, требования, предъявляемые к раствору для подавления максимумов 1-го и 2-го родов, являются противоречащими друг другу.

В случае полярографов с быстро падающими каплями ($\tau \approx 1-2$ *сек*) попасть в область концентрации добавки постороннего электролита, в которой не проявляются ни максимумы 1-го, ни максимумы 2-го рода, весьма затруднительно. Поэтому на практике получил широкое распространение метод подавления полярографических максимумов, основанный на гасящем действии поверхностноактивных веществ. Для подавления полярографических максимумов в раствор вводятся желатина, красители, спирты и другие поверхностноактивные вещества. Поверхностноактивные вещества использовались в практической полярографии для подавления максимумов уже сравнительно давно [23]. Однако, как будет показано ниже, подобное чисто эмпирическое применение этого метода может приводить и приводило исследователей к грубым ошибкам. В дальнейшем мы будем исходить из изложенной в § 73—75 теории торможения поверхностных движений поверхностноактивными веществами, где мы подробно разобрали механизм торможения движения поверхности свободно падающей капли поверхностноактивным веществом. Было показано, что скорость движения поверхности капли определяется формулой

$$v_0 = v_{max} \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{2\mu + 3\mu'}} = v_{max} \frac{r}{}, \qquad (115,3)$$

где v_{max} — скорость тангенциального движения на поверхности капли в отсутствие поверхностноактивного вещества и γ — величина торможения движения поверхностноактивным веществом. Формула (115,3) совпадает по форме с формулой (99,20), в которой учитывается совершенно иной механизм торможения; тождественность формул

позволяет в общем случае написать для скорости тангенциального движения

$$v_0 = v_{\max} \frac{1}{1 + \frac{\gamma + \varepsilon^2/\varkappa}{2\mu + 3\mu'}}. \qquad (115,4)$$

Значение полного коэффициента торможения $\left(\gamma + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)$ может быть определено из опыта по измерениям токов, текущих на каплю. Действительно, из выражений (115,4) и (112,4) имеем:

$$\frac{v_0}{v_{\max}} = \frac{I^2 - I^2_{\text{Ильк}}}{I^2_{\max} - I^2_{\text{Ильк}}}, \qquad (115,5)$$

где I — ток при тангенциальной скорости v_0 и $I_{\max}$ — ток при наибольшей тангенциальной скорости в отсутствие торможения, а $I_{\text{Ильк}}$ — поправка на ток, связанный с радиальным движением капли. Из формул (115,3) и (115,2) находим:

$$\zeta = \frac{2\mu + 3\mu' + \gamma + \varepsilon^2/\varkappa}{2\mu + 3\mu'} = \frac{I^2_{\max} - I^2_{\text{Ильк}}}{I^2 - I^2_{\text{Ильк}}}. \qquad (115,6)$$

Измеряя величины токов $I_{\max}$ и I, можно по формуле (115,6) найти значение γ.

Значение величины γ, характеризующей торможение поверхности, подробно рассматривалось в § 73—75. Мы видели, что теория приводит к различным значениям γ, в зависимости от природы процесса, определяющего установление адсорбционного равновесия. Простые оценки показывают, что электрическое торможение $\varepsilon^2/\varkappa$ мало по сравнению с адсорбционным торможением γ при сколько-нибудь значительных концентрациях раствора. Поэтому можно считать торможение адсорбированным поверхностноактивным веществом единственным механизмом торможения. Тогда согласно § 73—75 получаем следующие условия.

1) Торможение заряженной поверхности должно иметь место только в той области потенциалов, в которой происходит заметная адсорбция поверхностноактивного вещества.

2) Если скорость подачи вещества определяется конвективной диффузией, то γ может быть найдено по формуле (75,8). При этом торможение γ: а) растет, как квадрат адсорбируемости веществ в гомологическом ряду; б) растет с увеличением концентрации поверхностноактивного вещества в растворе c_0 до значения $c_0 \leqslant \frac{\Gamma_\infty}{k}$, после чего с дальнейшим увеличением c_0 начинает снижаться.

3) Если скорость подачи вещества определяется процессом адсорбции — десорбции, γ определяется формулой (74,21). При этом торможение γ: а) растет пропорционально первой степени адсорбируемости в гомологическом ряду; б) монотонно растет с концентрацией

c_0 вплоть до достижения некоторого постоянного предела, как это видно из уравнения (74,18).

Если принять механизм подачи вещества (75,2), то по формулам (75,7) и (115,6) можно найти теоретическое значение I.

Комбинируя указанные формулы, находим:

$$1 + \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{3(2\mu + 3\mu')Dac_0} = \frac{I_{max}^2 - I_{Ильк}^2}{I^2 - I_{Ильк}^2}. \qquad (115,7)$$

Толщина диффузионного слоя δ может быть выражена через ток, текущий на каплю,

$$\delta = \frac{(nF) D_{Hg} c_{Hg} S}{I}, \qquad (115,8)$$

где c_{Hg} и D_{Hg} — концентрация и коэффициент диффузии ионов ртути и S — поверхность капли. Поэтому для определения тока I имеем уравнение

$$\frac{I_{max}^2 - I_{Ильк}^2}{I^2 - I_{Ильк}^2} = \frac{2RT\Gamma_0^2}{3(2\mu + 3\mu')D} \frac{4\pi a (nF) D_{Hg} c_{Hg}}{c_0 \cdot I} + 1. \qquad (115,9)$$

В выражении (115,9) значение радиуса капли a можно приближенно заменить значением его в момент отрыва. Значение I_{max} определяется по формуле (72,10).

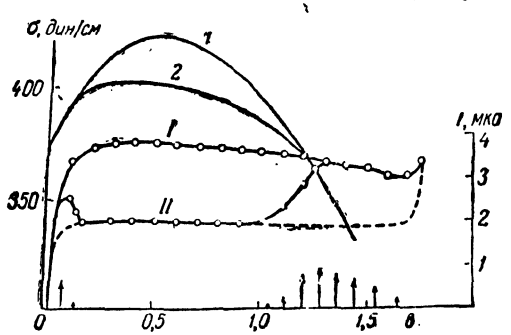


Рис. 99. Влияние адсорбции на зависимость тока от напряжения при наличии тангенциальных движений поверхности.

Кривая I — зависимость тока I от напряжения для 1 н. $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4}$ н. Hg_2 ..., II — то же в присутствии 0,1 M бутилового спирта; пунктирная кривая — то же после полного подавления движения добавкой желатины; I — зависимость пограничного натяжения σ от потенциала 1 н. Na_2SO_4; 2 — то же в присутствии 0,1 M бутилового спирта. Стрелки показывают скорость движения поверхности ртути.

Значение Γ_0 как функции потенциала поверхности ртути может быть вычислено из электрокапиллярной кривой ртути [24].

Т. А. Крюковой [25] была произведена экспериментальная проверка теории.

На рис. 99 совмещены измеренные значения тока на каплю, скорости движения и величины поверхностного натяжения ртути.

Из рис. 99 видно, что характерный «срез» на электрокапиллярной кривой, обусловленный адсорбцией поверхностноактивного вещества, простирается как раз на ту область изменения потенциала, в которой наблюдается уменьшение тока на каплю до значений, определяемых чисто радиальным расширением капли. Стрелками показаны скорости тангенциального движения поверх-

ности, определявшиеся визуально. Тангенциальное движение действительно отсутствует в области уменьшенных значений тока на каплю.

Учитывая, что теоретические кривые были рассчитаны без введения каких-либо постоянных, согласие теории с опытом следует признать хорошим.

На рис. 100 и 101 изображены рассчитанные по формуле (115,9) значения токов I на капельный электрод при резко различающихся

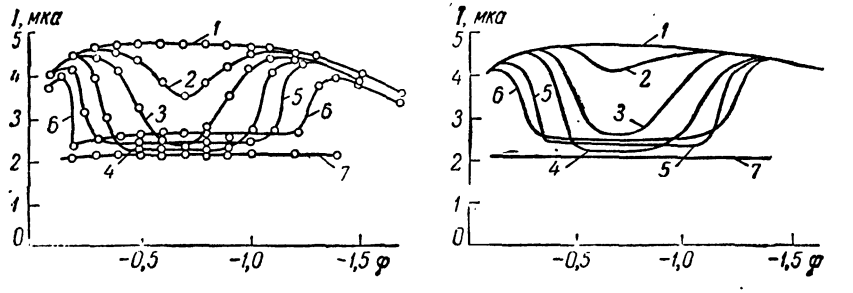


Рис. 100. Экспериментальные (слева) и вычисленные (справа) поляризационные кривые в 3 н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. $HgCl_2$ в присутствии н. бутилового спирта.

1 — чистый раствор; *2* — то же + $6 \cdot 10^{-3}$ *M* C_4H_9OH; *3* — + 0,01 *M* C_4H_9OH; *4* — + 0,03 *M* C_4H_9OH; *5* — + 0,1 *M* C_4H_9OH; *6* — + 0,3 *M* C_4H_9OH; *7* — поляризованная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности 0,01% раствором желатины. Давление ртути 270 *мм*.

скоростях вытекания (разных U). На кривых $I(\Delta\varphi)$ обращают на себя внимание характерные особенности — седловидный провал кривых в области нуля электрокапиллярной кривой и ход кривых с концентрацией. Провал кривых означает резкое торможение тангенциального движения поверхностноактивным веществом, сопровождающееся падением тока до значений, определяемых формулой Ильковича (прямая *7*). При значительном заряде поверхности ртути адсорбция резко уменьшается и поверхность получает возможность совершать тангенциальное движение. Соответственно этому ток на каплю возрастает до его значения в чистом растворе. Ход кривых с концентрацией поверхностноактивного вещества отражает упомянутую особенность формулы (75,8), торможение сперва растет с концентрацией (кривые *2*, *3*, *4*), а затем начинает уменьшаться (кривые *5* и *6*).

Максимум торможения имеет место при концентрации н. бутилового спирта, равной 0,03 *M* (кривая *4*). Существование максимума торможения при некоторой концентрации поверхностноактивного вещества в согласии с формулой (75,8) свидетельствует о том, что медленной стадией установления адсорбционного равновесия на поверхности капли в растворе н. бутилового спирта является стадия диффузии молекул поверхностноактивного вещества.

Прохождение тормозящего действия поверхностноактивного вещества через максимум, отвечающий сравнительно небольшой

концентрации поверхностноактивного вещества, показывает, сколь осторожно следует пользоваться поверхностноактивными веществами для подавления полярографических максимумов. Добавка поверхностноактивного вещества в чрезмерном количестве может привести к снижению и даже исчезновению эффекта.

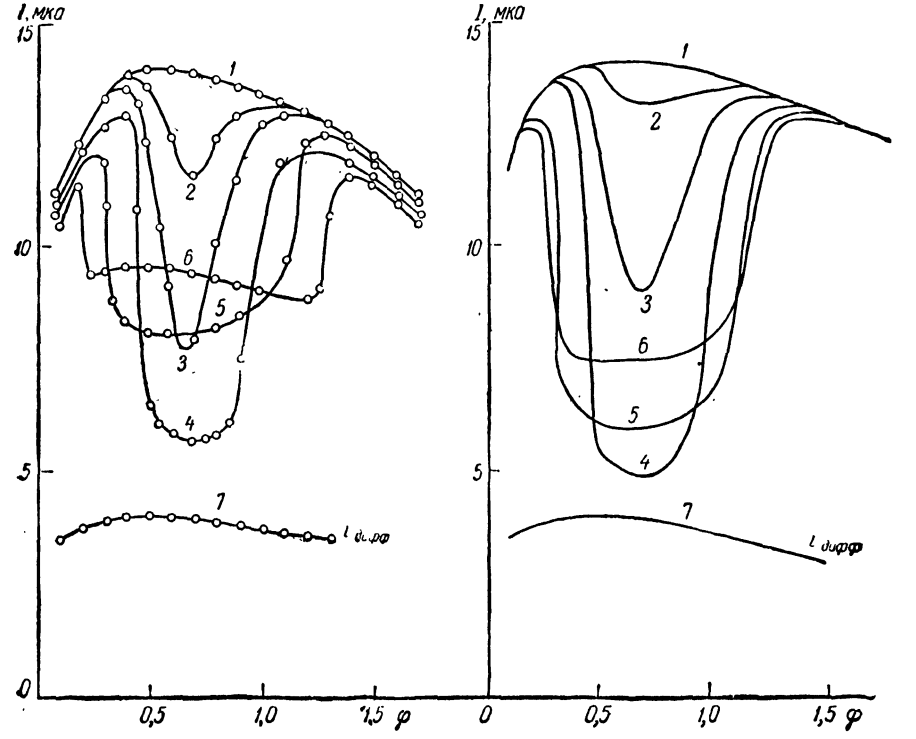


Рис. 101. Экспериментальные (слева) и вычисленные (справа) поляризационные кривые в 3 н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. $HgCl_2$ в присутствии н. бутилового спирта.

1 — чистый раствор; *2* — то же + $6 \cdot 10^{-3}$ *М* C_4H_9OH; *3* — то же + 0,01 *М* C_4H_9OH; *4* — + 0,03 *М* C_4H_9OH; *5* — + 0,1 *М* C_4H_9OH; *6* — + 0,3 *М* C_4H_9OH; *7* — поляризационная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности 0,01% раствором желатины. Давление ртути 850 *мм*.

Теория гасящего действия, оказываемого на движение поверхностноактивными веществами, позволяет разъяснить причину появления так называемых ложных полярографических волн и указать на методы их устранения.

Ложными полярографическими волнами называются максимумы на вольтамперной кривой в полярографе, появляющиеся не в результате какого-либо нового процесса восстановления или окисления, а вследствие прекращения торможения поверхности капли поверхностноактивными веществами.

При проведении полярографического анализа в присутствии поверхностноактивного вещества поверхностное движение капли заторможено и на нее идет ток, который описывается уравнением Ильковича.

Однако при увеличении приложенной э. д. с. потенциал катода может достигнуть потенциала, при котором поверхностноактивные вещества десорбируются с поверхности капли. Поверхность капли, освободившаяся от адсорбированных веществ, приходит в движение, и на вольтамперной характеристике возникает новая волна, стимулирующая процесс восстановления вещества на катоде.

Как было показано Т. А. Крюковой [26], такой ложный максимум в работе Орлемана и Кольтгофа [27] был совершенно ошибочно интерпретирован как процесс полного восстановления воды, для объяснения которого этими авторами была развита специальная теория, противоречащая термодинамике. Для устранения ложных волн следует работать или с очень чистыми реактивами, свободными от самых ничтожных количеств поверхностноактивных веществ, или в присутствии весьма значительных количеств поверхностноактивных веществ, заметно адсорбирующихся при всех потенциалах, или же при очень больших скоростях капания, когда поверхность капли изменяется быстрее, чем на ней успевают адсорбироваться заметные количества поверхностноактивных веществ.

Согласие теоретической формулы (115,9) с данными опыта может рассматриваться как косвенное подтверждение формулы (72,10) для потока вещества на поверхность капли.

В соответствии с формулой (74,19) коэффициент торможения γ_1 пропорционален квадрату коэффициента адсорбируемости k. Если в качестве адсорбирующихся молекул взять поверхностноактивные вещества одного гомологического ряда, то, согласно известному эмпирическому правилу Траубе, адсорбируемость k увеличивается с возрастанием длины цепи на одну CH-группу приблизительно в три раза. Поэтому тормозящее действие последовательных членов гомологического ряда должно усиливаться в девять раз.

При использовании в качестве гасящего реагента слаборастворимого, сильно адсорбирующегося вещества (например, н. гексилового спирта) прохождения тормозящего действия через максимум не происходит. В этом случае отношение Γ_0/c_0 всегда велико.

Исследование механизма действия поверхностноактивных веществ на полярографические максимумы позволило разбить новые методы применения полярографического анализа. В работах Т. А. Крюковой эффект торможения движения поверхности ртутной капли в полярографе был использован для создания нового метода полярографического определения малых количеств поверхностноактивных веществ [28]. Поскольку мельчайшие следы поверхностноактивных веществ обнаруживают свое присутствие в растворе по вызываемому ими гасящему действию на движение поверхности ртути, полярограф

можно использовать для количественного определения концентрации поверхностноактивных веществ. При этом оказывается, что чувствительность полярографических максимумов 2-го рода значительно выше чувствительности максимумов 1-го рода. Это связано с сравнительно малой адсорбцией поверхностноактивных веществ при потенциалах, далеких от потенциала нулевой точки. Наблюдая подавление максимумов 2-го рода поверхностноактивными веществами, можно производить количественный анализ растворов на содержание в них поверхностноактивных веществ в самых ничтожных количествах — порядка 10^{-7} M.

Высокая чувствительность метода обеспечивается быстрым ростом коэффициента торможения γ с увеличением количества адсорбируемых молекул. В частности, этот метод применялся для анализа воды на загрязнения поверхностноактивными веществами. Вода, очищенная от загрязнений поверхностноактивными веществами до высокой степени чистоты, требуется для некоторых исследовательских работ, в том числе при изучении процессов кристаллизации, межфазных потенциалов, электрокристаллизации, при разработке методов гальванических покрытий и т. п. Кроме того, контроль за качеством воды необходим во многих производствах (при определении масел в пароконденсатах, анализе воды для адсорбентов, для санитарно-гигиенических целей и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Гостехиздат, 1948; G. Semerano, Bibliografia polarografica, Spoleto, Artigraf. Panetto s. Petrelli, 1949; Т. А. Крюкова, Зав. лабор. **14**, № 5, 6, 7 (1948); **16**, № 2 (1950).

2. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Гостехиздат, 1948, стр. 24.

3. H. Antweiler, Zs. Elektrochem. **43**, 596 (1937); **44**, 719, 831, 888 (1938).

4. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ **15**, 294 (1945); Т. А. Крюкова, ЖФХ **20**, 1179 (1946); **21**, 365 (1947); Зав. лабор., № 5, 511 (1948).

5. D. Ilkovich, Collec. Czechoslov. Commun. **6**, 498 (1934); J. chim. phys. **35**, 129 (1939); D. MacGillavry, E. Rideal, Rec. trav. chim. **56**, 1013 (1937).

6. J. Maas, Collec. Czechoslov. Commun. **10**, 42 (1938).

7. J. Koutecky, Czechoslov. Journ. of. Phys. **2**, 50 (1953).

8. Stackelberg, Zs. f. Electrochem. **54**, 51 (1950).

9. Stackelberg, Zs. f. Electrochem. **55**, 244 (1951).

10. Н. Н. Мейман, ЖФХ **22**, 1454 (1948).

11. В. С. Багоцкий, ЖФХ **22**, 1466 (1948).

12. I. Heyrovsky, Coll. Trav. Chim. **9**, 273 (1937).

13. J. Tomes, Coll. Trav. Chim. **9**, 150 (1937).

14. Т. А. Крюкова, Зав. лабор. **14**, № 5 (1948).

15. А. Фрумкин и Б. Брунс, Acta physicochimica URSS **1**, 232 (1934).

16. Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская, ЖФХ **13**, 785 (1939).

17. H. Antweiler — см. 3; M. Stackelberg, H. Antweiler, I. Kieselbach, Zs. Electrochem. 44, 663 (1938).
18. З. Иофа и А. Фрумкин, ДАН СССР 20, 293 (1938).
19. А. Фрумкин и В. Левич, ЖФХ 20, 953 (1947).
20. Т. И. Борисова и М. А. Проскурин, ЖФХ 21, 463 (1947); М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР 24, 918 (1939).
21. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ 21, 1335 (1947).
22. Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, ЖФХ 5, 283 (1951).
23. Heyrovsky, Polarographie в кн. W. Böttger, Die physikalischen Methoden der chemischen Analyse, Bd. II, S. 260, Leipzig, 1936; H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, 1937; цит. кн. Кольтгофа и Лингейна.
24. А. Фрумкин, Труды Хим. ин-та им. Карпова 5, 3 (1926); Z. Phys. 35, 792 (1928).
25. Т. А. Крюкова, ЖФХ 20, 1179 (1946); Зав. лабор., 639 (1948); Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 23, 819 (1949).
26. Т. А. Крюкова, Зав. лабор., 767 (1948).
27. F. Orleman a. J. Kolthof, Journ. Amer. Chem. Soc 64, 833 (1942).
28. Т. А. Крюкова, Зав. лабор., 767 (1948); 134 (1950).

ГЛАВА XI

ВОЛНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

§ 116. Волны на поверхности идеальной жидкости

Важным случаем движения жидкости, в теории которого весьма существенную роль играет учет ее капиллярных свойств, является волновое движение.

Теория волновых движений жидкости — один из самых разработанных отделов гидродинамики. Мы не можем излагать здесь полной теории волновых движений жидкости и ограничимся лишь рассмотрением некоторых вопросов, представляющих интерес для физико-химической гидромеханики.

Если частицы жидкости, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают под действием случайных возмущений бесконечно малое смещение, так что поверхность жидкости деформируется и отклоняется от равновесной формы, то возникают силы, стремящиеся вернуть поверхность к равновесной форме. Во-первых, увеличение свободной энергии поверхности, связанное с подобной деформацией, приводит к появлению капиллярных сил, стремящихся сократить общую поверхность жидкости, придав ей равновесную форму. Во-вторых, если жидкость находится в поле тяжести и ее поверхность — плоская, возмущение поверхности сопровождается появлением сил, стремящихся вернуть поверхности плоскую форму. Под действием этих сил жидкие частицы, смещенные из равновесного положения, будут стремиться вернуться в него. Однако по инерции они будут проходить положение равновесия, вновь испытывать действие восстановительных сил и т. д. На поверхности жидкости, подвергшейся случайному возмущению, будут возникать волны. Если основной причиной возникновения волн служит поверхностное натяжение, соответствующая система волн называется капиллярными волнами. Когда действуют гравитационные силы, говорят о гравитационных волнах.

Рассмотрим, прежде всего, теорию поверхностных волн на идеальной жидкости, в которой отсутствует диссипация энергии из-за вязкости. Будем предполагать, что волны возникают на поверхности жидкости, имеющей достаточно большую глубину. Как будет показано ниже, волновое движение затухает в глубине жидкости и захватывает

лишь область порядка длины волны. Рассмотрим волны, длина которых мала по сравнению с глубиной жидкости. Такие волны называют поверхностными (в отличие от волн, значительно более длинных, чем глубина жидкости, называемых приливными).

Уравнения гидродинамики нестационарного движения имеют вид

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p + \nu\Delta\mathbf{v} + \mathbf{g}, \tag{116,1}$$

$$\mathrm{div}\,\mathbf{v} = 0. \tag{116,2}$$

Уравнения (116,1), (116,2) весьма сложны, но в применении к волновому движению в них могут быть сделаны существенные упрощения.

В уравнении, характеризующем явление в идеальной жидкости, можно опустить, как малый, член, учитывающий вязкость. Для этого необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \gg \nu\Delta\mathbf{v}. \tag{116,3}$$

Пусть λ — длина волны и ω — ее частота.

Длина волны λ представляет характерный размер области, в которой происходит волновое движение жидкости. Тогда по порядку величины

$$\Delta\mathbf{v} \approx \frac{v}{\lambda^2}$$

и аналогично

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \approx v\omega.$$

Поэтому для выполнения неравенства (116,3) необходимо, чтобы

$$v\omega \gg \nu\frac{v}{\lambda^2}$$

или

$$\frac{\omega\lambda^2}{\nu} \gg 1. \tag{116,4}$$

Ниже будет показано, что ω убывает с длиной волны, но медленнее, чем λ^2. Поэтому условие (116,4) показывает, что вязкостью можно пренебрегать в случае достаточно длинных волн. В следующем параграфе будет рассмотрено движение, для которого условие (116,4) не выполняется.

Если опустить в уравнении член с вязкостью, то, тем не менее, оно остается нелинейным. Мы будем рассматривать пока только волновое движение при малых числах Рейнольдса.

Пусть a — амплитуда волны. Тогда по порядку величины

$$\mathbf{v} \approx a\omega.$$

Число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{v\lambda}{\nu} \approx \frac{a\lambda\omega}{\nu}$.

Малость числа Рейнольдса означает, что выполнено неравенство

$$\frac{a}{\lambda}\frac{\lambda^2\omega}{\nu} \ll 1. \tag{116,5}$$

Для выполнения условия (116,5) при одновременном выполнении условия (116,4) необходимо, чтобы движение происходило с амплитудой, весьма малой по сравнению с длиной волны.

Оценим по порядку величины член уравнения (116,1) $(\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,\mathbf{v}$. Очевидно,

$$(\mathbf{v}\,\mathrm{grad})\,\mathbf{v} \sim \frac{v^2}{\lambda} \sim \frac{a^2\omega^2}{\lambda}.$$

Этот член мал по сравнению с $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$, если

$$v\omega \gg \frac{a^2\omega^2}{\lambda},$$

или

$$a\omega^2 \gg \frac{a^2}{\lambda}\omega^2,$$

или

$$\frac{a}{\lambda} \ll 1. \tag{116,6}$$

Таким образом, если движение происходит с весьма малой амплитудой (по сравнению с длиной волны λ), то нелинейный член в уравнении (116,1) также может быть опущен.

Тогда выражение (116,1) приобретает вид [1]

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p + \mathbf{g}. \tag{116,7}$$

Уравнение (116,7) показывает, что движение с малой амплитудой является потенциальным и можно для него написать:

$$\mathbf{v} = \mathrm{grad}\,\varphi. \tag{116,8}$$

Функция φ (потенциал скоростей) удовлетворяет уравнению

$$\Delta\varphi = 0, \tag{116,9}$$

которое получается после подстановки (116,8) в (116,2).

В дальнейшем мы будем рассматривать двумерные волны на плоской поверхности жидкости. Движение жидкости при двумерных волнах происходит в двух измерениях—горизонтальном (вдоль оси x) и вертикальном (вдоль оси z). Волны представляют ряд параллельных гребней и впадин, бегущих вдоль оси x и имеющих бесконечную протяженность по оси y. Тогда все величины в волне будут зависеть только от координат x и z; по координате y движение будет однородным и она не будет содержаться в φ и $\mathbf{v}$. Потенциал скоростей для двумерных волн удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0.$$

Для давления из уравнения (116,7) находим:

$$\operatorname{grad}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\operatorname{grad} p + \mathbf{g}. \tag{116,10}$$

Отсюда, учитывая, что вектор $\mathbf{g}$ имеет только одну слагающую по оси z, находим простое выражение, связывающее давление с потенциалом скоростей:

$$p = -\rho\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \rho g z + F(t), \tag{116,11}$$

где $F(t)$ — произвольная функция времени. Последнюю всегда можно положить равной нулю. Действительно, если $F(t)$ отлична от нуля, всегда можно ввести новый потенциал скоростей

$$\varphi' = \varphi + \frac{1}{\rho}\int F(t)\,dt,$$

при котором $F(t)$ выпадет из уравнения (116,11) и который приводит к тем же значениям для компонентов скорости.

Ищем решение для φ в виде периодической функции координаты x и времени

$$\varphi = f(z)\cos(kx - \omega t). \tag{116,12}$$

Величина $T = \frac{2\pi}{\omega}$ представляет период волны, ω — круговая частота волнового процесса (в дальнейшем для краткости будем называть ее просто частотой), k — волновое число, связанное с длиной волны λ соотношением

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Подставляя решение (116,12) в выражение (116,9), находим для $f(z)$ уравнение

$$\frac{d^2f}{dz^2} - k^2 f = 0,$$

откуда

$$f = Ae^{kz} + Be^{-kz}.$$

Окончательно получаем значение φ:

$$\varphi = (Ae^{kz} + Be^{-kz})\cos(kx - \omega t). \tag{116,13}$$

И соответственно

$$v_x = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -(Ae^{kz} + Be^{-kz})\,k\sin(kx - \omega t), \tag{116,14}$$

$$v_z = \frac{\partial\varphi}{\partial z} = (Ae^{kz} - Be^{-kz})\,k\cos(kx - \omega t), \tag{116,15}$$

$$p = -\rho g z - \rho\omega(Ae^{kz} + Be^{-kz})\sin(kx - \omega t). \tag{116,16}$$

Постоянные A и B, а также связь между частотой и волновым числом должны быть найдены из граничных условий задачи,

к формулировке которых мы и перейдем. Для определения граничных условий нам понадобится знать смещение, которое испытывают частицы жидкости, находящиеся на ее поверхности. Поверхность жидкости в положении равновесия примем за плоскость $z = 0$. Координату z жидких частиц, сместившихся из положения равновесия на поверхности, обозначим через ζ. Очевидно, вертикальное смещение ζ является функцией координаты x и времени t. Кривая $\zeta(x)$ при данном значении t характеризует распределение волн вдоль поверхности жидкости. Функция $\zeta(t)$ при данном x описывает зависимость смещения поверхностных частиц жидкости от времени. Вертикальный компонент скорости v_z на поверхности связан с вертикальным смещением соотношением

$$v_z = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial \zeta}{\partial x}\frac{dx}{dt} \approx \frac{\partial \zeta}{\partial t}. \tag{116,17}$$

Поскольку при малых амплитудах величина $\frac{\partial \zeta}{\partial x}\frac{dx}{dt} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} v_x$ является величиной второго порядка малости по сравнению с $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$, при помощи соотношений (116,8) и (116,17) находим выражение для ζ

$$\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \tag{116,18}$$

Поэтому

$$\zeta = \int \frac{\partial \varphi(x, 0, t)\, dt}{\partial z} = -(A - B)\frac{k}{\omega}\sin(kx - \omega t).$$

Величина $(A - B)\frac{k}{\omega}$ представляет амплитуду волны на поверхности жидкости. Мы в дальнейшем будем обозначать амплитуду волны на поверхности через a, так что вертикальное смещение на поверхности

$$\zeta = a \sin(kx - \omega t). \tag{116,19}$$

Теперь мы можем перейти к формулировке граничных условий на поверхностях, ограничивающих жидкость.

Поскольку мы рассматриваем здесь только поверхностные волны, у которых область движения λ мала по сравнению с глубиной жидкости, последнюю можно считать как угодно большой. Тогда роль граничного условия на дне жидкости будет играть требование обращения в нуль скорости волнового движения в глубине жидкости. Выбирая за положительное направление оси z направление вверх, так что область пространства, занятая жидкостью, представляет полупространство $z < 0$, имеем:

$$\mathbf{v} \to 0 \quad \text{при} \quad z \to -\infty. \tag{116,20}$$

Условию (116,20) можно удовлетворить, если положить в формулах (116,14) и (116,15) постоянную $B = 0$ (при этом $A = -\frac{\omega}{k}a$).

На свободной поверхности жидкости должно выполняться граничное условие

$$p + p_\sigma = p_0 \quad \text{при} \quad z = \zeta, \tag{116,21}$$

где p_σ — капиллярное давление и p_0 — давление в газовой фазе, находящейся над жидкостью.

Подставляя в условие (116,21) значение p из выражения (116,11) и p_σ из (65,13), находим:

$$-\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \rho g \zeta + \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = p_0 \quad \text{при} \quad z = \zeta. \tag{116,22}$$

Поскольку смещение ζ на поверхности как угодно мало, граничное условие (116,22) с точностью до величин второго порядка малости должно выполняться на поверхности $z = 0$.

Продифференцировав выражение (116,22) по t, находим:

$$-\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \rho g \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \sigma \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \, \partial x^2} = 0 \tag{116,23}$$

с точностью до величин второго порядка малости. Для величин $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}$ и $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \, \partial x^2}$, входящих в условие (116,23), можно взять их значение при $z = 0$ из выражений (116,13) и (116,19).

Заменяя, кроме того, $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$ на $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ согласно выражению (116,18) и подставляя значение φ из формулы (116,13), находим:

$$\rho \omega^2 - (\rho g k + \sigma k^3) = 0,$$

откуда

$$\omega^2 = \frac{\sigma k^3}{\rho} + g k, \tag{116,24}$$

или

$$\omega^2 = \frac{8\pi^3 \sigma}{\rho \lambda^3} + \frac{2\pi g}{\lambda}. \tag{116,25}$$

Формулы (116,24) и (116,25) устанавливают искомую связь между частотой и волновым числом или длиной волны. Таким образом, мы приходим к выводу, что на поверхности жидкости могут существовать бегущие волны, распространяющиеся по поверхности с фазовой скоростью

$$c = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\sigma k}{\rho} + \frac{g}{k}}. \tag{116,26}$$

В таких волнах потенциал скоростей имеет вид

$$\varphi = \frac{-a\omega e^{kz}}{k} \cos(kx - \omega t); \tag{116,27}$$

распределение скоростей и давления

$$v_x = ae^{kz}\omega \sin(kx - \omega t), \tag{116,28}$$

$$v_z = -ae^{kz}\omega \cos(kx - \omega t), \tag{116,29}$$

$$p = -\rho\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \rho gz = \frac{a\omega^2}{k}e^{kz}\sin(kx - \omega t) - \rho gz; \tag{116,30}$$

профиль волны на поверхности жидкости

$$\zeta = a\sin(kx - \omega t). \tag{116,31}$$

Формулы (116,28), (116,29) показывают, что скорости горизонтальных и вертикальных смещений в волне по порядку величины равны между собой. Оба они порядка $a\omega$ вблизи поверхности. С глубиной жидкости скорость экспоненциально убывает по закону $\exp kz = \exp\frac{2\pi z}{\lambda}$. Поэтому скорости на глубине $(-z)$ порядка λ в $e^{2\pi} = 535$ раз меньше, чем на поверхности жидкости. Частота связана с волновым числом соотношением (116,24). Входящая в эти формулы амплитуда является произвольной постоянной, значения которой ограничены условием (116,6).

Найдем еще траектории движения жидких частиц в волне. Для этого воспользуемся тем, что амплитуды смещений жидких частиц малы. Поэтому в правой части формул (116,28) и (116,29) можно заменить x и z на их значения x_0 и z_0 в положении равновесия и написать их в виде

$$\frac{dx}{dt} = ae^{kz_0}\omega\sin(kx_0 - \omega t), \tag{116,32}$$

$$\frac{dz}{dt} = -\omega ae^{kz_0}\cos(kx_0 - \omega t). \tag{116,33}$$

Интегрируя выражения (116,32) и (116,33), находим:

$$x = x_0 + ae^{kz_0}\cos(kx_0 - \omega t),$$

$$z = z_0 + ae^{kz_0}\sin(kx_0 - \omega t).$$

Исключая время, находим траекторию жидкой частицы

$$(x - x_0)^2 + (z - z_0)^2 = a^2e^{2kz_0}. \tag{116,34}$$

Каждая жидкая частица движется по окружности с угловой скоростью ω. Радиус окружности равен ae^{kz_0} и экспоненциально убывает с глубиной.

Согласно формуле (116,25) частота ω падает с увеличением λ и определяется значением капиллярной постоянной σ и g. Нетрудно видеть, что в случае длин волн, для которых выполнено неравенство

$$\frac{g}{\lambda} \gg \frac{4\pi^2\sigma}{\rho\lambda^3},$$

или

$$\lambda \gg 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} = 2\pi \sqrt{T}, \tag{116,35}$$

где T — капиллярная постоянная, частота ω определяется в основном членом g/λ и равна

$$\omega \approx \sqrt{\frac{2\pi g}{\lambda}} \approx \sqrt{gk}. \tag{116,36}$$

Для длинных волн основную роль играет гравитация; капиллярные явления и существование поверхностного натяжения не играют сколько-нибудь заметной роли. Такие волны, как указывалось выше, называются гравитационными. Скорость распространения гравитационных волн

$$c = \sqrt{\frac{g}{k}}. \tag{116,37}$$

Напротив, для коротких волн, когда выполнено обратное неравенство

$$\frac{4\pi^2\sigma}{\rho\lambda^3} \gg \frac{g}{\lambda},$$

или

$$\lambda \ll 2\pi \sqrt{T},$$

основную роль в распространении волн играет поверхностное натяжение. Такие волны называют капиллярными волнами, или рябью по терминологии Фарадея. Частота и скорость распространения волн определяются формулами

$$\omega \approx \sqrt{\frac{8\pi^3\sigma}{\rho\lambda^3}} = \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho}}, \tag{116,38}$$

$$c = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}} = \sqrt{\frac{\sigma k}{\rho}}. \tag{116,39}$$

Сравнение формул (116,37) и (116,39) показывает, что скорость распространения гравитационных волн растет с длиной волны, а капиллярных — падает. Поэтому скорость распространения поверхностных волн c имеет минимум при некоторой длине волны λ. Положение минимума λ_{min} и значение c_{min} найдем из условия

$$\frac{dc}{d\lambda} = 0.$$

Подстановка значения c из выражения (116,26) дает:

$$\lambda_{min} = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}, \tag{116,40}$$

$$c_{min} = \sqrt[4]{\frac{4\sigma g}{\rho}}. \tag{116,41}$$

Для чистой воды ($\sigma = 74$ *дн/см*) подстановка числовых значений в выражения (116,41) и (116,40) дает $\lambda_{min} = 1{,}78$, $c_{min} = 23{,}5$ *см/сек*.

В табл. 20 приведены значения длин волн, скорости распространения и частоты волн вблизи минимальной скорости.

Таблица 20

Длина волны, *см*	0,5	1	1,7	2,5	3,0	5,0
Частота, *гц*	63,0	24,7	13,6	9,6	8,3	5,9
Скорость c, *см/сек*	31,5	24,7	23,1	23,9	24,9	29,5

Если на поверхности жидкости возбуждается совокупность волн с различной длиной волны, то результирующее движение определится положением отдельных волн, рассмотренных выше и играющих роль отдельных Фурье-компонентов.

Изложенная теория, в частности формула (116,26) для скорости распространения поверхностных [2] волн, была проверена на опыте в широком интервале длин волн вплоть до $\lambda = 0{,}04$ *см*. Волны возбуждались прикосновением к спокойной поверхности жидкости пластинок, связанных с камертонами, настроенными на определенные частоты. В качестве жидкостей использовались вода, ртуть, спирт, эфир и сероуглерод.

Согласие теоретических вычислений по формуле (116,26) с данными опытов оказалось вполне хорошим.

Последнее обстоятельство позволило разработать специальный метод измерения поверхностного натяжения жидкостей, основанный на измерении скорости распространения капиллярных волн [3].

На поверхности жидкости, налитой в сосуд, возбуждаются стоячие колебания определенной частоты. Генератором волн служит пластинка, погружаемая и извлекаемая из жидкости с определенной частотой. Движение генератора приводит в действие источник освещения, так что поверхность жидкости освещается вспышками света, следующими друг за другом с частотой, равной частоте генерируемых волн. При таком освещении и применении специального метода наблюдения можно успешно определять положения гребней волн весьма малой амплитуды.

Таким образом, удается измерить зависимость длины стоячих волн λ от генерирующей их частоты ω. Тогда при помощи формулы (116,25) можно вычислить поверхностное натяжение жидкости.

Этот метод измерений поверхностного натяжения, по-видимому, один из наиболее точных.

§ 117. Волны на поверхности вязкой жидкости

Откажемся теперь от условия (116,4) и сделаем допущение, что вязкий член в уравнении движения жидкости уже не является малым по сравнению с величиной $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$. Иначе говоря, исследуем волновое

движение на поверхности вязкой жидкости. По-прежнему условимся считать выполненным неравенство (116,6), т. е. будем считать амплитуды волн весьма малыми по сравнению с длиной волны. Тогда уравнения движения примут вид

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\operatorname{grad} p + \nu\Delta\mathbf{v} + \mathbf{g}; \quad \operatorname{div}\mathbf{v} = 0,$$

или в координатной форме

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right), \tag{117,1}$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right) + g, \tag{117,2}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \tag{117,3}$$

Мы по-прежнему рассматриваем систему двумерных поверхностных волн на поверхности бесконечно глубокой (по сравнению с длиной волны) жидкости [1].

Выражения (117,1), (117,2) в отличие от (116,7) для волнового движения идеальной жидкости являются уравнениями второго порядка по координатам. Естественно попытаться искать решение уравнений (117,1) — (117,3) в виде

$$v_x = v_x^{(0)} + U_1, \tag{117,4}$$

$$v_z = v_z^{(0)} + U_2, \tag{117,5}$$

$$p = p^{(0)}, \tag{117,6}$$

где величины, отмеченные индексом нуль, относятся к идеальной жидкости и имеют вид выражений (116,14) — (116,16). Действительно, $v_x^{(0)}$, $v_z^{(0)}$ удовлетворяют уравнению непрерывности, а из физических соображений ясно, что появление вязкости в жидкости изменит значение частоты, но не распределение давления.

Для дальнейшего удобнее записать выражения для $v_x^{(0)}$, $v_z^{(0)}$ и $p^{(0)}$ в экспоненциальном виде

$$\varphi = Ae^{ikx}e^{kz}e^{\alpha t}, \tag{117,7}$$

$$v_x^{(0)} = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = ikAe^{ikx}e^{kz}e^{\alpha t},$$

$$v_z^{(0)} = \frac{\partial\varphi}{\partial z} = kAe^{kz}e^{ikx}e^{\alpha t}, \tag{117,8}$$

$$p^{(0)} = -\rho\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \rho gz = -\rho\alpha Ae^{kz}e^{ikx}e^{\alpha t} - \rho gz. \tag{117,9}$$

Учитывая, что в дальнейшем частота окажется комплексной, удобнее писать коэффициент при t в вещественной форме.

Подставляя решения (117,4) и (117,5) в (117,3), находим связь между U_1 и U_2

$$\frac{\partial U_1}{\partial x}+\frac{\partial U_2}{\partial z}=0. \tag{117,10}$$

Из соотношения (117,10) вытекает, что функции U_1 и U_2 можно представить в виде

$$U_1=-\frac{\partial \psi}{\partial z}, \tag{117,11}$$

$$U_2=\frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{117,12}$$

Подставляя в уравнения (117,1) и (117,2) значения v_x и v_z из (117,4) и (117,5) с учетом (117,11) и (117,12), находим:

$$\frac{\partial v_x^{(0)}}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial \psi}{\partial t}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^{(0)}}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_x^{(0)}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_x^{(0)}}{\partial z^2}\right)-\nu\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right),$$

$$\frac{\partial v_z^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial t}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^{(0)}}{\partial z}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_z^{(0)}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_z^{(0)}}{\partial z^2}\right)+\nu\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right).$$

По определению $v_x^{(0)}$ и $v_z^{(0)}$ удовлетворяют уравнениям движения идеальной жидкости. Кроме того, для них справедливо равенство

$$\Delta v_x^{(0)}=\Delta\frac{\partial \varphi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\Delta\varphi=0$$

и аналогично

$$\Delta v_z^{(0)}=\frac{\partial}{\partial z}\Delta\varphi=0$$

в силу того, что $\Delta\varphi=0$.

Поэтому функция ψ должна удовлетворять уравнениям

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}-\nu\Delta\psi\right)=0, \tag{117,13}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}-\nu\Delta\psi\right)=0. \tag{117,14}$$

Из уравнений (117,13) и (117,14) следует, что должно иметь место равенство

$$\frac{\partial \psi}{\partial t}=\nu\Delta\psi. \tag{117,15}$$

В выражение (117,15) можно было бы ввести еще одну постоянную, которая, однако, не имеет никакого значения, поскольку нас интересуют скорости, связанные с ψ соотношениями (117,11) и (117,12) и значения которых не изменятся от прибавления к ψ постоянной величины.

Ищем решение уравнения (117,15) в виде периодической функции координаты и времени и экспоненциальной функции глубины

$$\psi=Ce^{lz}e^{ikx}e^{\alpha t}, \tag{117,16}$$

где k — то же волновое число, что и в решении для идеальной жидкости.

Подставляя (117,16) в (117,15), находим:

$$l^2 = k^2 + \frac{\alpha}{\nu}. \tag{117,17}$$

Тогда окончательно решение уравнений (117,1) — (117,3), учитывая (117,7) — (117,9), (117,11), (117,12) и (117,16),

$$v_x = (ikAe^{kz} - lCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}, \tag{117,18}$$

$$v_z = (kAe^{kz} + ikCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}, \tag{117,19}$$

$$p = -\rho\alpha Ae^{kz}e^{ikx+\alpha t} - \rho gz. \tag{117,20}$$

К решениям (117,18)—(117,20) можно было бы прибавить экспоненциально возрастающие в глубь жидкости выражения, которые мы отбросили по тем же соображениям, что и в предыдущем параграфе.

Найдем еще вертикальное и горизонтальное смещения на свободной поверхности жидкости. Для первого имеем:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} \approx v_z \quad \text{при} \quad z = 0, \tag{117,21}$$

откуда, используя выражения (117,19), находим:

$$\zeta = \frac{kA + ikC}{\alpha}\, e^{ikx+\alpha t}. \tag{117,22}$$

Аналогично для горизонтального смещения ξ в том же приближении можно написать:

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} \approx v_x \quad \text{при} \quad z = 0. \tag{117,23}$$

Это дает:

$$\xi = \frac{ikA - lC}{\alpha}\, e^{ikx+\alpha t}. \tag{117,24}$$

Решения (117,18)—(117,20) содержат три неизвестные величины A, C и ω. Неиспользованные еще граничные условия на поверхности жидкости позволяют установить два уравнения, связывающие между собой эти величины. (Граничные условия при $z \to -\infty$ были уже использованы при выборе решений.) Амплитуда волн остается произвольной.

Граничные условия на свободной поверхности вязкой жидкости гласят:

$$\left.\begin{aligned} p_{zz} &= p_\sigma + p_0, \\ p_{zx} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{при} \quad z = \zeta, \tag{117,25}$$

где p_{zz} и p_{zx} — нормальная и касательная составляющие тензора вязких напряжений, p_σ — капиллярное давление и p_0 — давление

в газовой фазе. Последнее выберем за уровень отсчета давлений, так что в дальнейшем будем считать $p_0 = 0$.

Нормальный компонент тензора напряжений при $z = \zeta$ согласно выражению (1,5) может быть написан в виде

$$p_{zz} = -p + 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} = \rho \dot{a} A e^{ikx+at} + \rho g \zeta +$$

$$+ 2\mu k (kA + ilC) e^{ikx+at} = \left\{ \rho a A + \rho g \frac{kA + ikC}{a} + \right.$$

$$\left. + 2\mu k (kA + ilC) \right\} e^{ikx+at}. \quad (117,26)$$

Соответственно касательная слагающая выразится

$$p_{zx} = \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) = \mu [ik^2 A - l^2 C + ik^2 A - k^2 C] e^{ikx+at} =$$

$$= \mu [2ik^2 A - (l^2 + k^2) C] e^{ikx+at}. \quad (117,27)$$

Наконец, капиллярное давление

$$p_\sigma = \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = -\frac{\sigma (k^3 A + ik^3 C)}{a} e^{ikx+at}. \quad (117,28)$$

Подставляя в граничные условия (117,25) найденные значения p_{zz}, p_{zx} и p_σ, находим:

$$\left(a^2 + 2\nu k^2 a + \omega_0^2\right) A + i \left(\omega_0^2 + 2\nu k l a\right) C = 0, \quad (117,29)$$

$$2i\nu k^2 A - (a + 2\nu k^2) C = 0, \quad (117,30)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho} + gk}$ — частота в идеальной жидкости.

Уравнения (117,29) и (117,30) с учетом условия (117,17) служат для определения частоты ω и отношения A/C.

Исключая из выражений (117,29) и (117,30) отношение C/A, находим уравнение для определения ω

$$(a + 2\nu k^2)^2 + \omega_0^2 = 4\nu^2 k^4 \sqrt{\frac{a}{\nu k^2} + 1}. \quad (117,31)$$

§ 118. Волновое движение на поверхности маловязкой жидкости

Прежде чем перейти к решению приведенных выше уравнений, следует заметить, что выражение A/C определяет отношение безвихревой и вихревой частей скоростей. Действительно, величина A представляет амплитуду, входящую в скорость $v^{(0)}$, равную скорости потенциального движения идеальной жидкости.

Непосредственное вычисление дает:

$$\mathrm{rot}_y \mathbf{v} = -\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = (k^2 - l^2) C e^{lz} e^{ikx+at}.$$

Таким образом, в тех случаях, когда вязкость жидкости сравнительно мала, отношение A/C должно быть велико и движение — мало отличающимся от потенциального движения в идеальной жидкости.

Из условия (117,30) с учетом (117,17) следует:

$$\frac{A}{C} = \frac{l^2 + k^2}{2lk^2} = -l\left(1 + \frac{\alpha}{2\nu k^2}\right). \tag{118,1}$$

Чтобы отношение A/C было велико по модулю, необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{\alpha}{2\nu k^2} \gg 1 \tag{118,2}$$

или эквивалентное ему неравенство

$$l^2 \gg k^2. \tag{118,3}$$

В этом случае можно говорить о маловязкой жидкости и считать, что существование вязкости мало изменяет картину движения жидкости, в частности частоту волн ω.

Считая, что частота ω мало отличается от частоты ω_0 волн в идеальной жидкости, оценим область применимости неравенств (118,2) и (118,3). Подставляя вместо ω частоту ω_0, вычисленную в § 116, можно составить неравенство

$$\frac{\omega_0}{\nu k^2} = \frac{c}{\nu k} > \frac{c_{\min}}{\nu k}.$$

Подставляя значение $c_{\min}$ из выражения (116,41), найдем:

$$\frac{\omega_0}{\nu k^2} > \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt[4]{\frac{4\sigma g}{\rho\nu^4}}.$$

Для воды это дает:

$$\frac{\omega_0}{\nu k^2} > 4 \cdot 10^2 \lambda \ (см). \tag{118,4}$$

Таким образом, неравенство выполнено, если длина волны

$$\lambda \gg 2 - 3 \cdot 10^{-2} \ см.$$

Считая неравенство (118,4) выполненным, приступим к нахождению приближенных решений уравнения (117,31). Поскольку в данном случае движение мало отличается от движения идеальной жидкости, ищем решение в виде [1])

$$\alpha = -i\omega_0 + \beta, \tag{118,5}$$

где $\beta \ll \omega_0$.

[1]) Следует заметить, что при этом приближенном решении мы теряем два чисто вещественных корня уравнения (117,31), которые отвечают непериодическому движению и не представляют интереса, поскольку непериодическое движение будет быстро затухать.

Подставляя значение α (118,5) в уравнение (117,31) и пренебрегая малыми величинами порядка β^2, найдем:

$$2i\beta\omega_0 + 4i\nu k^2\omega_0 = 0,$$

откуда

$$\beta = -2\nu k^2. \tag{118,6}$$

Таким образом, распределение скоростей в жидкости имеет вид

$$v_x = Re\, ikAe^{kz}e^{i(kx-\omega_0 t)}e^{-2\nu k^2 t} =$$

$$= -Ae^{-2\nu k^2 t}k\sin(kx-\omega_0 t)\,e^{kz} = a\omega e^{-2\nu k^2 t}\sin(kx-\omega_0 t)\,e^{kz}, \tag{118,7}$$

$$v_z = Ae^{-2\nu k^2 t}k\cos(kx-\omega_0 t)\,e^{kz} =$$

$$= -a\omega e^{-2\nu k^2 t}\cos(kx-\omega_0 t)\,e^{kz}. \tag{118,8}$$

Сравнивая уравнения (118,7) и (118,8) с (116,28) и (116,29), видим, что распределение скоростей при волновом движении маловязкой жидкости отличается от распределения скоростей в идеальной жидкости только множителем $e^{-2\nu k^2 t}$. Амплитуда волн на вязкой жидкости экспоненциально убывает со временем. Коэффициент затухания β согласно (118,6) пропорционален кинематической вязкости жидкости ν и обратно пропорционален квадрату длины волны.

Предыдущие рассуждения показывают, что понятие маловязкой жидкости — условное. Фактическим условием слабого затухания волн служат неравенства (118,2) или (118,4), включающие не только вязкость жидкости, но и длину волны. Быстрее всего затухают волны в коротковолновой части спектра. Напротив, для достаточно длинных волн коэффициент затухания может быть сравнительно мал, даже в жидкости с большой вязкостью.

Далее, найдем диссипацию энергии в маловязкой жидкости.

Общая формула (1,15) для диссипации энергии в единицу времени может быть существенно упрощена в случае волнового движения в маловязкой жидкости. Диссипируемая во всем объеме жидкости в единицу времени энергия определяется формулой

$$-\frac{dE}{dt} = 2F =$$

$$= \mu\int\left\{2\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2\right\}dv. \tag{118,9}$$

Эта формула дает мгновенное значение диссипируемой мощности. Нас будет, однако, интересовать среднее значение $\frac{dE}{dt}$ за период $T = \frac{2\pi}{\omega}$. Последняя величина будет, очевидно, постоянной во времени

$$2\overline{F} = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{dE}{dt}\,dt =$$

$$= -\frac{\mu}{T}\int dv\int\left[2\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2\right]dt.$$

Вычислим интегралы по времени

$$\frac{1}{T}\int_0^T\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 dt = \frac{k^2\omega^2a^2}{T}\,e^{2kz}\int_0^T e^{-4\nu k^2 t}\sin^2(kx-\omega t)\,dt.$$

Поскольку $\nu k^2 T \ll 1$ в силу неравенства (118,2), экспоненциальную функцию времени можно заменить на единицу, так что

$$\frac{1}{T}\int_0^T\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 dt = \frac{k^2\omega^2a^2}{T}\,e^{2kz}\int_0^T \sin^2(kx-\omega t)\,dt = e^{2kz}\,\frac{k^2\omega^2a^2}{2}.$$

Нетрудно видеть, что

$$\frac{1}{T}\int_0^T\left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2 dt = \frac{a^2\omega^2k^2}{2}\,e^{2kz},$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2 dt =$$

$$= \frac{a^2\omega^2\rho^{2kz}k^2}{T}\int_0^T[\sin^2(kx-\omega t)+\cos^2(kx-\omega t)]\,dt = a^2\omega^2e^{2kz}k^2.$$

Поэтому

$$2\bar{F} = -4\mu a^2\omega^2k^2\int_0^{-\infty} e^{2kz}\,dz\cdot S = -2\mu a^2\omega^2kS = -2\mu a^2k^3c^2S, \quad (118,10)$$

где S — поверхность жидкости.

Диссипируемая энергия оказывается пропорциональной квадрату амплитуды волны и растет с ω^2k.

Для длинных гравитационных волн

$$2\bar{F} = -2\mu a^2gk^2S = -2\mu\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 ga^2S. \quad (118,11)$$

Для капиллярных волн

$$2\bar{F} = -2\mu\,\frac{\sigma k^4}{\rho}\,a^2S = -2\mu\,\frac{\sigma}{\rho}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 a^2S. \quad (118,12)$$

Вычислим еще саму энергию волнового движения жидкости E. Считая вязкость настолько малой, что ею можно пренебречь, находим:

$$\bar{E} = \bar{T}+\bar{U} = 2\bar{T}, \quad (118,13)$$

где T — кинетическая и U — потенциальная энергии волн. При этом мы воспользовались известным свойством периодического движения

с малой амплитудой, для которого средняя кинетическая энергия всегда равна средней потенциальной.

Подставляя в выражение (118,13) значение кинетической энергии жидкости

$$T=\int\frac{\rho v^2}{2}\,dv$$

и значения v_x и v_z из выражений для распределения скоростей (118,7) и (118,8), находим:

$$\overline{E}=\rho\int\overline{v}^2\,dv=\rho\int\left(\overline{v_x^2}+\overline{v_z^2}\right)dv=$$

$$=\rho a^2\omega^2 e^{-4\nu k^2 t}\int_0^{-\infty}e^{2kz}\,dz\cdot S=\frac{\rho a^2\omega^2 S}{2k}. \qquad (118,14)$$

При значении коэффициента затухания $\beta=-2\nu k^2$ значения E и $2F$ тождественно удовлетворяют закону сохранения энергии: $-\left(\frac{\overline{dE}}{dt}\right)=2F$. Напротив, при помощи уравнения энергии можно было бы найти коэффициент затухания β. Для этого в уравнение закона сохранения энергии следовало бы подставить выражения $\frac{\overline{dE}}{dt}$ и $2F$, причем в последнем временную зависимость писать в виде $e^{-2\beta t}$, где β — неизвестный коэффициент.

§ 119. Волновое движение на поверхности весьма вязкой жидкости

Под весьма вязкой жидкостью условимся понимать жидкость, для которой справедливо неравенство

$$\frac{\alpha}{\nu k^2}\ll 1, \qquad (119,1)$$

являющееся обратным неравенству (118,2). В этом случае можно написать приближенно

$$l=\sqrt{k^2+\frac{\alpha}{\nu}}=k\sqrt{1+\frac{\alpha}{\nu k^2}}\approx k\left(1+\frac{\alpha}{2\nu k^2}\right).$$

Уравнение (117,31) можно переписать в виде

$$\left[(\alpha+2\nu k^2)^2+\omega_0^2\right]^2=\frac{16\,(\nu k^2)^3\,\alpha}{\omega_0^2}.$$

Имеем приближенно [1]

$$\alpha_1\approx-\nu k^2+\nu k^2\left(1-\frac{\omega_0^2}{2\nu^2k^4}\right)\approx-\frac{\omega_0^2}{2\nu k^2}, \qquad (119,2)$$

$$\alpha_2\approx-0{,}9\nu k^2. \qquad (119,3)$$

Оба значения α оказываются вещественными и отвечают непериодическому движению. Второй корень не представляет интереса, поскольку он значительно больше первого, и отвечающее ему движение будет быстро затухать. Первый корень также отвечает экспоненциальному затуханию движения. Однако это затухание будет происходить значительно медленнее.

Поскольку $\omega_0^2 = \frac{\sigma k^3}{\rho} + gk$, затухание движения происходит по закону $e^{-\left(\frac{\sigma k}{2\nu\rho}+\frac{g}{2\nu k}\right)t}$. В частности, мы видим, что весьма коротковолновые возмущения в жидкости вызывают затухающее во времени апериодическое движение жидкости.

Из выражения (117,30) находим при $\frac{\alpha}{\nu k^2} \ll 1$

$$\frac{A}{C} = -i\left(1 + \frac{\alpha}{2\nu k^2}\right) = -i\left(1 - \frac{\omega_0^2}{4\nu^2 k^4}\right). \qquad (119,4)$$

Движение жидкости оказывается вихревым, поскольку $|A| \sim |C|$.

Подставляя (119,4) в (117,22), находим смещение на поверхности жидкости

$$\zeta = \frac{kA + ikC}{\alpha} e^{ikx} e^{\alpha t} = \frac{A}{2\nu k} e^{ikx} e^{-\frac{\omega_0^2 t}{2\nu k^2}}.$$

В промежуточных между рассмотренными здесь и в предыдущем параграфе случаях происходит плавный переход α от значений, представленных решением (118,5), к выражению (119,2).

§ 120. Влияние поверхностноактивных веществ на волновое движение жидкости

Влияние поверхностноактивных веществ на волновое движение жидкости было известно еще древним грекам. У Плиния Старшего упоминается об усмирении ярости волн при помощи масла, вылитого на поверхность моря.

В старинных мореходных руководствах содержатся различные советы и рекомендации для моряков. В критических случаях рекомендуется выливать на поверхность моря бочки с жиром, причем предпочтение отдается животным и растительным, но не минеральным маслам.

Гасящее действие поверхностноактивных веществ на волнение получило широкую известность и упоминается во всех специальных руководствах.

В классическом труде «Океанография» Ю. М. Шокальского отмечается, что эффект гашения волн представляет очень большой практический интерес и в наше время.

Аналогичные соображения приводит В. В. Шулейкин [5]. В современных мореходных альманахах приводятся практические указания морякам о методах нанесения поверхностноактивных веществ, нормах расхода и т. п.

Со времен глубокой древности эффекту гашения волн поверхностноактивными веществами было посвящено очень много экспериментальных и теоретических работ [6]. В сущности говоря, само изучение поверхностных явлений началось с наблюдений гасящего действия поверхностноактивных веществ на морское волнение. Однако бо́льшая часть этих наблюдений была проведена моряками в сложных практических условиях и содержала чисто описательный материал, на основе которого нельзя было установить механизм процесса. Более того, до самого последнего времени не были произведены количественные оценки эффекта гашения.

В настоящее время существует несколько различных теорий гашения волн. Первая из них сводится к тому, что пленка поверхностноактивного вещества, покрывающая поверхность жидкости, уменьшает коэффициент трения между воздухом и водой. При этом якобы уменьшается энергия, передаваемая ветром жидкости.

Однако экспериментальная проверка [7] показала, что механизм передачи энергии от воздуха к жидкости определяется процессами, совершенно не связанными с трением на границе воздух — вода.

Другая теория гашения капиллярных волн поверхностноактивными веществами сводит их действие к понижению поверхностного натяжения жидкости [8]. Как справедливо указал В. В. Шулейкин, само по себе понижение поверхностного натяжения не может привести к увеличению коэффициента затухания, величина которого не зависит от поверхностного натяжения.

В. В. Шулейкиным [5] была развита теория гашения, основанная на учете вязкости пленки поверхностноактивного вещества. По его мнению, деформация пленки, покрывающей поверхность, приводит к диссипации энергии в пленке.

Вопрос о вязкости адсорбированных слоев поверхностноактивного вещества был нами подробно рассмотрен (см. § 76). Мы видели, что ввести постоянную вязкость, характеризующую диссипацию энергии в пленке, в общем случае невозможно. Было также показано, что учет упругих свойств пленки эквивалентен учету второй вязкости пленки.

Нами была предложена теория гашения волн поверхностноактивными веществами, в которой их гасящее действие связывается с эффектами, рассмотренными в самом общем виде в § 73. Речь идет о влиянии поверхностноактивных веществ на движение жидкости в связи с изменением граничных условий на ее поверхности.

В § 121 мы рассмотрим изменение коэффициента затухания гравитационно-капиллярных волн на поверхности вязкой жидкости, покрытой поверхностноактивным веществом.

§ 121. Гашение капиллярных волн поверхностноактивными веществами

В отличие от изложенных ранее теорий гашений волн поверхностноактивными веществами, в которых эффект связывался с некоторыми специальными гипотезами, нами была развита теория гашения волн, которую можно было бы назвать гидродинамической [9].

В этой теории учитывается то влияние, которое оказывает пленка поверхностноактивного вещества на волновое движение жидкости. Как и в случае стационарного движения, рассмотренного в главе VII, наличие поверхностноактивных веществ на поверхности жидкости приводит к появлению поверхностных сил, изменяющих режим движения. В случае волнового движения эти силы связаны с растяжением пленки поверхностноактивного вещества на гребне волны и сжатием ее у подошвы волны. В местах изменения плотности вещества в пленке на поверхность раздела должны действовать силы, которые отсутствуют на чистой поверхности жидкости. На примере стационарного движения капель в присутствии поверхностноактивных веществ мы видели, что с формальной стороны учет дополнительных сил, действующих на поверхности раздела производится изменением граничных условий на свободной поверхности жидкости. Изменение граничных условий в свою очередь приводит к изменению распределения скоростей в жидкости. С этим связано, согласно гидродинамической теории, гасящее действие пленки поверхностноактивных веществ на волновое движение. Гидродинамическая теория гашения волн не связана с какими-либо специальными предположениями о природе гасящего действия пленки.

Следует подчеркнуть, что учет явлений, возникающих при растяжении и сжатии пленки, эквивалентен некоторой эффективной поверхностной вязкости пленки, как и в случае падающих капель (см. § 76).

В дальнейшем мы найдем распределение скоростей и вычислим коэффициент затухания волн на поверхности жидкости, покрытой поверхностноактивным веществом.

Рассмотрим систему капиллярно-гравитационных волн на поверхности жидкости, покрытой пленкой поверхностноактивного вещества. Будем сперва считать поверхностноактивное вещество нерастворимым, а затем обобщим полученные вычисления на случай растворимого вещества.

В § 117 была найдена система капиллярно-гравитационных волн на чистой поверхности вязкой жидкости.

Изменение, вносимое поверхностноактивным веществом, сводится к изменению граничных условий на поверхности жидкости.

Граничные условия (117,25), которые должны иметь место на поверхности чистой жидкости, следует, согласно общим положениям,

изложенным в § 69, заменить на граничные условия (69,3) и (69,4).

Общее решение уравнений гидродинамики для волн малой амплитуды, как и в случае чистой поверхности, будет иметь вид

$$v_x = (ikAe^{kz} - lCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}, \tag{121,1}$$

$$v_z = (kAe^{kz} + ikCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}, \tag{121,2}$$

$$p = -\rho\alpha Ae^{kz}e^{ikx+\alpha t} - \rho gz. \tag{121,3}$$

Однако значение величины α и отношение амплитуд A/C будут теперь отличаться от вычисленных в § 117—119.

В § 117 значение этих постоянных находилось в результате подстановки написанных выражений для компонентов скорости и давления в граничные условия (117,25). Теперь эти величины должны быть найдены из новых граничных условий, к формулировке которых мы и перейдем.

Напишем, прежде всего, эти граничные условия в развернутом виде, подставив в них значения p_{nn} и p_t. Очевидно, по определению этих величин (ср. § 1) имеем:

$$-p + 2\mu\frac{\partial v_z}{\partial z} = p_n, \tag{121,4}$$

$$\mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) = p_t. \tag{121,5}$$

Общие выражения для v_x, v_z и p были приведены выше; остается найти выражения только для нормальной и касательной слагающих сил F_n и F_t (отнесенных к единице поверхности жидкости).

Нормальная сила F_n, действующая на поверхность жидкости при малой ее деформации, равна, как и в случае чистой поверхности,

$$p_\sigma = p_n = \sigma(\Gamma)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}, \tag{121,6}$$

где ζ — вертикальное смещение поверхности, равное $\zeta = \int v_z\, dt$. Однако, прежде чем подставить значение (121,6) в условие (69,4), нужно еще учесть, что поверхностное натяжение зависит от концентрации поверхностноактивного вещества Γ и является поэтому переменным от точки к точке. Тангенциальная сила p_t, входящая в выражение (121,5), равна согласно (69,2)

$$p_t = -\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\operatorname{grad}\Gamma. \tag{121,7}$$

Чтобы написать явное выражение для сил, нужно совершенно так же, как это было сделано в § 73 для случая стационарного движения капли, выразить концентрацию поверхностноактивного вещества через скорость движения жидкости. Для этого нужно воспользоваться уравнением сохранения вещества (69,8), которое в приме-

нении к движению вещества на почти плоской поверхности принимает вид

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma v_x) = D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2}, \tag{121,8}$$

где значение v_x берется на поверхности жидкости $z = 0$.

Как и в § 73, будем считать, что концентрация поверхностно-активного вещества Γ может быть написана в виде

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma', \tag{121,9}$$

где $\Gamma' \ll \Gamma_0$ и Γ_0 — постоянная концентрация на недеформированной поверхности. Тогда, считая скорость жидкости малой (волны малой амплитуды) и пренебрегая величиной второго порядка малости $\Gamma' \frac{\partial v_x}{\partial x}$, вместо выражения (121,8) можем написать:

$$\frac{\partial \Gamma'}{\partial t} + \Gamma_0 \frac{\partial v_x}{\partial x} = D_s \frac{\partial^2 \Gamma'}{\partial x^2}. \tag{121,10}$$

Подставляя значение v_x из выражения (121,1), будем искать решение уравнения (121,10) в виде

$$\Gamma' = \gamma e^{ikx + \alpha t},$$

где γ — постоянная. Из уравнения (121,10) находим:

$$\gamma\alpha + \Gamma_0 (ikA - lC)\, ik = -D_s k^2 \gamma,$$

откуда

$$\gamma = -\frac{ik\Gamma_0 (ikA - lC)}{\alpha + D_s k^2}. \tag{121,11}$$

В дальнейшем будет показано, что при всех частотах волн можно считать выполненным неравенство

$$|\alpha| \gg D_s k^2. \tag{121,12}$$

Это неравенство означает, что ввиду малости коэффициента поверхностной диффузии можно пренебречь влиянием поверхностной диффузии на распределение концентрации поверхностноактивного вещества и считать поверхностноактивное вещество полностью увлекающимся жидкостью.

Считая неравенство (121,12) выполненным, можно упростить выражение (121,12) для γ, опуская малый член $D_s k^2$. Тогда

$$\gamma \approx -\frac{ik\Gamma_0 (ikA - lC)}{\alpha}, \tag{121,13}$$

$$\Gamma = \Gamma_0 - \frac{ik\Gamma_0}{\alpha}(ikA - lC)\, e^{ikx + \alpha t}. \tag{121,14}$$

Зная распределение вещества на поверхности, можно также написать выражение для сил. С точностью до величины второго порядка малости имеем:

$$p_\sigma = \sigma(\Gamma)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} \approx \sigma(\Gamma_0)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = -\frac{\sigma_0(kA + ikC)k^2}{\alpha}e^{ikx+\alpha t}, \qquad (121,15)$$

$$p_t = -\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial x} = -k^2\frac{\Gamma_0}{\alpha}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right)(ikA - lC)e^{ikx+\alpha t} =$$

$$= -\varepsilon\left(\frac{ik^3}{\alpha}A - \frac{k^2 l}{\alpha}C\right)e^{ikx+\alpha t} = -\frac{\varepsilon k^2}{\alpha}(ikA - lC)e^{ikx+\alpha t}, \qquad (121,16)$$

где через ε обозначена величина

$$\varepsilon = \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\Gamma_0. \qquad (121,17)$$

Заметим также, что тангенциальная сила p_t может быть записана в виде

$$p_t = \frac{\varepsilon}{\alpha}\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}\right)_{z=0}.$$

Последняя формула показывает, что ε играет роль упругой постоянной, характеризующей сжатие пленки.

Нормальная сила p_σ в нашем приближении совпадает с нормальной силой, действующей на свободную поверхность чистой жидкости.

Подставляя значения (121,15) и (121,16) в (121,4) и (121,5), находим после элементарных, но несколько громоздких вычислений следующие граничные условия для определения α и отношения A/C:

$$(\alpha^2 + 2\nu k^2\alpha + \omega_0^2)A + l(\omega_0^2 + 2\nu kl\alpha)C = 0, \qquad (121,18)$$

$$l(\varepsilon k^3 + 2\nu k^2\alpha)A - (\alpha^2 + 2\nu k^2\alpha - \varepsilon k^2 l)C = 0, \qquad (121,19)$$

где введено обозначение

$$\omega_0^2 = \frac{\sigma(\Gamma_0)k^3}{\rho} + gk. \qquad (121,20)$$

Уравнения (121,18) и (121,19) позволяют определить комплексную частоту совершенно так же, как это было проделано в § 118 для чистой поверхности жидкости.

Сравнивая эти уравнения с аналогичными выражениями (117,29) и (117,30), видим, что уравнение (121,18), выражающее баланс нормальных сил, совпадает с уравнением (117,29). Разумеется, такое совпадение имеет место только при допущенном приближении, в котором поверхностное натяжение $\sigma(\Gamma)$, входящее в силу p_σ, заменено, согласно формуле (121,15), на постоянное поверхностное натяжение.

Для нахождения комплексной величины α из уравнений (121,18) и (121,19) полезно заметить, что отношение $\nu k^2/\omega_0$ мало по сравне-

нию с единицей для всех встречающихся на практике длин волн. Действительно,

$$\frac{\nu k^2}{\omega_0} < \frac{\nu k}{c_{\min}}, \tag{121,21}$$

где $c_{\min}$ — минимальная скорость распространения капиллярно-гравитационных волн на поверхности с поверхностным натяжением [см. формулу (116,41)]

$$c_{\min} = \sqrt[4]{4g\sigma(\Gamma_0)}. \tag{121,22}$$

Поэтому

$$\frac{\nu k^2}{\omega_0} < \frac{2\pi\nu}{\sqrt[4]{4g\sigma(\Gamma_0)}} \cdot \frac{1}{\lambda}.$$

Полагая $\sigma(\Gamma_0) = 40$ *дн/см*, находим:

$$\frac{\nu k^2}{\omega_0} < \frac{6 \cdot 10^{-2}}{\sqrt[4]{16 \cdot 10^4}} \frac{1}{\lambda} \approx \frac{3 \cdot 10^{-3}}{\lambda}.$$

Таким образом, если длина волны велика по сравнению с $3 \cdot 10^{-3}$ *см*, можно считать:

$$\frac{\nu k^2}{\omega_0} \ll 1. \tag{121,23}$$

В дальнейшем мы ограничим свое рассмотрение волнами, для которых неравенство (121,23) выполнено.

Величина νk^2 характеризует коэффициент затухания волн на поверхности чистой жидкости. Поэтому неравенство (121,23) указывает на то, что рассматриваются волны, которые мало затухают за время, равное одному периоду [1]).

Перепишем уравнения (121,18) и (121,19) в безразмерном виде, для чего разделим их на ω_0^2 и введем величину $m = \frac{\nu k^2}{\omega_0}$. Тогда

$$\left(\frac{\alpha^2}{\omega_0^2} + 2m\frac{\alpha}{\omega_0} + 1\right)A + i\left(1 + 2m\frac{l\alpha}{k\omega_0}\right)C = 0, \tag{121,24}$$

$$i\left(\frac{\varepsilon k^3}{\omega_0^2} + 2m\frac{\alpha}{\omega_0}\right)A - \left(\frac{\alpha^2}{\omega_0^2} + 2m\frac{\alpha}{\omega_0} - \frac{\varepsilon k^2}{\omega_0}\frac{l}{\omega_0}\right)C = 0. \tag{121,25}$$

Исключая из уравнений (121,24) и (121,25) постоянные A и C, можно найти частоту α. Поскольку, однако, частота α согласно (117,17) входит в l, для определения α в общем случае получается уравнение высокой степени. Для определения значения α воспользуемся приближенным методом. Будем считать, что изменение

[1]) Из сказанного было бы неправильно сделать вывод о том, что на поверхности жидкости отсутствуют волны с $\lambda \ll 3 \cdot 10^{-3}$ *см*. Хотя такие короткие волны имеют значительный коэффициент затухания, они поддерживаются тепловым движением на поверхности жидкости.

частоты волн по сравнению с частотой на идеальной жидкости мало. Тогда можно написать

$$\alpha = i\omega_0 + \beta, \tag{121,26}$$

где величина β имеет комплексное значение, но по предположению $|\beta| \ll \omega_0$.

Вещественная часть β представляет коэффициент затухания, мнимая — поправку к частоте.

Решение уравнений (121,24) и (121,25) удобно проводить раздельно для разных интервалов длин волн.

Рассмотрим, прежде всего, область чисто капиллярных волн, для которых частота выражается формулой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho}}. \tag{121,27}$$

Подставляя в (121,24) и (121,25) значение α из (121,26) и пренебрегая величинами порядка $\left(\frac{\beta}{\omega_0}\right)^2$, находим:

$$\left(\frac{2l\beta}{\omega_0} + 2im\right)A + i\left(1 + 2im\,\frac{l}{k}\right)C = 0, \tag{121,28}$$

$$i\left(\frac{\varepsilon}{\sigma} + 2im\right)A - \left(-1 + 2l\,\frac{\beta}{\omega_0} + 2im - \frac{\varepsilon}{\sigma}\,\frac{l}{k}\right)C = 0. \tag{121,29}$$

В уравнениях (121,28) и (121,29) величина $m \ll 1$; кроме того,

$$\frac{l}{k} \approx \sqrt{1 + \frac{l}{m}} \approx \sqrt{\frac{l}{m}} = \sqrt{\frac{i\omega_0}{\nu k^2}}.$$

Исключая из уравнений (121,28) и (121,29) амплитуды A и C, находим вещественную часть коэффициента затухания

$$\beta = -\frac{\omega_0}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{\left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right)^2 \left(\frac{\omega_0}{\nu k^2}\right)^{1/2}}{\left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right)^2 \frac{\omega_0}{\nu k^2} - \sqrt{2}\,\frac{\varepsilon}{\sigma}\sqrt{\frac{\omega_0}{\nu k^2}} + 1} + \\ + \frac{2\nu k^2\left[\frac{\varepsilon}{\sigma}\sqrt{\frac{\omega_0}{2\nu k^2}} - 1\right]}{\left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right)^2 \frac{\omega_0}{\nu k^2} - \sqrt{2}\,\frac{\varepsilon}{\sigma}\sqrt{\frac{\omega_0}{\nu k^2}} + 1}. \tag{121,30}$$

Мнимая часть β, представляющая малую поправку к частоте, нами опущена.

Величина ε/σ, входящая в выражение (121,30), характеризует зависимость затухания от свойств пленки поверхностно-активного вещества.

Рассмотрим два предельных случая: $\frac{\varepsilon}{\sigma} \to 0$ и $\frac{\varepsilon}{\sigma} \to 1$. В первом случае, отвечающем чистой поверхности,

$$\beta \to \beta_0 = -2\nu k^2, \tag{121,31}$$

как этого и следовало ожидать [см. выражение (118,6)].

Во втором случае, отвечающем покрытию поверхностноактивным веществом с большой упругой постоянной сжатия, из уравнения (121,30) находим:

$$\beta \to \beta_{\text{пр}} = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \nu^{1/2}\omega_0^{1/2} k = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \nu^{1/2}\sigma^{1/4}k^{3/4}\rho^{-1/4}. \tag{121,32}$$

Для упрощения выражения (121,30) мы воспользовались неравенством (121,23).

В этом предельном случае коэффициент затухания волн на поверхности, покрытой поверхностноактивным веществом, оказывается существенно бо́льшим, чем на чистой поверхности. Действительно, составляя отношение $\beta_{\text{пр}}$ к β_0, в силу неравенства (121,23) находим:

$$\frac{\beta_{\text{пр}}}{\beta_0} = \frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{\omega_0}{\nu k^2}\right)^{1/2} \gg 1.$$

Таким образом, наличие поверхностноактивного вещества приводит к сильному затуханию капиллярных волн на поверхности жидкости. В предельном случае очень больших значений упругой постоянной ε коэффициент затухания не зависит от свойств пленки и определяется только длиной волны, поверхностным натяжением и вязкостью жидкости.

Чтобы уяснить последнее заключение, обратимся к уравнению (121,28) и произведем его упрощение, считая $\frac{\varepsilon}{\sigma} \approx 1$.

Пользуясь тем, что $\frac{l}{k} \approx \sqrt{\frac{i\omega_0}{\nu k^2}} \gg 1$, получаем из уравнения (121,28)

$$kA - ilC = 0. \tag{121,33}$$

Сравнивая последнее соотношение с выражением (121,1), видим, что при $\frac{\varepsilon}{\sigma} \approx 1$ выполняется условие

$$(v_x)_{z=0} = 0. \tag{121,34}$$

Последнее означает, что при достаточно большом значении упругой постоянной $\varepsilon \approx \sigma$ пленка на поверхности жидкости ведет себя, как несжимаемая твердая пластинка. При деформации поверхности она лишь прогибается, но не сжимается у подошвы волн и не растягивается у гребня. Очевидно, что, поскольку пленка совершенно несжимаема, характер движения жидкости не может зависеть от ее свойств. Чтобы выяснить, в чем заключается механизм диссипации

в случае несжимаемой пленки, напишем выражение для вихря скорости жидкости, совершающей волновое движение в присутствии несжимаемой пленки.

Непосредственное вычисление дает:

$$\mathrm{rot}_y \mathbf{v} = \frac{\omega_0}{\nu} Ce^{lz} e^{i(kx-\omega_0 t)}.$$

Таким образом, отношение безвихревой части движения к вихревой по-прежнему (ср. § 118) характеризуется величиной отношения A/C. В случае чистой жидкости оно согласно выражению (118,1) равно

$$\frac{A}{C} \approx \frac{\omega_0}{\nu k^2}. \qquad (121,35)$$

В случае же поверхности, покрытой несжимаемой пленкой, согласно соотношению (121,33) оно равно

$$\frac{A}{C} \approx \frac{l}{k} \approx \sqrt{\frac{\omega_0}{\nu k^2}}. \qquad (121,36)$$

Сравнивая выражения (121,36) с (121,35), видим, что в последнем случае отношение A/C гораздо меньше, чем в первом. Это означает, что вихревая часть движения оказывается существенно усиленной из-за наличия несжимаемой пленки. Последнее имеет вполне наглядный характер, поскольку тангенциальный компонент скорости обращается в нуль на поверхности, изменение скорости в поверхностном слое имеет более резкий характер, чем в случае чистой поверхности.

Усиление вихревой части движения и приводит согласно выражению (1,15) к дополнительной диссипации и затуханию капиллярных волн.

В общем случае коэффициент затухания лежит между β_0 и $\beta_{\text{п}}$ и существенно зависит от свойств пленки. Наилучшим гасящим действием должны обладать конденсированные пленки с плотной упаковкой цепей, имеющие наименьшие сжимаемости. Таковы жирные кислоты, триглицериды и другие вещества. Меньшее гасящее действие должно наблюдаться у таких нерастворимых поверхностноактивных веществ, как ацетамиды, фенолы, нитрилы и другие вещества с наклонными цепями.

Перейдем к рассмотрению вопроса о гашении более длинных капиллярных волн, у которых частота имеет вид

$$\omega_0 = \sqrt{gk}.$$

Подставляя это значение ω_0 в граничные условия (121,24) и (121,25), пренебрегая, кроме того, малыми по сравнению с единицей величи-

нами $\sqrt{\frac{\nu k^2}{\omega_0}}$ и $\frac{\nu k^2}{\omega_0}$ и подставляя значение l/k из выражения (117,17), получаем граничные условия

$$\left(\frac{2i}{\sqrt{gk}}+\frac{2\nu k^{3/2}}{\sqrt{g}}\right)A-C=0, \tag{121,37}$$

$$\left(\frac{\varepsilon k^2}{g}+\frac{2i\nu k^{3/2}}{\sqrt{g}}\right)A+i\left(1-\frac{\sqrt{i}\,\varepsilon k^{3/4}}{g^{3/4}\nu^{1/2}}\right)C=0. \tag{121,38}$$

Из условий (121,37) и (121,38) видно, что в гравитационных волнах имеются две области: область, в которой волновой вектор $k\approx k_1$, где k_1 по порядку величин определяется выражением

$$\frac{\varepsilon k_1^{3/4}}{g^{3/4}\nu^{1/2}}\approx 1;$$

соответствующее значение k_1 выразится

$$k_1\approx\frac{g^{3/8}\nu^{2/8}}{\varepsilon^{4/8}};$$

другая область определяется условием $k\approx k_2$, где k_2 вычисляется из соотношения

$$\frac{\varepsilon k_2}{g}\approx\frac{2\nu k^{3/2}}{\sqrt{g}}.$$

Последнее дает:

$$k_2\approx\frac{\nu^2 g}{\varepsilon^2}.$$

Из сопоставления k_1 и k_2 следует, что $k_1>k_2$.

При разумных значениях ν и ε, $k_1\approx\frac{1}{3}\ см^{-1}$, так что $\lambda_1=\frac{2\pi}{k_1}\approx 15\ см$, $k_2\approx 10^{-3}\ см^{-1}$ и $\lambda=\frac{2\pi}{k_2}\approx 10^3\ см$. В области $k\approx k_1$, т. е. сантиметровых волн, $\frac{\varepsilon k^2}{g}\approx\sqrt{\frac{2\nu k^{3/2}}{\sqrt{g}}}$, так что в граничном условии (121,38) вторым слагаемым $\frac{2\nu k^{3/2}}{\sqrt{g}}$ можно пренебречь по сравнению с первым членом $\frac{\varepsilon k^2}{g}$.

Тогда из условий (121,37) и (121,38) находим выражение для вещественной части коэффициента затухания

$$\beta=\frac{1}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{g^{1/4}\varepsilon^2\nu^{1/2}k^{15/4}}{\varepsilon^2k^{5/2}+\nu g^{3/2}-\sqrt{2}\,\varepsilon\nu^{1/2}g^{3/4}k^{5/4}}. \tag{121,39}$$

По порядку величины вещественная часть

$$\beta\approx\sqrt{\nu g^{1/2}k^{3/2}}. \tag{121,40}$$

Поэтому отношение β к коэффициенту затухания β_0 в чистой жидкости будет иметь вид

$$\frac{\beta}{\beta_0} \approx \sqrt{\frac{g^{1/2}}{\nu k^{3/2}}},$$

т. е. оно велико по сравнению с единицей. Таким образом, гасящее влияние пленки еще сравнительно сильно сказывается и на таких длинных волнах.

В области $k \approx k_2$, т. е. в области весьма длинных волн, в граничном условии (121,38)

$$\frac{\varepsilon k^{5/4}}{g^{3/4}\nu^{1/2}} \ll 1$$

и этим слагаемым можно пренебречь.

Из условий (121,37) и (121,38) находим, что

$$\beta = -2\nu k^2,$$

т. е. в этой области имеет место уже естественное затухание. Влияние пленки сказывается лишь в небольшом изменении частоты, которое не представляет интереса. При еще более длинных волнах исчезает и это последнее.

Таким образом, в гидродинамической теории гашения капиллярных волн гасящее действие поверхностноактивных веществ может быть объяснено без каких-либо специальных гипотез о свойствах последних. Гасящее действие, как оказывается, имеет место на всем спектре волн, начиная от самых коротких, капиллярных, и вплоть до сантиметровых, гравитационных.

В предельном случае пленка ведет себя, как несжимаемая тонкая мембрана, покрывающая поверхность жидкости. Однако из этого нельзя заключить, что гасящие свойства поверхностноактивных веществ не зависят от их природы. Как видно из формул (121,30) и (121,39), коэффициент затухания определяется величиной упругой константы ε, даваемой формулой (121,17). Он растет с ростом ε и лишь в пределе перестает зависеть от ε. В случае нерастворимых поверхностноактивных веществ гасящее действие их растет с концентрацией Γ. Наибольшим гасящим действием будет обладать то поверхностноактивное вещество, для которого производная $d\sigma/d\Gamma$ имеет наибольшее значение. Только в предельном случае, достижимом отнюдь не для всех поверхностноактивных веществ, гасящее действие перестает зависеть от природы вещества.

Еще в большей степени проявляется зависимость гасящего действия от природы поверхностноактивного вещества при рассмотрении растворимых поверхностноактивных веществ, которое мы приведем в следующем параграфе.

Остановимся еще на вопросе о вязкости пленок поверхностноактивных веществ. В § 77 мы показали, что рассматривавшаяся нами картина влияния поверхностноактивного вещества на режим

стационарного движения жидкости эквивалентна введению некоторой второй вязкости e, зависящей не только от свойств пленки, но и от характера процессов, лимитирующих установление обменного равновесия.

Введем коэффициент поверхностной вязкости и для случая нестационарного процесса. По определению (ср. § 77), имеем для коэффициента поверхностной вязкости

$$e = \frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \operatorname{div}_s \mathbf{v}} = \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Delta\Gamma}{\partial \operatorname{div}_s \mathbf{v}} = \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Delta\Gamma}{\partial\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)} = \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\cdot\frac{1}{ik}\frac{\partial\Gamma}{\partial v_x}.$$

Но согласно формулам (98,14) и (98,1)

$$\Delta\Gamma = -\frac{ik\Gamma_0}{\alpha} v_x,$$

поэтому

$$e = -\frac{\Gamma_0}{\alpha}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} = -\frac{\varepsilon}{\alpha} \approx -\frac{\varepsilon}{\omega_0}.$$

Мы видим, что поверхностную вязкость нельзя рассматривать как константу, характеризующую свойства жидкости. Ее значение зависит от частоты волн ω_0. Тем не менее, с указанной оговоркой e можно рассматривать как динамическую характеристику пленки поверхностноактивного вещества, характеризующую релаксационные процессы в нем. Константой, характеризующей эти свойства вещества, является введенная нами величина ε. Таким образом, наше предыдущее рассмотрение, основанное на введении постоянной ε, полностью эквивалентно правильному учету поверхностной вязкости. Напротив, введение поверхностной вязкости как константы, характеризующей свойства пленки, недопустимо.

В свете указанного и с учетом обсуждения, проведенного в § 77, очевидно, что рассмотрение нами упругих свойств пленки и игнорирование вязких является чисто терминологическим. С равным успехом мы могли бы ввести понятие поверхностной вязкости и говорить о вязкости пленки, не упоминая об ее упругих свойствах.

Принятая нами терминология казалась нам более уместной в связи с условным характером вязкости e, не представляющей константы вещества. В этом смысле нестационарные процессы с поверхностноактивными веществами оказываются сходными с процессами стационарными.

§ 122. Гашение волн растворимыми поверхностноактивными веществами

Обычно поверхностноактивные вещества, особенно неорганические, обладают заметной растворимостью. Существование растворимости влияет на гасящее действие поверхностноактивного вещества. Рассмотрим гасящее действие поверхностноактивных веществ с учетом их растворимости.

В состоянии равновесия между поверхностью и объемом жидкости устанавливается равновесное распределение поверхностноактивного вещества. При деформации поверхности, вызванной наличием волн с частотой ω_0 или периодом $1/\omega_0$, возможны два предельных случая: 1) время релаксации для равновесия между поверхностным и объемным (точнее, областью объемного раствора, прилегающей к поверхности) растворами велико по сравнению с периодом волны и 2) время релаксации мало по сравнению с $1/\omega_0$.

В первом случае деформация будет происходить настолько быстро, что равновесие между объемным и поверхностным растворами не устанавливается и молекулы не будут успевать переходить из объемного раствора в поверхностный и обратно. При этом наличие объемного раствора не будет влиять на ход процесса и все выводы предыдущего параграфа останутся в силе.

Во втором случае можно считать, что поверхностный и объемный растворы все время находятся в состоянии статистического равновесия. Этот случай и явится предметом дальнейшего рассмотрения.

Пусть, как и раньше, Γ_0 обозначает поверхностную концентрацию на недеформированной поверхности и пусть Γ' означает полное изменение концентрации, обусловленное деформацией поверхности.

Аналогично пусть c и c' — концентрация объемного раствора и изменение ее, обусловленное диффузией растворенного в объеме вещества к поверхности при деформации последней.

Тогда условие равновесия между объемным и поверхностным растворами можно, очевидно, представить в виде

$$\mu_n(\Gamma_0+\Gamma')=\mu_p(c+c'), \tag{122,1}$$

где μ_n — химический потенциал поверхностного раствора, μ_p — химический потенциал объемного раствора.

Значение химического потенциала объемного раствора берется вблизи поверхности, т. е. при $z=0$.

Поскольку деформация поверхности, а следовательно, и изменения концентраций — бесконечно малые, химические потенциалы можно разложить в ряд по степеням Γ' и c', ограничиваясь бесконечно малыми первого порядка. Тогда

$$\Gamma'=\frac{\left(\frac{\partial\mu_p}{\partial c}\right)}{\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)}c', \tag{122,2}$$

и так как объемный раствор можно обычно считать слабым, то

$$\mu_p=RT\ln c_0+\psi(p,\ T),$$

где T — абсолютная температура, p — давление. Отсюда

$$\Gamma' = \frac{RT}{c_0} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)} c'. \tag{122,3}$$

Значение c' берется вблизи поверхности, т. е. при $z = 0$.

Изменение поверхностной концентрации обусловлено двумя факторами: деформацией поверхности и диффузионным потоком из объема, уменьшающим это изменение. Поэтому из уравнения сохранения вещества для Γ' с точностью до бесконечно малых первого порядка и без учета поверхностной диффузии получается:

$$\frac{\partial \Gamma'}{\partial t} + \Gamma_0 \frac{\partial v_x}{\partial x} = D \left(\frac{\partial c'}{\partial z}\right)_{z=0}. \tag{122,4}$$

Правая часть уравнения (122,4) представляет диффузионный поток из объема, D — коэффициент диффузии.

При отсутствии диффузионного потока выражение (122,4) тождественно (121,8).

Для нахождения диффузионного потока из объемного раствора необходимо решить уравнение диффузии для c' с учетом граничных условий (122,2) и (122,4). Поскольку, однако, в граничные условия входят слагаемые, определяемые из уравнений движения жидкости, необходимо совместно решить уравнение диффузии с граничными условиями (122,2) и (122,4) и уравнение движения жидкости с соответствующими граничными условиями. Последние имеют вид

$$p_\sigma = \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}, \tag{122,5}$$

$$p_t = -\frac{\varepsilon}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma'}{\partial x}. \tag{122,6}$$

Первое совпадает с (121,6), второе же, хотя и тождественно по форме (121,7), однако в рассматриваемом случае значение $\frac{\partial \Gamma'}{\partial x}$ иное.

Подставляя (122,3) в (122,4), находим окончательно:

$$\frac{RT}{c_0} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)} \left(\frac{\partial c'}{\partial t}\right)_{t=0} = -\Gamma_0 \frac{\partial v_x}{\partial x} - D \left(\frac{\partial c'}{\partial z}\right)_{z=0}. \tag{122,7}$$

Распределение вещества в объемном растворе описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right). \tag{122,8}$$

Решение уравнений гидродинамики имеет вид

$$v_x = (ikAe^{kz} - lCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}, \tag{122,9}$$

$$v_z = (kAe^{kz} + ikCe^{lz})\, e^{ikx+\alpha t}. \tag{122,10}$$

Поэтому решение (122,8), удовлетворяющее граничному условию (122,7), ищем в виде

$$c' = Bf(z)\, e^{ikx+\alpha t}.$$

Подставляя в уравнение (122,8) это выражение для c', находим:

$$c' = Be^{\sqrt{\frac{\alpha+Dk^2}{D}}z} e^{ikx+\alpha t}. \qquad (122,11)$$

Амплитуда диффузионных волн выражения (122,11) может быть найдена из (122,7) после подстановки c' из (122,11) и v_x из (122,9). Тогда

$$B = \frac{\Gamma_0 lk\,(ikA - lC)}{\frac{RT\alpha}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)} + \sqrt{D}\sqrt{\alpha+Dk^2}},$$

откуда

$$c' = \frac{\Gamma_0 lk\,(ikA - lC)}{\frac{RT\alpha}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)} + \sqrt{D}\sqrt{\alpha+Dk^2}} e^{\sqrt{\frac{\alpha+Dk^2}{D}}z} e^{ikx+\alpha t},$$

$$\Gamma' = \frac{RT}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)} c' = \frac{\Gamma_0 lk\,(ikA - lC)}{\alpha + \frac{\sqrt{D}c_0}{RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{\alpha+Dk^2}} e^{ikx+\alpha t} =$$

$$= \frac{\Gamma_0 \frac{\partial v_x}{\partial x}}{\alpha + \frac{\sqrt{D}c_0}{RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{\alpha+Dk^2}}. \qquad (122,12)$$

Поэтому граничное условие (69,5) может быть записано в виде

$$p_t = \frac{\frac{\varepsilon}{\alpha}}{1 + \frac{\sqrt{D}c_0}{\alpha RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{\alpha+Dk^2}} \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}. \qquad (122,13)$$

Из условия (122,13) видно, что в случае растворимого вещества роль упругой постоянной играет величина

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\sqrt{D}c_0}{RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{\alpha+Dk^2}}.$$

Поскольку коэффициент объемной диффузии того же порядка, что и поверхностной, мы, как и в предыдущем параграфе [см. (121,12)], можем считать $\alpha \gg Dk^2$ и написать:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \dfrac{\sqrt{D}c_0}{RT\sqrt{\alpha}}\left(\dfrac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}. \qquad (122,14)$$

Эта величина оказывается зависящей не только от упругих свойств пленки, но также и от коэффициента диффузии, объемной концентрации и частоты.

Нетрудно заметить, что при уменьшении объемной концентрации, т. е. при $c_0 \to 0$, эта эффективная упругая постоянная переходит в ε. Напротив, при увеличении c_0 эффективная упругая постоянная уменьшается. В пределе, при $c_0 \to \infty$, она обращается в нуль. Хотя, конечно, пользоваться этим выражением, полученным при помощи химического потенциала слабого раствора, нельзя еще задолго до достижения больших концентраций, однако оно характеризует общую тенденцию упругой постоянной.

Положив $\alpha = i\omega_0 + \beta$ и подставляя значения (122,9) и (122,10) в граничные условия (121,4) и (122,13), приходим к уравнениям для определения β. При этом мы ограничимся лишь наиболее интересным случаем капиллярных волн и по-прежнему считаем $\frac{\nu k^2}{\omega_0} \ll 1$ и $\frac{\varepsilon}{\sigma} \approx 1$. Ограничимся случаем, когда

$$\frac{\sqrt{D}c_0\left(\dfrac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}{RT\sqrt{\omega_0}} \gg 1.$$

Действительно, легко видеть, что если

$$\frac{\sqrt{D}c_0\left(\dfrac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}{RT\sqrt{\omega_0}} \ll 1,$$

то его можно опустить и мы возвращаемся к случаю нерастворимого вещества. Если

$$\frac{\sqrt{D}c_0\left(\dfrac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}{RT\sqrt{\omega_0}} \approx 1,$$

то простые вычисления показывают, что в этом случае мы по порядку величины получаем прежний коэффициент затухания (121,32). Если

$$\frac{\sqrt{D}c_0\left(\dfrac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}{RT\sqrt{\omega_0}} \gg 1,$$

то, пренебрегая соответствующими членами выражения за их малостью, находим:

$$\left[i\frac{2\nu k^2}{\omega_0} + \frac{\varepsilon k^3}{\omega_0^2}\frac{RT\sqrt{i\omega}}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{D}} \right] A -$$

$$- i\left[-1 + \frac{\varepsilon k^2}{\omega_0^2}\sqrt{\frac{i\omega_0}{\nu k^2}}\frac{RT}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{D}} - \frac{2\beta}{\omega_0} \right] C = 0, \quad (122,15)$$

$$\left(2\frac{\beta}{\omega_0} + \frac{2\nu k^2}{\omega_0}\right) A - C = 0. \quad (122,16)$$

Из уравнения (122,15) видно, что имеются две области:

$$\frac{RT\sqrt{\omega_0}}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{D}} \approx \sqrt{\frac{\nu k^2}{\omega_0}}$$

или

$$k^{1/2} \approx \frac{\nu^{1/2}\sqrt{D}\,c_0}{\sigma^{3/4}RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)$$

и

$$\frac{RT\sqrt{\omega_0}}{c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)\sqrt{D}} \approx \frac{\nu k^2}{\omega_0}. \quad (122,17)$$

или

$$k^{1/4} \approx \frac{\nu\sqrt{D}\,c_0}{\sigma^{1/4}RT}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right) \quad (122,18)$$

Опустив в выражении (122,15) соответствующие малые члены, находим следующие коэффициенты затухания.

В первой области

$$\beta_1 = -\frac{1}{2\sqrt{2}} - \frac{\varepsilon RT\,k^{3/4}}{\sqrt{D}\,\sigma^{1/4}c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)}\,\frac{1+\frac{\varepsilon RTk^{1/2}}{\sqrt{D}\,\sigma^{1/2}\nu^{1/2}}}{1+\frac{\varepsilon^2(RT)^2k}{D\sigma\nu}}. \quad (122,19)$$

В первой области коэффициент затухания по порядку величины равен $\beta_1 \approx \nu^{1/2}\sigma^{1/4}k^{7/4}$ в силу выражений (122,116) и (122,17). Таким образом, в этой области хотя коэффициент затухания и оказывается несколько уменьшенным из-за притока молекул из объема, однако по порядку величины он совпадает с коэффициентом затухания в случае нерастворимой пленки.

В области, промежуточной между первой и второй, т. е. при

$$\sqrt{\frac{\nu k^2}{\omega_0}} \gg \frac{RT\sqrt{\omega}}{\sqrt{D}\,c_0\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial\Gamma_0}\right)} \gg \frac{\nu k^2}{\omega_0},$$

коэффициент затухания будет:

$$\beta_{1,2} = -\frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{\varepsilon RT k^{3/4}}{\sqrt{D}\,\sigma^{1/4} c_0 \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0}\right)}. \qquad (122,20)$$

Наконец, во второй области

$$\beta_2 = -2\nu k_2,$$

Таким образом, во второй области, соответствующей длинным волнам или очень большим объемным концентрациям, коэффициент затухания равен коэффициенту затухания в чистой жидкости. Последний результат вполне естествен, так как при достаточно большой объемной концентрации раствор становится однородным и отличие его от чистой жидкости состоит лишь в различном поверхностном натяжении.

Мы видим, таким образом, что наличие растворимости у поверхностноактивного вещества, вообще говоря, снижает его гасящее действие, уменьшая константу ε. Снижение гасящего действия тем сильнее, чем меньше частота волн и чем больше равновесная объемная концентрация (т. е. растворимость) вещества.

Таким образом, в первую очередь снижение гасящего действия сказывается на длинных волнах. Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными по гасящему действию поверхностноактивных веществ. Еще в старых мореходных руководствах рекомендовалось применение органических масел в качестве гасящих волны веществ. Наилучшим гасящим действием обладают тюлений жир и ворвань, богатые жирными кислотами, наихудшим — нефть и керосин.

Эти особенности поверхностноактивных веществ связаны с различной их растворимостью, наименьшей у жирных кислот и наибольшей у неорганических масел, а также разными значениями упругой постоянной ε. К сожалению, все имеющиеся в литературе данные по гашению волн, в том числе и данные Р. Н. Иванова, производившего опыты после опубликования гидродинамической теории, но без учета ее (см. [5]), имеют лишь качественный характер и не могут быть использованы для более серьезной проверки теории.

Остановимся на вопросе о той связи, в которой находятся полученные результаты с чисто практическими вопросами гашения волн в морских условиях.

Как мы видели, гасящее действие сказывается только на коротких волнах. Длинные гравитационные волны не испытывают гасящего влияния поверхностноактивных веществ. Это следует и из самых общих соображений: поверхностноактивные вещества могут оказывать влияние только на такие движения жидкости, при которых сказываются вязкие эффекты. Иными словами, влияние поверхностноактивных веществ может сказываться только при движении с малыми числами Рейнольдса или в пограничном слое.

Движение жидкости в морских волнах большой амплитуды имеет турбулентный, а не вязкий характер; непосредственного влияния поверхностноактивные вещества на такое волнение не оказывают. Поверхностноактивные вещества гасят рябь, мелкие волны, покрывающие поверхность крупных волн. Это влияет на характер волнения в том смысле, что ослабляется взаимодействие между ветром и волнами. Гладкая поверхность волн обтекается ветром с меньшей передачей энергии от ветра к волнам. Благодаря этому снижается асимметрия волн и исчезает опасное для судов разрушение волн. Иными словами, обычное волнение заменяется так называемой мертвой зыбью.

§ 123. Распад жидкой струи при малых скоростях движения. Случай симметричных деформаций

Одной из важных проблем капиллярной гидродинамики, привлекавших внимание таких крупнейших исследователей, как Релей [10] и Бор [11], является проблема разбиения на капли струи жидкости, вытекающей из сопла или насадки. В связи с изучением процессов вспрыска горючего в двигателях внутреннего сгорания, эмульгирования и ряда других интерес к проблеме не снизился до нашего времени. Напротив, наряду с изучением распада струи, вызванного действием капиллярных сил, которым занимались Релей и Бор, приобрела интерес проблема распада струй под влиянием динамического воздействия воздуха, в котором происходит движение струи. Мы начнем рассмотрение процесса распада струи со случая малых скоростей вылета из сопла.

При малых скоростях движения струи по отношению к газу распад струи происходит под действием капиллярных сил. Поверхностная энергия цилиндрической струи жидкости не является минимальной.

При распаде струи на капли поверхностная энергия уменьшается, поскольку происходит приближение к оптимальной фигуре жидкости со сферической поверхностью.

Рассмотрим цилиндрическую струю радиуса a, выходящую из сопла со скоростью u_0. Поверхность струи, выходящей из сопла, неизбежно подвергается возмущениям. Даже при очень хорошей полировке сопла шероховатости поверхности неизбежны. Дрожание сопла, движение воздуха, окружающего струю, наличие турбулентности в жидкости, двигающейся внутри сопла, — все это может служить источником начальных возмущений. Мы рассмотрим в дальнейшем движение поверхности жидкости, которая подверглась как угодно малому возмущению.

Основными характеристиками процесса распада струи является длина ее сплошной части и размер образующихся капель. Длина сплошной части определяет дальность полета струи и характер ее разбиения.

Уравнения гидродинамики в соответствии с симметрией задачи следует записать в цилиндрической системе координат. Мы ограничимся пока рассмотрением таких возмущений, при которых движение жидкости вокруг оси симметрии отсутствует, т. е. при которых можно считать, что компоненты скорости $v_\varphi = 0$. Такие волны мы будем именовать симметричными. При симметричных волнах сечение струи остается круговым, претерпевая лишь сжатия и расширения.

Для симметричных волн уравнения движения жидкости в струе, которые в силу симметрии задачи удобно записать в цилиндрической системе координат, приобретают вид

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial r} + \nu\left[\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r \cdot v_r)\right)\right], \qquad (123,1)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r}\right)\right], \qquad (123,2)$$

где v_r — радиальный компонент скорости и v_z — компонент в направлении оси струи. При этом в силу малости деформаций квадратичные члены в уравнениях движения опущены.

Уравнение непрерывности запишется в виде

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r \cdot v_r) = 0. \qquad (123,3)$$

На поверхности струи должны быть заданы граничные условия. Уравнение поверхности струи, возмущенной некоторой волной $\zeta(r, z, t)$, где ζ — смещение точки на поверхности, имеет вид

$$r = a + \zeta(z, t).$$

Считая, что ζ весьма мало по сравнению с a, мы можем записать граничные условия в виде (117,25)

$$\left.\begin{aligned} p_{rr} &= p_\sigma, \\ p_{rz} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ при } r \approx a. \qquad (123,4)$$

Кроме того, компоненты скорости должны быть конечны на оси струи, т. е. при $r = 0$.

Решения поставленной задачи будем искать так же, как и при рассмотрении волнового движения на плоской поверхности вязкой жидкости. Запишем скорость в вязкой жидкости в виде [12]

$$v_r = v_r^{(0)} + u_1, \qquad (123,5)$$

$$v_z = v_z^{(0)} + u_2, \qquad (123,6)$$

где величины, отмеченные индексом нуль, идентичны с соответствующими величинами в идеальной жидкости.

Давление должно быть таким же, как и в идеальной жидкости, поскольку ясно, что наличие вязкости влияет на частоту волн, но не на давление в жидкости.

Скорость в идеальной жидкости связана с потенциалом скорости φ соотношениями, которые в цилиндрических координатах имеют вид

$$v_r^{(0)} = \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \qquad v_z^{(0)} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} \tag{123,7}$$

и

$$\Delta \varphi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \tag{123,8}$$

Давление выражается, очевидно, формулой

$$p = -\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \tag{123,9}$$

Из уравнения непрерывности следует, что u_1 и u_2 связаны между собой соотношением

$$\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r u_1) = 0.$$

Из последнего уравнения вытекает, что u_1 и u_2 можно представить в виде

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= -\frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial z}, \\ u_2 &= \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r}, \end{aligned}\right\} \tag{123,10}$$

где ψ — некоторая функция координат и времени.

Подставляя выражения для компонентов скорости в (123,1) и (123,2) и учитывая выражения для u_1 и u_2, получаем:

$$\frac{\partial v_r^{(0)}}{\partial t} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^{(0)}}{\partial r} + \nu \Delta v_r^{(0)} - \nu \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\psi\right)\right],$$

$$\frac{\partial v_z^{(0)}}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^{(0)}}{\partial z} + \nu \Delta v_z^{(0)} + \nu \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)\right)\right].$$

Поскольку

$$\Delta v_r^{(0)} = \frac{\partial}{\partial r}\Delta \varphi = 0,$$

$$\Delta v_z^{(0)} = \frac{\partial}{\partial z}\Delta \varphi = 0,$$

$$\frac{\partial v_z^{(0)}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z\, \partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^{(0)}}{\partial z},$$

находим, что функция ψ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{\nu}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{123,11}$$

Нас интересуют волновые движения жидкости. Поэтому мы будем искать решение уравнений для φ и ψ в виде периодических функций по z и экспоненциальных по t:

$$\varphi = \Phi(r)\, e^{ikz+\alpha t}, \tag{123,12}$$

$$\psi = \Psi(r)\, e^{ikz+\alpha t}. \tag{123,13}$$

Подставляя (123,12) и (123,13) в (123,8) и (123,11), находим:

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr} - k^2\Phi(r) = 0, \tag{123,14}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\Psi}{dr} - \left(k^2 + \frac{\alpha}{\nu}\right)\Psi = 0. \tag{123,15}$$

Решением уравнения (123,14), сохраняющим конечное значение на оси струи [13] является

$$\Phi = C_1 I_0(kr), \tag{123,16}$$

где $I_0(kr)$ — бесселева функция нулевого порядка от мнимого аргумента

$$I_0(kr) = J_0(ikr).$$

Решение уравнения (123,15) ищем в виде

$$\Psi(r) = ry(r).$$

Тогда для $y(r)$ имеем:

$$y'' + \frac{y'}{r} - \left(l^2 + \frac{1}{r^2}\right)y = 0, \tag{123,17}$$

где через l, как и в § 117, обозначено:

$$l^2 = k^2 + \frac{\alpha}{\nu}. \tag{123,18}$$

Решением (123,17), остающимся конечным на оси струи, служит

$$y = C_2 I_1(lr),$$

где $I_1(lr)$ — бесселева функция первого порядка мнимого аргумента

$$I_1(lr) = \frac{1}{i} J_1(ilr).$$

Поэтому имеем окончательно:

$$\varphi = C_1 I_0(kr)\, e^{ikz+\alpha t}, \tag{123,19}$$

$$\psi = C_2 r I_1(lr)\, e^{ikz+\alpha t}. \tag{123,20}$$

Распределение скоростей и давления находим из φ и ψ по формулам (123,7) и (123,10):

$$v_r = -ik\{iC_1I_0'(kr) + C_2I_1(lr)\}e^{ikz+\alpha t}, \quad (123,21)$$

$$v_z = k\left\{iC_1I_0(kr) + C_2\left[\frac{I_1(lr)}{kr} + \frac{l}{k}I_1'(lr)\right]\right\}e^{ikz+\alpha t}, \quad (123,22)$$

$$p = -\rho\alpha C_1 \cdot I_0(kr)\,e^{ikz+\alpha t}. \quad (123,23)$$

В формулах (123,21)—(123,23) содержатся три неизвестные величины: амплитуды C_1 и C_2 и комплексная частота α. Второе граничное условие (123,4) позволяет выразить одну из амплитуд через другую. Оставшееся граничное условие позволит при этом получить уравнение для определения α. Вычислим, прежде всего, касательную слагающую тензора напряжений на поверхности жидкости. Имеем, очевидно,

$$p_{rz} = \mu\left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)_{r=a}. \quad (123,24)$$

Приравнивая это выражение нулю, находим связь между C_1 и C_2:

$$C_1 = C_2\frac{I_1(la)\left[\frac{\alpha}{\nu} + 2k^2\right]}{2ik^2I_1(ka)} = C_2\frac{I_1(la)(l^2+k^2)}{2ik^2I_1(ka)}. \quad (123,25)$$

В первое граничное условие (123,4) входит p_{rr} и p_σ. Первая из этих величин вычисляется непосредственно

$$p_{rr} = 2\rho\nu ke^{ikz+\alpha t}\left\{-kC_1I_1'(kr) - ilC_2I_1'(lr) + \frac{\alpha C_1}{2\nu k}I_0(kr)\right\}. \quad (123,26)$$

Капиллярное давление в цилиндрических координатах может быть найдено по формуле (65,17)

$$p_\sigma = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{\sigma}{a} - \frac{\sigma}{a^2}\left(\zeta + a^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}\right), \quad (123,27)$$

где ζ — смещение на поверхности струи. Оно не зависит, очевидно, от азимутального угла θ и поэтому в (123,27) опущен член с производной $\frac{\partial^2\zeta}{\partial\theta^2}$. Значение смещения на поверхности при малых смещениях связано с радиальной слагающей скорости на поверхности согласно формуле

$$\zeta = \int (v_r)_{r=a}\,dt = \frac{ik}{\alpha}[iC_1I_1(ka) - C_2I_1(la)]\,e^{ikz+\alpha t}.$$

Подставляя это значение ζ в (123,27), получаем

$$p_\sigma = -\frac{\sigma}{a^2}(1 - k^2a^2)\zeta.$$

(Давление отсчитываем от $p = \frac{\sigma}{a}$.) Подставляя в граничное условие (123,4) найденные значения p_{rr}, p_σ и исключая с помощью

формулы (123,25) постоянные C_1 и C_2, приходим к уравнению для определения величины α:

$$\alpha^2+\frac{2\nu k^2}{I_0(ka)}\left[I_1'(ka)-\frac{2kl}{k^2+l^2}\cdot\frac{I_1(ka)}{I_1(la)}\,I_1'(la)\right]\alpha=$$
$$=\frac{\sigma k}{\rho a^2}(1-k^2a^2)\frac{I_1(ka)}{I_0(ka)}\cdot\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2}. \qquad (123,28)$$

Уравнение в общем случае весьма сложно (поскольку по (123,18) l зависит от α) и не может быть решено аналитически. Мы ограничимся рассмотрением предельных случаев маловязкой и очень вязкой жидкости. Если вязкость достаточно мала, так что в интересующей нас области длин волн (как будет показано ниже, это — область длин волн, существенно превышающих радиус струи a) имеет место неравенство

$$\frac{\alpha}{\nu}\gg k^2, \qquad (123,29)$$

можно написать:

$$l\gg k.$$

Нетрудно показать (см. ниже), что при $l\gg k$ линейный член в уравнении (123, 28) мал и может быть опущен.

Уравнение (123,28) приобретает простой вид

$$\alpha^2=\frac{\sigma k}{\rho a^2}(1-k^2a^2)\frac{I_1(ka)}{I_0(ka)}. \qquad (123,30)$$

Величина α имеет чисто мнимое значение для волн, длина которых мала по сравнению с радиусом струи a, так что

$$ka>1.$$

В пределе, при $ka\gg 1$, имеем по известной формуле теории функций Бесселя [13]

$$I_n(x)\sim\frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}}, \qquad (123,31)$$

$$I_1(ka)\approx I_0(ka)\approx\frac{e^{ka}}{\sqrt{2\pi ka}}.$$

Вводя частоту ω, равную $\omega=-i\alpha$, находим:

$$\omega=\sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho}};$$

это совпадает с частотой капиллярных волн на поверхности маловязкой жидкости. Более интересным является случай длинных волн, для которых выполнено неравенство

$$ka=\frac{2\pi a}{\lambda}<1. \qquad (123,32)$$

Для таких волн величина α имеет вещественное положительное значение. Положительным значениям α отвечает неограниченное возрастание во времени амплитуды поверхностных волн. В теории турбулентности показывается, что экспоненциальное возрастание амплитуды волновых движений означает появление в жидкости незатухающих турбулентных пульсаций. Масштаб этих пульсаций порядка длины волны незатухающих волновых движений. Наличие турбулентных пульсаций в жидкости со свободной поверхностью приводит к ее разрыву и выбросу жидкости. В случае жидкой цилиндрической струи экспоненциальное возрастание во времени амплитуды волны приводит к неустойчивости ее поверхности и распаду струи на капли. Поверхность струи неустойчива по отношению ко всем волнам, длина которых удовлетворяет неравенству (123,32). Однако выражение (123,30) при $ka < 1$ имеет максимум при определенной длине волны. Положение этого максимума определится условием

$$\frac{\partial \alpha^2}{\partial k} = 0 = \frac{I_1'(ka)\, I_0(ka) - I_0'(ka) I_1(ka)}{I_0^2(ka)}(1 - k^2a^2) - \frac{I_1(ka)}{I_0(ka)}\, 2ak.$$

Численное решение последнего уравнения показывает, что точка максимума отвечает значению волнового числа k, равному

$$k_{\max} = \frac{2\pi}{9{,}02a} = 0{,}70 \cdot \frac{1}{a}, \qquad (123{,}33)$$

или длине волны

$$\lambda_{\max} = 9{,}02a. \qquad (123{,}34)$$

Эта формула была получена впервые Релеем. Значение α в максимуме может быть найдено без труда путем подстановки числовых значений бесселевых функций:

$$\alpha_{\max} = 0{,}12 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho a^3}}. \qquad (123{,}35)$$

Волны с $k = k_{\max}$ обладают наибольшей неустойчивостью по сравнению со всеми другими волнами, волновое число которых удовлетворяет неравенству (123,32). Максимум функции $\alpha^2(k)$ имеет достаточно резко выраженный характер. Поскольку рост амплитуды во времени происходит по экспоненциальному закону $e^{\alpha t}$, решающее значение для распада струи имеет рост амплитуды волны, длина которой λ имеет значение, отвечающее максимуму α.

За время

$$\tau = \frac{1}{\alpha_{\max}} = 8{,}46 \sqrt{\frac{\rho a^3}{\sigma}} \qquad (123{,}36)$$

амплитуда возрастает в e раз. Распад струи происходит на капли, размер которых порядка $\lambda_{\max}$ т. е. примерно в девять раз превы-

шает радиус струи a. Основной интерес представляет длина неразбившейся части струи. Если пренебречь изменением скорости струи в процессе ее полета, что можно сделать при небольших значениях длины неразбившейся части струи, то эту длину можно найти по формуле

$$L \approx u_0 \tau = 8{,}46 u_0 \sqrt{\frac{\rho a^3}{\sigma}}. \qquad (123{,}37)$$

Последняя формула показывает, что длина сплошной части струи пропорциональна радиусу струи в степени 3/2 и обратно пропорциональна корню из динамического поверхностного натяжения σ/ρ. Любопытно отметить, что длина сплошной части струи весьма невелика во всяком случае гораздо меньше, чем это принято обычно считать на основании визуальных наблюдений. Так, например, $L \approx 10$ *см* при $u_0 \approx 100$ *см/сек*, $\sigma/\rho \approx 80$, $a \approx 1$ *см*.

Визуальные наблюдения не дают правильных значений длины сплошной части из-за оптического обмана — слияния движущихся

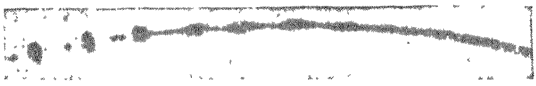


Рис. 102. Распадение горизонтальной струи воды на капли.

капель в одну сплошную полосу. На рис. 102 показан распад струи, наблюдавшийся с помощью искровой съемки [26]. [147].

Напишем теперь условие применимости формулы (123,27). Подставляя в (123,29) формулы (123,35) и (123,33), получим:

$$\sqrt{\frac{a\sigma}{\rho\nu^2}} \gg 1. \qquad (123{,}38)$$

Нетрудно видеть, что неравенство (123,38) является также условием малости линейного члена в (123,28) по сравнению со свободным членом.

Для воды условие (123,38) выполняется практически всегда. Для жидкости типа глицерина ($\nu \sim 10$, $\sigma/\rho \sim 30$) условие (123,38) выполняется при радиусах струи $a > 3$ *см*. При больших значениях вязкости формула (123,37) применима для еще больших значений радиуса. Не представляет труда рассмотрение другого предельного случая сильно вязкой жидкости, когда выполнено неравенство, обратное неравенству (123,29). В этом случае уравнение (123,28) снова может быть существенно упрощено. Однако целесообразнее провести это исследование в более общем случае, как это будет сделано в следующем параграфе.

§ 124. Распад жидкой струи при малых скоростях движения. Случай произвольных деформаций

В предыдущем параграфе был рассмотрен распад струи, происходящий из-за образования на ее поверхности симметричных волн. Оказалось при этом, что за распад струи ответственны волны, длина которых примерно в 10 раз превышает радиус струи. Учет вязкости, как будет показано ниже, приводит к смещению наиболее неустойчивых деформаций в область более длинных волн. Поэтому имеет смысл рассмотреть общий случай деформации, ограничиваясь предположением о том, что длина волны велика по сравнению с радиусом струи. Последнее предположение позволяет существенно упростить задачу. Оценим, прежде всего, по порядку величины компоненты скорости v_z, v_r и v_θ, используя для этой цели уравнение непрерывности

$$\frac{\partial v_z}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r)+\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}=0. \tag{124,1}$$

Имеем, очевидно,

$$\frac{\partial v_z}{\partial z}\approx\frac{\partial v_r}{\partial r}\approx\frac{1}{a}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}. \tag{124,2}$$

С другой стороны, для волновых движений с длиной волны $\lambda \gg a$ можно написать:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z}\sim\frac{v_z}{\lambda};\quad \frac{\partial v_r}{\partial r}\sim\frac{v_r}{a};\quad \frac{1}{a}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}\sim\frac{v_\theta}{a}.$$

Из (124,1) следует, что

$$v_z\sim\frac{\lambda}{a}v_r\sim\frac{\lambda}{a}v_\theta. \tag{124,3}$$

Отсюда получаем неравенство

$$v_z\gg v_r,\ v_\theta. \tag{124,4}$$

Поскольку поверхность струи является свободной, а длина волны — большой по сравнению с ее радиусом, мы можем в первом приближении не учитывать зависимость v_z от радиальной координаты r, а рассматривать лишь изменение v_z вдоль струи и во времени. Это отвечает разложению бесселевых функций в формуле (123,28) в ряд, в котором сохраняется лишь первый член.

Полагая $v_r\approx 0$ и $\frac{\partial v_z}{\partial r}\approx 0$, мы можем переписать уравнения (123,1), (123,2) в упрощенном виде:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t}=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}\left(p_{zz}-\mu\frac{\partial v_z}{\partial z}\right), \tag{124,5}$$

$$\frac{\partial p}{\partial r}=0. \tag{124,6}$$

Второе уравнение показывает, что давление в струе, как и скорость v_z, можно считать постоянным в радиальном направлении. Оно равно

$$p \approx -\frac{1}{3}(p_{zz}+p_{rr}+p_{\theta\theta})_{r=a} = -\frac{1}{3}(p_{zz}+2p_\sigma).$$

В уравнении (124,5) сохранен лишь компонент тензора напряжений p_{zz}, поскольку зависимостью всех величин от радиальной координаты внутри струи мы пренебрегаем. Для p_{zz} имеем, очевидно,

$$p_{zz} = -p + 2\mu\frac{\partial v_z}{\partial z} = p_\sigma + 3\mu\frac{\partial v_z}{\partial z}. \qquad (124,7)$$

Подставляя (124,7) в (124,5), приходим к уравнению для v_z:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial p_\sigma}{\partial z} + 2\nu\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}. \qquad (124,8)$$

Поскольку, согласно (123,27) p_σ выражается через смещение ζ поверхности жидкости, v_z следует также выразить через ζ.

В случае длинных волн для этой цели удобно воспользоваться уравнением непрерывности, которое удобно записать в нашем приближении в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(Sv_z) = 0, \qquad (124,9)$$

где S — площадь сечения струи,

$$S = \pi(a+\zeta)^2. \qquad (124,10)$$

Подставляя последнее выражение в (124,9), имеем в том же приближении

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} \approx -\frac{2}{a}\frac{\partial \zeta}{\partial t}. \qquad (124,11)$$

Дифференцируя (124,8) по z и подставляя (124,11), а значение p_σ из (123,27), получаем уравнение для определения $\zeta(z, t, \theta)$

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} - 2\nu\frac{\partial^3\zeta}{\partial z^2\,\partial t} + \frac{\sigma}{2\rho a}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\zeta + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\theta^2} + a^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}\right) = 0. \qquad (124,12)$$

Решение уравнения (124,12) ищем в виде ряда

$$\zeta = \sum_s A_s e^{ikz+\alpha t}\cos(s\theta), \qquad (124,13)$$

где A_s — s-я амплитуда и суммирование по s ведется от $s=0$ до $s=\infty$.

Подставляя (124,13) в (124,12), получаем уравнение для определения комплексной частоты α:

$$\alpha^2 + 2\nu k^2\alpha = \frac{\sigma k^2}{2\rho a}[1 - s^2 - (ka)^2] \approx \frac{\sigma k^2}{2\rho a}(1 - s^2). \qquad (124,14)$$

Заметим, что уравнение (124,14) для случая симметричных волн ($s=0$) может быть непосредственно получено из (123,28), если

провести разложение бесселевых функций и воспользоваться формулами, справедливыми при $ka \ll 1$,

$$I_0(ka) \approx 1, \quad I_1(ka) \approx \frac{ka}{2}, \quad I_1(la) \approx \frac{la}{2},$$

$$I_1'(ka) = I_1'(la) \approx \frac{1}{2}$$

и учесть связь между k и l по формуле (123,18).

Симметричной волне ($s = 0$) на поверхности струи отвечают ее последовательные расширения и сжатия. Волне $s = 1$, при которой смещения ζ пропорциональны $\cos\theta$, отвечают такие деформации струи, при которых ее сечения, оставаясь круговыми, смещаются относительно оси струи. При этом струя приобретает характерный змеевидный или волновой профиль (рис. 103).

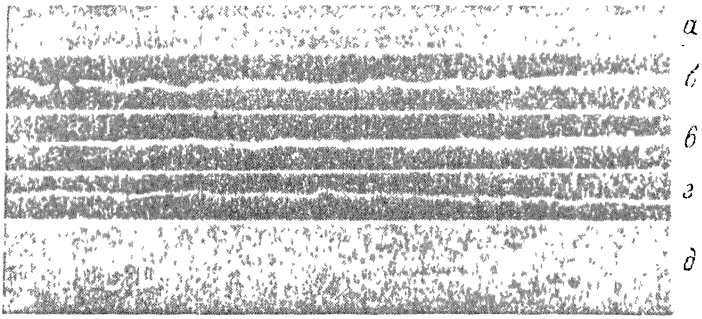


Рис. 103. Распадение тонких струй жидкости (струи движутся справа налево).

При волнах с $s = 2$ сечения, имеющие эллиптическую форму, поднимаются и опускаются, причем эллипс с горизонтальной большой полуосью переходит в эллипс с вертикальной большой полуосью. Из формулы (124,14) непосредственно вытекает, что неустойчивостью (α вещественно) обладают симметричные волны ($s = 0$). Другие виды волн, длина которых велика по сравнению с радиусом струи, устойчивы.

В предыдущем параграфе мы ограничивались рассмотрением симметричных волн. Приведенный расчет оправдывает это ограничение. С помощью общего уравнения (124,14) можно исследовать влияние вязкости на длину сплошной части струи. Полагая $s = 0$ и решая при этом уравнение (124,14), находим для α:

$$\alpha = -\nu k^2 \pm \sqrt{(\nu k^2)^2 + \frac{\sigma k^2}{2\rho a}(1 - k^2a^2)}. \qquad (124,15)$$

Величина α достигает своего максимального значения при

$$k_{\max} = \frac{1}{\left(\nu a \sqrt{\frac{\rho a}{2\sigma}} + 2a^2\right)^{1/2}}. \tag{124,16}$$

Это максимальное значение α дается выражением

$$\alpha_{\max} = \frac{\sqrt{\frac{\sigma}{2\rho a^3}}}{2 + 3\nu\sqrt{\frac{2\rho}{a\sigma}}}. \tag{124,17}$$

В случае малой вязкости, когда удовлетворяется неравенство (123,38), $k_{\max}$ и $\alpha_{\max}$ имеют значения, совпадающие с вычисленными в предыдущем параграфе. Если вязкость велика, так что выполняется неравенство, обратное (123,38), для $k_{\max}$ и $\alpha_{\max}$ находим соответственно:

$$k_{\max} \approx \sqrt{\frac{1}{6\nu a\sqrt{\frac{\rho a}{2\sigma}}}} \approx \sqrt[4]{\frac{\sigma}{18\nu^2\rho a^3}} = 0{,}5\sqrt[4]{\frac{\sigma}{\nu^2\rho a^3}}, \tag{124,18}$$

$$\alpha_{\max} \approx \frac{\sigma}{6a\nu\rho} = 0{,}2\,\frac{\sigma}{a\nu\rho}. \tag{124,19}$$

Время распада соответственно

$$\tau \sim \frac{1}{\alpha_{\max}} \approx 5\,\frac{a\nu\rho}{\sigma}. \tag{124,20}$$

Размер образующихся капель

$$\lambda \sim \frac{2\pi}{k_{\max}} \sim 2\pi\sqrt[4]{\frac{18\nu^2\rho a^3}{\sigma}} = 13\sqrt[4]{\frac{\nu^2\rho a^3}{\sigma}}. \tag{124,21}$$

Он растет пропорционально корню квадратному из вязкости жидкости и радиусу струи в степени $^3/_4$ и слабо зависит от поверхностного натяжения $\left(\text{убывает с ростом } \sqrt[4]{\sigma}\right)$.

Длина сплошной части струи (по аналогии с (123,37)) равна

$$L = u_0\frac{1}{\alpha_{\max}} \approx 5\,\frac{u_0 a\nu\rho}{\sigma}. \tag{124,22}$$

Она линейно растет с увеличением динамической вязкости жидкости μ и радиусом струи и уменьшается с ростом поверхностного натяжения. Следует, однако, заметить, что предположение о постоянстве скорости движения струи, справедливое для маловязких жидкостей, у которых длина сплошной части мала, может не оправдываться для весьма вязких струй.

Формула (124,22) может быть получена путем предельного перехода из соотношений, установленных в работе Тимотика [12],

который рассмотрел более общую задачу о распаде струи, движущейся в жидкой среде.

В работе Тимотика плотности обеих жидкостей считаются сравнимыми, тогда как мы всюду считали плотность внешней среды весьма малой.

§ 125. Распад струи при больших скоростях. Распыл

Выше мы рассматривали процесс распада струи при таких скоростях движения, когда динамическое воздействие среды, в частности воздуха, на поверхность струи не играет роли в процессе распада на капли.

Процесс распада струи происходил исключительно под влиянием капиллярных сил и сопровождался уменьшением поверхностной энергии системы. При достаточно больших скоростях — понятие большой скорости будет уточнено в дальнейшем — картина дробления струи на капли резко изменяется. Распад струи на сравнительно немногочисленные крупные капли сменяется распылом ее на конгломерат мелких капель. Изменение визуальной картины процесса дробления

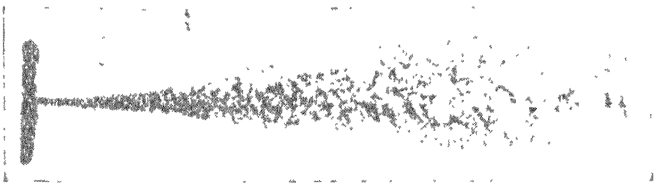


Рис. 104. Распыление струи горючего.

струи наглядно иллюстрируется на рис. 104. Число капель оказывается настолько большим, что суммарная поверхность распыленной струи несравненно больше первоначальной поверхности неразбитой струи.

Работа образования дополнительной поверхности совершается за счет динамического воздействия среды, в которой происходит движение на поверхность струи. Мы будем считать в дальнейшем, что жидкая струя (плотность ρ) движется в газе (плотность $\rho^{г} \ll \rho$). Величины, относящиеся к газу, в дальнейшем будут снабжаться индексом «г». Малая плотность газа позволяет в первом приближении не учитывать его вязкости и считать газ идеальной жидкостью. Качественная картина динамического воздействия газа на поверхность струи может быть описана следующим образом: пусть на поверхности струи возникло некоторое (хотя бы как угодно малое) возмущение. Давление в газе над гребнем шероховатости будет понижено, а у подошвы — повышено по сравнению со средним давлением.

Действительно, проводя достаточно далеко от поверхности струи линию тока, не возмущаемую шероховатостью, и рассматривая движение газа в области между этой линией тока и поверхностью струи, мы видим, что скорость газа, проходящего над гребнем шероховатости, должна быть выше, чем над ее подошвой. Согласно уравнению Бернулли давление должно быть ниже в тех местах, где скорость больше. Таким образом, давление газа у гребня волны ниже, чем у ее подошвы.

В силу этого шероховатость, почему-либо образовавшаяся на поверхности жидкости, движущейся относительно газа, стремится увеличиться. Этот эффект будет выражен тем сильнее, чем больше скорость относительного движения.

Рост амплитуды шероховатости на поверхности жидкости будет в конечном итоге приводить к отрыву капли с поверхности струи.

Для количественного описания этого процесса рассмотрим волнообразование на поверхности жидкости с учетом динамического воздействия газа на развитие волн.

Напишем, прежде всего, распределение скоростей в газе. Для удобства будем считать струю покоящейся, а газ вдали от струи движущимся в положительном направлении оси z со скоростью $u^{\text{г}}$. Вопрос о том, как связаны между собой скорость $u^{\text{г}}$ и u_0 — скорость, с которой струя вылетает из сопла, — будет рассмотрен несколько ниже.

Не учитывая в первом приближении вязкость воздуха и считая его идеальной жидкостью, можем написать для потенциала скоростей уравнение (3,5)

$$\Delta\varphi^{\text{г}} = \frac{\partial^2\varphi^{\text{г}}}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\varphi^{\text{г}}}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\varphi^{\text{г}}}{\partial r}\right) = 0. \qquad (125,1)$$

Граничные условия, которым должны удовлетворять компоненты скорости газа на бесконечности, имеют вид

$$\left.\begin{aligned} v_z^{\text{г}} &\to u^{\text{г}}, \\ v_r^{\text{г}} &\to 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r \to \infty. \qquad (125,2)$$

На поверхности струи должны быть, очевидно, выполнены граничные условия:

1) скорости газа и жидкости на поверхности струи должны совпадать

$$\left.\begin{aligned} v_r^{\text{г}} &= v_r, \\ v_z^{\text{г}} &= v_z \end{aligned}\right\} \quad \text{при } r = a; \qquad (125,3)$$

2) на поверхности жидкости должны быть уравновешены нормальные усилия, т. е. вместо (123,4) должно иметь место равенство

$$p_{zz} = p_a + p^{\text{г}}; \qquad (125,4)$$

3) реальный газовый поток оказывает тангенциальные усилия на поверхность. Для ряда вопросов, — например, передачи энергии от газа к волнам, увлечения жидкости ветром, — которые будут разбираться ниже, тангенциальные силы играют весьма существенную роль. Однако, поскольку тангенциальное усилие оказывается пропорциональным квадрату амплитуды волн, в нашем приближении (волны малой амплитуды) его действием можно пренебречь и считать, что на поверхности тангенциальная слагающая тензора напряжений, как и в отсутствие газового потока, обращается в нуль:

$$p_{zr} = 0. \tag{125,5}$$

Рассматривая динамическое воздействие воздуха на движущуюся струю, мы по-прежнему будем рассматривать два случая: случай волн, симметричных относительно оси струи, и случай произвольных, но достаточно длинных волн.

Займемся, прежде всего, случаем симметричных волн. Если поверхность струи испытывает симметричные относительно оси деформации, то, очевидно, скорость газа, обдувающего струю, не будет зависеть от угла θ. Поэтому будем пытаться искать решение уравнения (125,1) в виде

$$\varphi^r = -u^r z + \varphi(r)\, e^{ikz+\alpha t}. \tag{125,6}$$

Первое из граничных условий будет выполнено при этом автоматически. (Для этого φ должна убывать на бесконечности.) Подставляя (125,6) в (125,1), находим уравнение для $\varphi(r)$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right) - k^2\varphi = 0. \tag{125,7}$$

Для удовлетворения второго из граничных условий (125,2) необходимо выбрать решение уравнения (125,7), убывающее на бесконечности.

Таким решением служит [13]

$$\varphi(r) = bK_0(kr),$$

где функция

$$K_0(kr) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ikr)\, e^{-\frac{\pi n}{2}}$$

— бесселева функция мнимого аргумента 2-го рода (часто именуемая функцией Макдональда), обращающаяся в нуль на бесконечности. Таким образом, для φ имеем:

$$\varphi^r = -u^r z + bK_0(kr)\, e^{ikz+\alpha t}. \tag{125,8}$$

Из потенциала скоростей (125,8) находим распределение скоростей и давление газа:

$$v_r^{\text{г}} = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} = -bkK_0'(kr)\,e^{ikz+\alpha t}, \tag{125,9}$$

$$v_z^{\text{г}} = -\frac{\partial\varphi}{\partial z} = u^{\text{г}} - ibkK_0(kr)\,e^{ikz+\alpha t}, \tag{125,10}$$

$$p^{\text{г}} = \rho^{\text{г}}\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{1}{2}\rho^{\text{г}}(v^{\text{г}})^2 = \rho^{\text{г}}\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{1}{2}\rho^{\text{г}}\left[(v_r^{\text{г}})^2 + (v_z^{\text{г}})^2\right] \approx$$

$$\approx \rho^{\text{г}}bK_0(kr)\,\alpha e^{ikz+\alpha t} + \rho^{\text{г}}ikbK_0(kr)\,u^{\text{г}}e^{ikz+\alpha t}. \tag{125,11}$$

При этом мы опустили постоянную величину $\frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}{2}$, поскольку давление в газе определено лишь с точностью до произвольной постоянной; опущен также член, квадратичный по амплитуде b.

В граничное условие (125,4) входит давление p_s, выражающееся через смещение на поверхности ζ. Поэтому следует выразить через ζ и давление в газе $p^{\text{г}}$. Для этого мы можем воспользоваться соотношением

$$(v_r)_{r=a} = \frac{\partial\zeta}{\partial t} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\frac{dz}{dt} = \frac{\partial\zeta}{\partial t} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}v_z. \tag{125,12}$$

Подставляя v_r и v_z из (125,9) и (125,10) и записав ζ в виде

$$\zeta = \zeta_0 e^{ikz+\alpha t}, \tag{125,13}$$

имеем с точностью до величин второго порядка малости

$$b = -\frac{\alpha + iku^{\text{г}}}{k}\frac{1}{K_0'(ka)}\zeta_0, \tag{125,14}$$

откуда

$$p^{\text{г}} = -\zeta_0\frac{[\alpha + iku^{\text{г}}]^2}{k}\frac{K_0(kr)}{K_0'(kr)}e^{ikz+\alpha t}\rho^{\text{г}}. \tag{125,15}$$

Здесь мы обсудим еще вопрос о том, что означает в действительности величина $u^{\text{г}}$.

Рассматривая движение реального газа относительно шероховатой струи при больших скоростях, нетрудно видеть, что в газе у поверхности струи образуется турбулентный пограничный слой. Амплитуда волн (шероховатостей) на поверхности струи ζ_0 и скорость газа на бесконечности u_0 (равная скорости вылета струи из сопла) связаны скоростью газа $u^{\text{г}}$ у поверхности соотношением

$$u_0 = u^{\text{г}}\ln\frac{a}{\zeta_0},$$

имеющим логарифмическую точность.

В некоторых случаях следует учитывать различие между u_0 и $u^{\text{г}}$.

Выражения для величины v_r, v_z и p для жидкости в струе по-прежнему даются формулами (123,21) — (123,23).

Для определения произвольных постоянных C_1, C_2, ζ_0 и величины α имеются три граничных условия (125,2) — (125,5).

Последнее совпадает с (123,24) и приводит к формуле (123,25), связывающей C_1 и C_2.

Выражая входящую в (125,9) и (125,10) амплитуду b через ζ_0 по формуле (123,14), подставляя в (125,3) и (125,4) значения скоростей жидкости и газа, а также давлений p, $p^{\text{г}}$ и $p_{\text{с}}$, после алгебраических выкладок, аналогичных приведенным в § 123, но несколько более длинных, приходим к уравнению для определения α:

$$\alpha^2 + \frac{2\nu k^2}{I_0(ka)}\left[I_1'(ka) - \frac{2kl}{l^2+k^2}\frac{I_1(ka)}{I_1(la)}I_1'(la)\right]\alpha = \\ = \frac{\sigma k}{\rho a^2}(1-k^2a^2)\frac{I_1(ka)}{I_0(ka)}\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2} + \\ + \frac{\rho^{\text{г}}k^2(u^{\text{г}})^2}{\rho}\frac{K_0(ka)I_1(ka)}{K_1(ka)I_0(ka)}\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2}. \qquad (125,16)$$

В процессе вычисления нами были опущены малые члены $\rho^{\text{г}}\alpha^2$ и $\rho^{\text{г}}lku^{\text{г}}\alpha$ (по сравнению с оставленными членами $\rho\alpha^2$ и $\rho lku^{\text{г}}\alpha$). Поскольку l выражается через α, уравнение (125,16) является весьма сложным. Рассмотрим поэтому предельные случаи коротких ($\lambda \ll a$) и длинных ($\lambda \gg a$) волн.

В случае коротких волн аргументы бесселевых функций (ka) и (la) оказываются большими по сравнению с единицей, и можно воспользоваться асимптотическими выражениями [13]

$$K_0(x) = -K_0'(x) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}}e^{-x}.$$

Производя упрощения, без труда получаем:

$$\alpha^2 + 2\nu k^2\alpha\left[1 - \frac{2kl}{l^2+k^2}\right] = -\frac{\sigma k^3}{\rho}\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2} + \frac{\rho^{\text{г}}k^2(u^{\text{г}})^2}{\rho}\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2}. \qquad (125,17)$$

Дальнейшие упрощения можно получить для случаев малой и большой вязкости жидкости. В первом случае выполняется неравенство (123,29). При этом, как было показано в § 123, линейный член в α мал по сравнению с квадратичным. Кроме того, $l \gg k$. Опуская линейный член в (125,17) и производя упрощения, находим:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\rho^{\text{г}}k^2(u^{\text{г}})^2 - \sigma k^3}{\rho}}. \qquad (125,18)$$

Формула (125,18) может быть без труда получена путем рассмотрения волн на плоской поверхности жидкостей (см., например, [1]). Она показывает, что при достаточно большой скорости газа

величина α может оказаться вещественной даже в случае коротких волн. Именно, α вещественно для волновых чисел

$$k \leqslant \frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}{\sigma}. \qquad (125,19)$$

Соответствующие волны оказываются неустойчивыми. В этом различие между случаем больших и малых скоростей движения струи. В последнем случае мы видели, что неустойчивыми могли быть лишь очень длинные волны, $\lambda \gg a$. Динамическое воздействие газового потока при больших скоростях приводит к возрастанию амплитуды и появлению неустойчивости гораздо более коротких волн на поверхности жидкости.

Величина α как функция волнового числа k имеет максимум (правда, довольно пологий) при значении k

$$k = k_{\max} = \frac{2}{3}\frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}{\sigma}. \qquad (125,20)$$

Максимальное значение α при этом оказывается равным

$$\alpha_{\max} = 0{,}4\frac{(u^{\text{г}})^3}{\sigma}\sqrt{\frac{(\rho^{\text{г}})^3}{\rho}}. \qquad (125,21)$$

За время τ, равное

$$\tau = \frac{1}{\alpha_{\max}} \approx 2{,}6\frac{\sigma}{(u^{\text{г}})^3}\sqrt{\frac{\rho}{(\rho^{\text{г}})^3}}, \qquad (125,22)$$

амплитуда волны увеличивается в e раз.

Согласно развитым выше представлениям возрастание амплитуды волны приводит, в конечном итоге, к разрушению свободной поверхности жидкости.

В случае коротких волн разрушению свободной поверхности отвечает отрыв капель, размер которых по порядку величины определяется длиной неустойчивой волны,

$$L_0 \sim \frac{1}{k_{\max}} \sim \frac{\sigma}{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}. \qquad (125,23)$$

Следует подчеркнуть, что наряду с каплями, размер которых определяется формулой (125,20), возникают капли других размеров, поскольку неустойчивы все волны, волновое число которых удовлетворяет неравенству (125,19).

Обсудим теперь условия применимости формулы (125,23). Неравенство (123,29) имеет место, если

$$l^2 = k_{\max}^2 + \frac{\alpha_{\max}}{\nu} \approx \frac{\alpha_{\max}}{\nu} \approx \frac{(u^{\text{г}})^3}{\nu\sigma}\frac{(\rho^{\text{г}})^{3/2}}{\rho^{1/2}} \gg k_{\max}^2 \approx \left(\frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}{\sigma}\right)^2,$$

$$\frac{\mu u^{\text{г}}}{\sigma}\sqrt{\frac{\rho^{\text{г}}}{\rho}} \ll 1. \qquad (125,24)$$

Условие (125,24) выполняется при малых значениях вязкости, при не слишком большой скорости полета струи. Для жидкостей типа воды его можно считать всегда выполненным, поскольку подстановка числовых значений дает:

$$4 \cdot 10^{-6} u^{\text{г}} \ll 1.$$

Разрушение струи с образованием мелких капель, как мы уже указывали, принято называть распылом.

Вычислить распределение капель, образующихся в процессе распыла, можно, по-видимому, считая процесс дробления случайным процессом. Процесс распыла продолжается до тех пор, пока вся струя не окажется разбитой на капли.

Оценим время, требующееся для завершения процесса распыла. Зная время распыла, можно определить длину сплошной части струи. Само собой разумеется, что вычислить время распыла можно только на основе упрощающих предположений. Мы будем считать, что все образующиеся капли имеют один и тот же размер L_0, определяемый формулой (125,23). Другие упрощающие предположения будут оговорены ниже.

Для вычисления времени распыла можно воспользоваться законом сохранения энергии. Именно, энергия, передаваемая газом жидкости в струе, расходуется на диссипацию и на образование новой поверхности.

Энергия, передаваемая плоской поверхности жидкости газовым потоком, движущимся со скоростью $u^{\text{г}}$, будет вычислена нами в § 129.

Энергия, передаваемая поверхности жидкости за время T, оказывается равной

$$E = \rho^{\text{г}} \left(u^{\text{г}} - \frac{\omega}{k}\right)^2 \omega k_0^{\text{г}2} ST,$$

где $\left(u^{\text{г}} - \frac{\omega}{k}\right)$ — относительная скорость газа, $\frac{\omega}{k}$ — скорость распространения волн с частотой ω, S — поверхность жидкости.

Энергия, затрачиваемая на образование капель, запишется в виде

$$E_\sigma = \sigma 4\pi L_0^2 N = \sigma 4\pi L_0^2 \frac{V}{\frac{4\pi}{3} L_0^3} \approx \sigma \frac{V}{L_0}.$$

Наконец, диссипируемая энергия может быть написана по формуле (1,25) в виде

$$E_\nu = \rho \nu \omega^2 k_0^{\text{г}2} ST.$$

Баланс энергии дает:

$$\sigma \frac{V}{L_0} + \rho \nu \omega^2 k_0^{\text{г}2} ST \approx \rho^{\text{г}} (u^{\text{г}})^2 \omega k_0^{\text{г}2} ST,$$

откуда

$$T = \frac{\sigma V}{L_0 S k_0^{\text{г}2} k (-\rho \nu \omega^2 + \rho^{\text{г}} (u^{\text{г}})^2 \omega)}. \qquad (125,25)$$

Нетрудно видеть, что неравенство

$$\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2\omega \gg \rho\nu\omega^2 \qquad (125,26)$$

при $\omega \sim \alpha_{\max}$ эквивалентно неравенству (123,29). Поэтому

$$T \approx \frac{\sigma}{L_0 r_0^2 \rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}\frac{1}{\omega k}\frac{V}{S} \approx \frac{\sigma}{L_0 r_0^2 \rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2} a \frac{1}{\alpha_{\max} k_{\max}} \approx \tau \frac{a}{L_0} \approx \sqrt{\frac{\rho}{\rho^{\text{г}}}}\frac{a}{u^{\text{г}}}. \qquad (125,27)$$

Последняя формула показывает, что время распыла существенно превышает время отрыва отдельной капли и оказывается обратно пропорциональным скорости струи.

С той степенью, с которой можно считать, что в процессе распыла скорость струи не успевает измениться, для длины сплошной части можно написать:

$$L \approx Tu^{\text{г}} \approx \sqrt{\frac{\rho}{\rho^{\text{г}}}}\, a \approx 30\, a. \qquad (125,28)$$

Длина сплошной части оказывается не зависящей от скорости струи и составляет в воздухе при нормальных условиях около 30 радиусов струи.

В ходе вычислений мы не учитывали то обстоятельство, что радиус струи и скорость ее движения уменьшаются в процессе распыла. Поэтому с помощью формулы (125,27) имеет смысл вычислять время распыла лишь по порядку величины.

Посмотрим теперь, как изменяется картина распада струи, если неравенство (125,26) перестает выполняться. Иными словами, как будет происходить распад струи из весьма вязкой жидкости.

В формуле (125,17) квадратичный член оказывается малым по сравнению с линейным; кроме того, $l \approx k$. Производя простые выкладки, получаем приближенно:

$$\alpha \approx \frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2 - \sigma k}{\rho\nu}. \qquad (125,29)$$

При $\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2 > \sigma k$ величина α оказывается положительной и волны — неустойчивыми. Ясно, однако, что наибольшей неустойчивостью обладают волны с малыми значениями k, т. е. длинные волны. Таким образом, мы приходим к выводу, что у весьма вязкой жидкости область неустойчивости сдвигается в сторону длинных волн.

Из формулы (125,25) видно, что при увеличении вязкости, когда

$$\frac{\mu u^{\text{г}}}{\sigma}\sqrt{\frac{\rho^{\text{г}}}{\rho}} \approx 1,$$

оба члена в знаменателе приближаются друг к другу и время распыла неограниченно возрастает.

Возрастание времени распыла связано с затратами энергии на диссипацию в жидкости. Неограниченное увеличение времени распыла

означает, что в весьма вязкой жидкости распыла не существует и распад струи происходит с образованием достаточно крупных капель.

Таким образом, само явление распыла характерно для распада струй маловязких жидкостей.

§ 126. Распад струи при больших скоростях. Случай длинных волн

В случае длинных волн для расчета длины сплошной части струи можно воспользоваться такой же техникой, какой мы пользовались в случае распада струй при малых скоростях.

Наличие динамического воздействия со стороны газа можно учесть, заменив при больших скоростях равенство $p = p_\sigma$ на $p = p_\sigma + p^\Gamma$.

Тогда вместо (124,7) получим:

$$p_{zz} = -(p_\sigma + p^\Gamma) + 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z}.$$

Уравнение (124,8) запишется в виде

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = 2\nu \frac{\partial^3 \zeta}{\partial z^2 \partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 (p_\sigma + p^\Gamma)}{\partial z^2}. \tag{126,1}$$

С учетом (123,27) и (125,15) легко находим:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} - 2\nu \frac{\partial^3 \zeta}{\partial z^2 \partial t} + \frac{\sigma}{2\rho a} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\zeta + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \theta^2} + a^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \right) + \\ + \frac{\rho^\Gamma a (iku^\Gamma + \alpha)^2}{2\rho k} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \frac{K_s(ka)}{K_s'(ka)} = 0. \tag{126,2}$$

При этом для общности вместо функции Макдональда нулевого порядка мы подставили в (126,2) функцию Макдональда s-го порядка. Нужно взять ее предельное значение, отвечающее малым значениям аргумента $ka \ll 1$.

При малых значениях аргумента отношение $\frac{K_s(x)}{K_s'(x)}$ имеет вид [13]:

$$\frac{K_s(x)}{K_s'(x)} \approx -\frac{x}{s}, \quad \frac{K_0(x)}{K_0'(x)} \approx x \ln \frac{x}{2}.$$

Будем искать смещение ζ на поверхности в виде

$$\zeta = \sum \zeta_s \cos(s\theta)\, e^{ikz + \alpha t}. \tag{126,3}$$

Подставляя (126,3) в (126,2) и учитывая (125,15), находим:

$$\alpha^2 + 2\nu k^2 \alpha = \frac{\sigma k^2}{2\rho a}(1 - s^2 - (ka)^2) - \frac{\rho^\Gamma a^2 k^4 (u^\Gamma)^2}{2\rho} \left(\ln \frac{ka}{2} \right). \tag{126,4}$$

Последняя формула отличается от (124,14) наличием члена, учитывающего влияние динамического воздействия воздуха. Она позволяет найти α. Однако для того чтобы не выписывать громоздких формул, заметим, что в случае маловязкой жидкости, для которой выполнено неравенство (125,24), линейный член в левой части формулы (126,4) мал по сравнению с квадратичным и может быть опущен. Тогда

$$\alpha = \sqrt{-\frac{\rho^{\text{г}} k^4 a^2 (u^{\text{г}})^2 \left(\ln \frac{ka}{2}\right)}{2\rho} + \frac{\sigma k^2}{2\rho a}(1 - s^2 - k^2 a^2)}. \qquad (126,5)$$

Последняя формула показывает, что наибольшему положительному значению α отвечают, как и в случае малых скоростей, симметричные волны ($s = 0$).

Рассмотрим случай достаточно больших скоростей, когда можно считать, что

$$\rho^{\text{г}} (u^{\text{г}})^2 (ka)^4 \gg \frac{\sigma}{a} (ka)^2. \qquad (126,6)$$

Тогда, опуская под корнем слагаемое, содержащее поверхностное натяжение, получаем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\rho^{\text{г}}}{2\rho}} \frac{u^{\text{г}}}{a} (ka)^2 \cdot \left(-\ln \frac{ka}{2}\right)^{1/2}. \qquad (126,7)$$

Для длинных волн $ka < 1$ и $\alpha > 0$. Величина α имеет пологий максимум в точке, определяемой условием

$$4 \ln \frac{ka}{2} + 1 = 0 \qquad (126,8)$$

Корень уравнения (126,8) имеет значение

$$k_{\max} \approx \frac{0{,}75}{a},$$

которому соответствует

$$\lambda_{\max} \approx 8a. \qquad (126,9)$$

Этой длине волны отвечает:

$$\alpha_{\max} \approx \sqrt{\frac{\rho^{\text{г}}}{\rho}} \frac{u^{\text{г}}}{a}. \qquad (126,10)$$

За время распада струи на капли большого размера, вызванного динамическим воздействием воздуха, мы, как всегда, примем время

$$T \sim \frac{1}{\alpha_{\max}} \sim \sqrt{\frac{\rho}{\rho^{\text{г}}}} \frac{a}{u^{\text{г}}}. \qquad (126,11)$$

Соответственно длина сплошной части

$$L \approx \sqrt{\frac{\rho}{\rho^{\text{г}}}}\, a. \qquad (126,12)$$

Поскольку максимум является пологим, вычисление числового коэффициента в формуле (126,12) не имеет особого смысла. Если отвлечься от несущественного числового коэффициента, то сравнение (126,12) с (125,28) показывает, что время распыла и время дробления на крупные капли выражаются идентичными формулами.

Более того, при выполнении неравенства (126,6) длинные волны, не симметричные относительно оси струи, приводят к дроблению струи за то же время, что и симметричные. Таким образом, общая картина дробления струи маловязкой жидкости, вылетающей из сопла с достаточно большой скоростью, представляется следующей: под действием всегда имеющихся бесконечно малых возмущений на поверхности струи возникают короткие и длинные (по сравнению с радиусом струи) волны. Благодаря динамическому воздействию воздуха как короткие, так и длинные волны оказываются неустойчивыми и их амплитуда быстро возрастает во времени. Возрастание амплитуды коротких волн приводит к отрыву мелких капель и распылению жидкости.

Неустойчивость длинных волн влечет за собой появление перетяжек (симметричные волны), змеевидного профиля (волны первого порядка) и разрывов струи на куски, размер которых в несколько раз превышает радиус струи. Время, требующееся для распыла всей массы струи и распада на крупные капли, имеет одинаковый порядок величины.

Ясно, что определение числового коэффициента как в (126,12), так и в (125,28) не имеет смысла, поскольку вывод этих формул был связан с введением существенных упрощений, в частности, считалось, что скорость струи относительно воздуха не изменяется в процессе распада, а также не учитывалось уменьшение толщины струи в процессе распыла и дробления.

Рассмотрим теперь случай большой вязкости, для которого справедливо неравенство, обратное неравенству (125,26). В этом случае в уравнении (126,4) можно опустить квадратичный член и написать:

$$\alpha \approx -\frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2 (ka)^2}{4\mu}\left(\ln\frac{ka}{2}\right). \tag{126,13}$$

Максимум α достигается при

$$k_{\max} \approx \frac{1}{a}$$

и длине волны

$$\lambda_{\max} = 6a. \tag{126,14}$$

При этом величина α имеет значение

$$\alpha_{\max} = 0{,}2\frac{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}{\mu}, \tag{126,15}$$

время распада

$$T = \frac{1}{\alpha_{\max}} = 5\frac{\mu}{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})^2}. \tag{126,16}$$

Длина сплошной части струи

$$L = \frac{\mu}{\rho^{\text{г}}(u^{\text{г}})}. \qquad (126,17)$$

Мы видим, что в случае весьма вязкой жидкости дробление струи происходит только с образованием крупных капель. Размер капель не зависит от вязкости. Длина сплошной части по формуле (126,17) растет с вязкостью жидкости.

Однако ясно, что если длина сплошной части оказывается очень большой, пренебречь торможением струи в процессе распада уже не представляется возможным.

Оценить эффект замедления можно, если считать, что сопротивление, испытываемое струей при движении в воздухе, равно сопротивлению при движении шероховатого твердого стержня. Размер шероховатости можно принять равным λ_{max}, поскольку λ_{max} представляет размер отрывающихся капель. Размер шероховатостей входит в закон сопротивления под знаком логарифма, так что неточность в его оценке не приводит к большой погрешности.

§ 127. Распад массы жидкости произвольной формы. Заключительные замечания

Выше мы ограничивались рассмотрением распада цилиндрических струй. Пользуясь порядковыми оценками, легко показать, что, если отвлечься от числовых коэффициентов, полученные выше формулы могут быть распространены и на случай дробления массы жидкости произвольной формы.

Пусть имеется масса жидкости произвольной формы, причем ее поверхность не является минимальной (т. е. достаточно далека от сферической).

Под действием случайных возмущений на поверхности жидкости возникнут волны, развитие которых приведет к распаду жидкой массы так же, как это происходит в случае цилиндрической струи.

Уравнения движения для волн малой амплитуды будут иметь вид

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{\operatorname{grad} p}{\rho} + \nu \Delta \mathbf{v}. \qquad (127,1)$$

Оценим по порядку величины входящие в уравнение (127,1) члены для маловязкой и весьма вязкой жидкостей.

В первом случае в уравнении (127,1) можно опустить, как малый, член, содержащий вязкость. Далее,

$$\frac{\partial v}{\partial t} \sim \frac{v}{\tau} \sim \frac{a}{\tau^2}; \quad \frac{\operatorname{grad} p}{\rho} \sim \frac{p}{a\rho},$$

где a и τ — характерный размер и период движения.

Давление p равно капиллярному давлению

$$p_\sigma \sim \frac{\sigma}{a}.$$

Поэтому

$$\frac{dv}{dt} \sim \frac{a}{\tau^2} \sim \frac{p\sigma}{\rho a} \sim \frac{\sigma}{\rho a^2}, \qquad (127,2)$$

откуда

$$\tau \sim \sqrt{\frac{\rho a^3}{\sigma}}, \qquad (127,3)$$

что совпадает с (123,36).

В случае весьма вязкой жидкости движение можно считать квазистационарным. Это означает, что член $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ мал по сравнению с другими членами, входящими в (127,1).

Имеем, кроме того,

$$\nu \Delta \mathbf{v} \sim \frac{\nu v}{a^2} \sim \frac{\nu}{a\tau}.$$

Сравнивая это с членом, содержащим градиент давления, находим:

$$\frac{\nu v}{a^2} \sim \frac{\nu}{a\tau} \sim \frac{p_\sigma}{\rho a} \sim \frac{\sigma}{\rho a^2}, \qquad (127,4)$$

откуда

$$\tau \sim \frac{\rho \nu a}{\sigma}, \qquad (127,5)$$

что совпадает с (124,20).

Рассмотрим теперь случай движения массы с достаточно большой скоростью, когда динамический напор p^Γ воздуха существенно превышает капиллярное давление p_σ. Тогда в формулах (127,2) и (127,4) вместо p_σ следует подставить $p^\Gamma \approx \rho^\Gamma (u^\Gamma)^2$.

Это дает в случае маловязкой жидкости

$$\frac{dv}{dt} \sim \frac{a}{\tau^2} \sim \frac{p^\Gamma}{\rho a} \sim \frac{\rho^\Gamma (u^\Gamma)^2}{\rho a}$$

и

$$\tau \sim \frac{a}{u^\Gamma} \sqrt{\frac{\rho}{\rho^\Gamma}}. \qquad (127,6)$$

В случае весьма вязкой жидкости

$$\frac{\nu}{a\tau} \sim \frac{\rho^\Gamma (u^\Gamma)^2}{\rho a},$$

откуда

$$\tau \sim \frac{\nu \rho}{\rho^\Gamma (u^\Gamma)^2}. \qquad (127,7)$$

Формулы (127,6) и (127,7) с точностью до числового коэффициента идентичны с формулами (125,27) и (126,16).

Таким образом, выведенные выше предельные формулы для времени распада и распыла струй имеют весьма общий характер.

Полученные формулы основаны на допущении о наличии бесконечно малых возмущений поверхности жидкости. На практике часто встречаются случаи, когда поверхность струи подвергается воздействию не бесконечно малых, а конечных, иногда значительных возмущений. Эти возмущения приводят к разрушению струи за более короткое время, чем вычисленное нами. При этом время распада будет зависеть от конкретного характера возмущений поверхности.

Последнее обстоятельство в значительной мере обесценивает попытки теоретического рассмотрения распада струй под влиянием возмущений конечной величины. Такого рода попытка была сделана Вебером [14]. Он предполагал, что можно провести аналогию между струей и балкой, изгибаемой силами сопротивления воздуха.

Однако такая аналогия представляется малообоснованной. Вебер произвольно полагает, что распад струи при больших скоростях связан с волнами первого порядка, создающими змеевидный профиль струи. Мы видели выше, что волны первого порядка ничем не выделены среди других волн, а при умеренных скоростях они менее эффективны, чем волны нулевого порядка, симметричные относительно оси струи.

Вебер полагает, что для определения формы струи можно воспользоваться формулами для изгиба балки под влиянием сосредоточенных сил. Последнее, несомненно, недопустимо, поскольку динамический напор воздуха представляет распределенную, а не сосредоточенную нагрузку.

Найденные выше выражения для времени распада и длины сплошной части струи представляют наибольшие возможные значения этих величин. Они относятся к струям, вылетающим из сопла с достаточно хорошо полированными стенками, имеющего плавный, не возмущающий струю контур.

В заключение остановимся кратко на вопросе о влиянии поверхностноактивных веществ на процесс распада струй.

На первый взгляд может показаться, что эффект гашения волн поверхностноактивными веществами может быть использован для увеличения времени распада струи.

В действительности, однако, это не так.

В случае распыла последнее утверждение имеет очевидный характер. Процесс распыла не связан с действием капиллярных сил, и на него не могут влиять эффекты, связанные с изменением поверхностного натяжения.

При движении с малыми скоростями отсутствие влияния поверхностноактивных веществ на распад струй имеет менее очевидный характер. В случае маловязкой жидкости (см. § 69), поверхностноактивные вещества, изменяющие граничные условия на поверхности жидкости, влияют на процесс распада лишь путем непосредственного снижения поверхностного натяжения. В случае весьма вязкой жидкости влияние поверхностноактивных веществ на процесс распада вновь

оказывается слабым потому, что ответственными за распад струи являются длинные волны.

Мы видели, однако, в § 121, что влияние поверхностноактивных веществ на длинные волны является слабым. Гашение волн, вызываемое поверхностноактивными веществами, значительно только для сравнительно коротких волн.

Эти соображения подтверждает непосредственный расчет.

Считая, что поверхностноактивное вещество оказывает максимально возможное гасящее действие, и заменяя второе граничное условие (123,4) на условие

$$v_z = 0,$$

можно получить уравнение для определения α. В предельных случаях большой и малой вязкости, а также больших скоростей движения струи это уравнение совпадает с уравнениями (123,28) и (125,16).

§ 128. Капиллярные волны на поверхности капли

Капли, образующиеся при разбиении струи, совершают капиллярные колебания. При этих колебаниях форма поверхности капли отклоняется от сферической. Если считать, что амплитуда отклонений мала, так что смещение поверхности ζ мало по сравнению с радиусом капли, можно найти период собственных колебаний.

Мы будем предполагать, что вязкость жидкости мала и затуханием собственных колебаний интересоваться не будем. Тогда, полагая жидкость идеальной, а движение — потенциальным, можем считать, что потенциал скоростей удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\psi^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = 0. \quad (128,1)$$

При этом давление в жидкости равно

$$p = -\rho\frac{\partial\varphi}{\partial t}.$$

Граничным условием на поверхности капли служит условие

$$p = p_\sigma \quad \text{при} \quad r = R,$$

или согласно (65,20)

$$\rho\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{2\sigma\zeta}{R^2} + \frac{\sigma}{R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\psi^2}\right]. \quad (128,2)$$

Выражая потенциал скорости φ через смещение по формуле

$$v_r = \frac{\partial\varphi}{\partial r} = \frac{\partial\zeta}{\partial t}$$

и дифференцируя граничное условие (128,2) по времени, находим:

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{2\sigma}{R^2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\sigma}{R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta \partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^3 \zeta}{\partial \psi^2 \partial t} \right]$$

при $r = R$. (128,3)

Решение (128,1) будем искать в виде стоячих волн

$$\varphi = e^{i\omega t} f(r, \theta, \psi),$$

где $f(r, \theta, \psi)$ удовлетворяет, очевидно, уравнению Лапласа

$$\Delta f(r, \theta, \psi) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \psi^2} = 0. \quad (128,4)$$

Как известно, частным решением уравнения (128,4) служит объемная шаровая функция

$$f_{lm} = r^l Y_{lm}(\theta, \psi) = r^l e^{im\psi} P_l^m (\cos \theta), \quad (128,5)$$

где

$$P_l^m (\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m P_l (\cos \theta)}{d (\cos \theta)^m},$$

$P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра l-го порядка.

Число l для различных частных решений может пробегать ряд положительных целых чисел $l = 0, 1, 2, \ldots$, а число m пробегает значения $m = \pm l, \pm (l-1), \pm (l-2), \ldots \pm 1, 0$.

Функция Y_{lm} удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \psi^2} + l(l+1) Y_{lm} = 0. \quad (128,6)$$

Каждому значению чисел l и m отвечает определенное собственное капиллярное колебание капли.

Подставляя (128,5) в граничное условие (128,3) и учитывая (128,6), находим после сокращения Y_{lm}:

$$-R^l \rho \omega^2 = \frac{2\sigma l}{R^2} R^{l-1} - \frac{\sigma}{R^2} R^{l-1} l(l+1),$$

откуда

$$\omega_l = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3} l(l-1)(l+2)}. \quad (128,7)$$

Формула (128,7) была впервые получена Релеем [10].

Мы видим, что частота собственных капиллярных колебаний оказывается зависящей только от числа l. Это означает, что собственные колебания с $(2l+1)$ различными значениями m имеют одну и ту же частоту и, следовательно, являются $(2l+1)$-кратно вырожденными.

Из (128,7) следует далее, что минимально возможной частоте собственных колебаний отвечают значения $l = 2$. Этот результат

является вполне естественным. При $l=0$ мы имели бы сферически-симметричные, не зависящие от углов θ и φ смещения поверхности капли. В силу несжимаемости жидкости такие колебания невозможны.

При $l=1$ происходило бы поступательное движение капли как целого. Такое движение не могло бы иметь колебательного характера при отсутствии внешних сил, действующих на каплю.

При $l=2$

$$\omega_2=\sqrt{\frac{8\sigma}{\rho R^3}}.$$

Частота собственных колебаний довольно быстро убывает с ростом радиуса капли R.

§ 129. Возбуждение волн на плоской поверхности жидкости

Рассматривая выше вопрос о взаимодействии газового потока с жидкостью, мы видели, что воздействие газового потока способствует развитию волн на поверхности жидкости. Здесь мы должны детальнее изучить этот вопрос, так как он представляет интерес с различных точек зрения. В частности, существенно установить, при каких скоростях газового потока он может возбуждать незатухающие волны на поверхности жидкости. Последний вопрос важен для таких проблем, как возбуждение волн ветром, увлечение пленки жидкости в скрубберных установках и т. п.

Рассмотрим плоскую поверхность бесконечно глубокой жидкости, заполняющей полупространство $z<0$. Пусть над поверхностью этой жидкости движется газовый поток, заполняющий все полупространство $z>0$ и имеющий плотность ρ'. Вдали от поверхности жидкости газ движется с постоянной скоростью U_0. Необходимо найти распределение скоростей и давления в газе.

Задача эта в приближении идеальной жидкости была решена Кельвином (Томсоном) [15] и Гельмгольцем [16] в связи с изучением вопроса об образовании волн ветром.

Основной качественный вывод из этих работ заключается в том, что поток газа над жидкостью стремится поддержать всякое имеющееся на поверхности жидкости волновое движение. При достаточно большой скорости движения воздуха амплитуда волн на поверхности раздела оказывается экспоненциально возрастающей во времени и сама поверхность — неустойчивой.

Этот эффект можно иллюстрировать рис. 105, на котором изображены линии тока частиц верхней жидкости. Ясно, что скорости движения частиц будут меньше там, где линии проходят реже, т. е. у подошв волн, и больше у гребней волн. Поэтому, используя уравнение Бернулли, можно считать, что давление газа, действующее на поверхность раздела, будет больше у подошв и меньше у гребней

волн. Иными словами, верхняя жидкость (газ) будет воздействовать на поверхность раздела так, чтобы увеличить амплитуду волн.

Газовый поток, воздействуя на поверхность жидкости, производит над ней некоторую работу. С другой стороны, в вязкой жидкости, совершающей волновое движение, происходит непрерывная диссипация энергии. Если энергия, передаваемая в единицу времени от газа к жидкости W, равна диссипируемой в жидкости мощности $(-\dot{E})$, то на поверхности жидкости возможно существование незатухающих волн. Таким образом, условие возникновения незатухающих волн на поверхности в жидкости можно записать в виде

$$W = -(\dot{E}). \qquad (129,1)$$

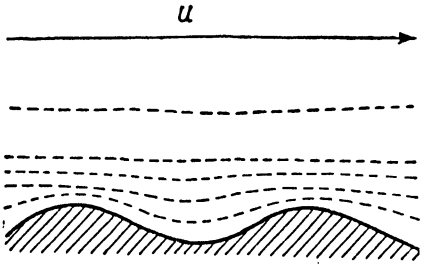


Рис. 105. Возбуждение волн ветром.

Для получения количественных результатов вычисления передаваемой газовым потоком мощности, как показал П. Л. Капица [17], приближение идеальной жидкости оказывается недостаточным.

Основную роль в процессе воздействия газового потока на поверхности жидкости играет явление отрыва газового потока, происходящее на склонах волн. Рассмотрим поток газа, обтекающий одну из волн на поверхности жидкости. Поскольку плотность жидкости весьма велика по сравнению с плотностью газа, течение газа над поверхностью жидкости не будет отличаться от обтекания им твердой поверхности. Тогда волну на поверхности жидкости можно отождествить с шероховатостью, которая обтекается потоком газа.

На передней части волны будет происходить плавное изменение скорости, на тыловой части волны наступает отрыв.

Закон изменения давления до точки отрыва совпадает с законом изменения давления в идеальной жидкости, движущейся около шероховатости.

Давление плавно уменьшается от подошвы волны до ее гребня (поскольку скорость идеальной жидкости увеличивается от подошвы к гребню).

В идеальной жидкости давление на тыловой части волны плавно возрастает. Однако в действительности в некоторой точке на заднем склоне волны происходит отрыв и плавное уменьшение скорости заменяется постоянством средней скорости в области отрыва.

Давление в области отрыва также будет иметь постоянное значение. При таком распределении сил, действующих на поверхность жидкости, никоим образом нельзя считать, что поверхность жидкости имеет правильную синусоидальную форму. Однако при малой амплитуде волн ($a \ll \lambda$) обтекание волны турбулентным потоком воздуха

будет соответствовать обтеканию профиля удобообтекаемой формы. Точка отрыва будет лежать весьма низко по потоку (рис. 106, *а*), т. е. близко к подошве волны. Область отрыва будет захватывать сравнительно небольшую часть волны у ее подошвы. На восходящей части волны распределение скоростей вновь вернется к нормальному распределению в набегающем потоке. Подобный процесс будет повторяться на каждой волне. При достаточно малой амплитуде распределение давлений будет близко к распределению давления в потоке идеальной жидкости почти по всей длине волны. Воздействие ветра на волну в основном сводится к нормальному давлению. Тангенциальная сила, отсутствующая в идеальном потоке и отличная от нуля вследствие отрыва, будет мала при малых размерах области отрыва. При этом форму волны можно приближенно считать синусоидальной.

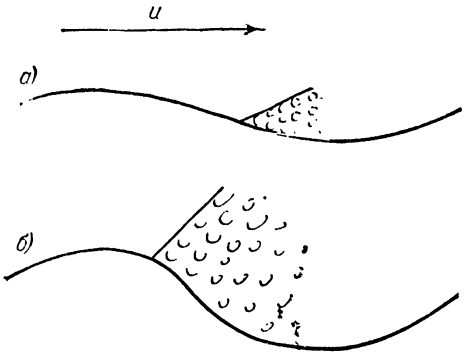


Рис. 106. Возникновение отрыва.
а — малая амплитуда волн, *б* — большая амплитуда.

По мере усиления ветра точка отрыва будет перемещаться вверх по потоку, т. е. приближаться к гребню волны. Распределение давлений будет все более отличаться от синусоидального, отвечающего обтеканию волны идеальной жидкостью, и форма волны будет изменяться.

Волна будет иметь более пологую форму с наветренной и крутую с подветренной стороны (рис. 106, *б*).

Перейдем теперь к количественной оценке сил, действующих на волну.

Сила, действующая на тело необтекаемой формы, может быть представлена в виде

$$F = k_f \frac{\rho' U_{\text{отн}}^2}{2} \Sigma,$$

где $U_{\text{отн}}$ — скорость относительного движения и Σ — площадь поперечного сечения тела. При обтекании волны, обладающей фазовой скоростью c, относительная скорость обтекающего газа равна

$$U_{\text{отн}} = U_1 - c,$$

где U_1 — скорость газа у поверхности жидкости. В первом приближении ее можно считать равной скорости U_0 газового потока как целого и написать:

$$U_{\text{отн}} = U_0 - c.$$

Что же касается площади шероховатости, то можно написать, что Σ порядка ad, где d — ширина волны и a — ее амплитуда (высота).

Тогда сила, действующая на одну шероховатость (волну), может быть написана в виде (по порядку величины)

$$F \sim k_f \frac{\rho' (U_0 - c)^2 a}{2} d. \tag{129,2}$$

На поверхности жидкости длиной L газовый поток обтекает L/λ шероховатостей и полная сила, действующая на жидкость, равна

$$F_{\text{полн}} \sim k_f \frac{\rho' (U_0 - c)^2}{2} \frac{a}{\lambda} S, \tag{129,3}$$

где S — площадь жидкости.

Работа силы F в единицу времени, т. е. передаваемая жидкости мощность, по порядку величины может быть написана в виде

$$W = F_{\text{полн}} v = \frac{k_f \rho' (U_0 - c)^2 a^2 \omega}{2} \frac{}{\lambda} S = k_f \frac{\rho' (U_0 - c)^2 a^2 k^2 c}{4\pi} S,$$

или

$$W = \gamma_f \rho' (U_0 - c)^2 a^2 k^2 c S, \tag{129,4}$$

где γ_f — некоторый неизвестный коэффициент пропорциональности. Формула (129,4) была впервые получена П. Л. Капицей [17].

П. Л. Капица проанализировал картину обтекания и показал, что приближение идеальной жидкости, которое развивал в своих работах Джеффрис [18], не имеет физического смысла.

Подставляя в баланс мощности выражаемое формулой (129,4) значение W и пользуясь для $(-\dot{E})$ формулой (118,10), находим:

$$\gamma_f \rho' (U_0 - c)^2 a^2 k^2 c S = 2\mu a^2 k^3 c^2 S,$$

$$(U_0 - c)^2 = \frac{2\mu}{\gamma_f \rho'} kc = \frac{4\pi}{\gamma_f} \frac{\mu c}{\rho' \lambda}. \tag{129,5}$$

Формула (129,5) показывает, что каждой длине волны отвечает своя скорость газового потока, при которой эта волна может распространяться по поверхности жидкости не затухая.

Рассмотрим случай длинных (гравитационных) волн. Для них имеем $c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}$, так что (129,5) приобретает вид

$$\left(U_0 - \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}\right)^2 \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}} = \frac{\rho}{\rho'} \cdot \nu \frac{2g}{\gamma_f}. \tag{129,6}$$

Из равенства (129,6) ясно, что оно может быть удовлетворено не

при всех значениях U_0, но лишь при скорости, превышающей некоторую минимальную скорость $U_0^{(\min)}$. Последняя может быть найдена из условия

$$\frac{\partial}{\partial c}(U_0 - c)^2 c = 0.$$

Дифференцирование дает:

$$U_0^{(\min)} = 3c^{\min},$$

где

$$c^{\min} = \sqrt[3]{\frac{\varkappa\rho g}{2\rho'\gamma_f}} = \sqrt{\frac{g\lambda_{\min}}{2\pi}}.$$

Здесь через $c^{\min}$ обозначена фазовая скорость распространения волн, возбуждаемых ветром, имеющим скорость $U_0^{\min}$, а $\lambda_{\min}$ — соответствующая длина волны.

Вывод о существовании минимальной скорости ветра, при которой возможно возбуждение незатухающих волн, был получен Джеффрисом. Этот же автор провел экспериментальные измерения минимальной скорости возбуждения.

При скорости ветра $U_0 < U_0^{\min}$ баланс энергии не может быть соблюден ни при каких значениях длины волны.

Сравнение теории с экспериментом затрудняется тем, что входящая во все формулы скорость U_0 представляет скорость воздуха непосредственно у поверхности жидкости. Между тем на опыте измерялась средняя скорость ветра на некоторой высоте, существенно превышающей амплитуду волны.

§ 130. Возбуждение ветровых волн большой амплитуды на поверхности глубокой жидкости и затухание их из-за турбулентного трения

В предыдущем параграфе мы рассмотрели вопрос о критической скорости движения ветра, при которой на поверхности жидкости начинается возбуждение волн.

Сейчас мы рассмотрим предельный режим, когда скорость ветра над поверхностью жидкости достаточно велика.

При увеличении скорости ветра амплитуда волн, возбужденных на поверхности жидкости, и скорость движения жидких частиц непрерывно увеличиваются. В конце концов ламинарное движение жидкости в волне сменяется турбулентным.

Турбулентное движение жидкости со свободной поверхностью лишь в среднем можно считать периодическим.

Свободная поверхность жидкости при турбулентном режиме движения покрыта волнами разнообразной длины и различных амплитуд.

Жидкость в этих волнах в среднем совершает периодическое движение, для частоты которого мы примем выражение

$$\omega = \sqrt{gk}.$$

Причиной, которая вызывает некоторую стабилизацию в движении жидкости со свободной поверхностью, является поле тяжести. Стабилизирующее действие поля тяжести у жидкости со свободной поверхностью до известной степени аналогично стабилизирующему действию поля тяжести при движении устойчиво расслоенной жидкости, которое было исследовано Ричардсоном [20], а позднее — целым рядом других исследователей.

Рассмотрение передачи энергии ветра жидкости и турбулентное движение жидкости со свободной поверхностью представляет огромные трудности. Выше мы, следуя П. Л. Капице, считали, что каждая волна обтекается воздухом независимо от других волн.

Это допущение можно считать оправданным в случае одиночной волны или серии волн, у которых расстояние между соседними гребнями достаточно велико.

В последнем случае возмущение потока при турбулентном срыве с гребня волны успевает затухнуть на участке до следующего гребня.

Если, однако, число волн на рассматриваемой поверхности жидкости велико, происходит, по-видимому, накопление возмущающего действия гребней и картина обтекания водной поверхности, покрытой волнами, приближается к картине обтекания шероховатой поверхности турбулентным потоком.

Амплитуда играет роль высоты шероховатостей, длина волны отвечает расстоянию между ними. При этом, в отличие от шероховатостей на твердой стенке, «шероховатости» на поверхности жидкости движутся со скоростью $c(\lambda)$.

До настоящего времени турбулентное движение жидкости вблизи шероховатой поверхности исследовано весьма не полно. Установлено лишь, что коэффициент сопротивления слабо зависит от отношения $\left(\frac{a}{\lambda}\right)$, но не зависит от числа шероховатостей на единице. Закон сопротивления при движении вдоль шероховатой поверхности, рассмотренный нами в § 30, в случае волн должен быть видоизменен так, чтобы был учтен эффект движения «шероховатостей».

Если бы все «шероховатости» имели одни и те же размеры и длину λ и амплитуду a и двигались со скоростью $c(\lambda)$ относительно воздуха, то силу, действующую на единицу площади, можно было бы написать в виде

$$F = \gamma_f \frac{\rho' (U-c)^2}{2} S,$$

где $\gamma_f \sim 10^{-2}$.

Соответственно работа ветра была бы равна

$$W = \gamma_f \frac{\rho' (U-c)^2}{2} Sv = \frac{k\rho' (U-c)^2 a\omega S}{2}. \qquad (130,1)$$

Фактически, однако, на поверхности имеются волны различных амплитуд и длины, движущиеся с разными скоростями.

При современном состоянии теории турбулентности не представляется возможным получить строгое выражение для силы, действующей на шероховатую поверхность при различных размерах шероховатостей. Поэтому мы вынуждены ограничиться лишь самым грубым схематическим расчетом: будем считать, что работа ветра над волнами с данными a и λ не зависит от работы, совершаемой над другими волнами, и определяется формулой (130,1).

Эта работа диссипируется при движении жидкости в данной волне, не передаваясь другим волнам. Такой расчет, не претендуя на полноту, позволяет, тем не менее, выявить некоторые особенности ветрового волнения.

Стационарному состоянию турбулентного движения жидкости со свободной поверхностью отвечает существование спектра волн на поверхности жидкости.

При этом диссипируемая в жидкости энергия компенсируется энергией, поставляемой жидкости от воздушного потока.

Напишем баланс поставляемой и диссипируемой энергии

$$W = -\dot{E},$$

где W — энергия, передаваемая всей поверхности жидкости в единицу времени, и $\dot{E}$ — полная энергия, диссипируемая в единицу времени во всем объеме жидкости.

Передаваемая энергия дается формулой (130,1). Найдем энергию, диссипируемую при волновом турбулентном движении. Среднюю энергию, диссипируемую в жидкости в единицу времени, можно написать в виде

$$-\dot{E} \sim \rho \int \overline{\nu_{\text{турб}} \left(\frac{\partial v}{\partial l}\right)^2} dV; \qquad (130,2)$$

здесь $\nu_{\text{турб}}$ представляет турбулентную вязкость, $\frac{\partial v}{\partial l}$ — производную от средней скорости в некотором направлении, черта означает усреднение по времени (за один период). При этом мы пренебрегли энергией, диссипируемой вследствие непосредственного проявления молекулярной вязкости, как весьма малой по сравнению с (130,2).

Поскольку все компоненты скорости в волне имеют один порядок величины, вместо $\left(\frac{\partial v}{\partial l}\right)$ мы для конкретности будем писать $\left(\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)$, где z направлено от поверхности вниз.

Тогда

$$\dot{E} \sim -\overline{\rho \int \nu_{\text{тур6}} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)^2 dV}.$$

Турбулентная вязкость $\nu_{\text{тур6}}$ может быть написана в виде

$$\nu_{\text{тур6}} \sim l^2 \left|\frac{\partial v_y}{\partial z}\right|,$$

где l — масштаб турбулентных пульсаций.

Тогда окончательно

$$\dot{E} \sim -\overline{\rho \int l^2 \left(\frac{\partial v_y}{\partial z}\right)^2 \left|\frac{\partial v_y}{\partial z}\right| dV}. \qquad (130,3)$$

Для вычисления диссипируемой мощности необходимо сделать некоторое предположение о величине неизвестного масштаба турбулентных пульсаций l.

Относительно длины пути смешения l при турбулентном волновом движении жидкости нельзя сделать однозначного допущения, основанного на соображениях размерности, как это было сделано при турбулентном движении вблизи твердой стенки.

В рассматриваемом случае по крайней мере три величины, имеющие размерность длины, могут фигурировать в качестве масштаба движения:

1) длина волны λ,

2) расстояние до свободной поверхности $z + a$,

3) амплитуда волны a.

В литературе [21] высказывалось предположение о том, что λ является масштабом движения. Однако против этого предположения можно выдвинуть два возражения: во-первых, λ является фазовой кинематической, а не динамической характеристикой волнового движения; между тем кажется весьма естественным, что масштаб турбулентных пульсаций должен зависеть именно от динамических характеристик процесса; во-вторых, если принять допущение $l \sim \lambda$, то из (130,3) и (130,1) получается выражение для амплитуды волн на поверхности, физически весьма неправдоподобное (см. ниже).

Напротив, принятие второго допущения кажется вполне приемлемым. При ламинарном волновом движении, при малом значении отношения $\frac{a}{\lambda}$ жидкие частицы описывают круговые траектории, радиус которых равен амплитуде a на поверхности и быстро убывает с глубиной.

В случае турбулентного движения средние скорости также должны уменьшаться по мере удаления от свободной поверхности.

Поскольку на крупномасштабное турбулентное движение вязкость не оказывает непосредственного влияния, естественно допустить, что

средняя скорость имеет тот же вид, что и при волновом движении идеальной жидкости,

$$v_y \sim a\omega e^{-kz}\cos(ky - \omega t). \tag{130,4}$$

Последняя формула может характеризовать порядок величины v_z, поскольку она была выведена для волн с малой амплитудой. Жидкие частицы, участвующие в турбулентном движении, лишь в среднем движутся по закону типа (130,4). На это среднее движение накладываются беспорядочные турбулентные пульсации.

При приближении к свободной поверхности жидкости пути, проходимые турбулентными пульсациями, по порядку величины должны совпадать с путями, проходимыми жидкими частицами, совершающими осредненное движение, т. е. $l \sim a$ при $z \to 0$.

Из соображений размерности следует, что l должно линейно зависеть от расстояния до поверхности. Обоим требованиям можно удовлетворить, положив [19]

$$l \sim z + a. \tag{130,5}$$

Формула (130,5) тождественна с формулой для масштаба турбулентных пульсаций у шероховатой поверхности (см. § 30). Различие заключается в том, что «размер шероховатости» a не задан, а определяется возможным масштабом пульсаций на поверхности жидкости.

Длина l представляет расстояние от данной точки в глубине жидкости до свободной поверхности.

Формула (130,5) становится очень наглядной, если перейти к той системе координат, в которой воздух неподвижен, а движется жидкость. Граница раздела будет иметь вид «шероховатой» поверхности с размером шероховатостей порядка амплитуды волн. Турбулентные пульсации, имеющие более высокие частоты, чем осредненное движение, будут обтекать эти шероховатости.

Возрастание масштаба турбулентных пульсаций не противоречит тому, что пульсационные скорости убывают в глубь жидкости. Действительно, имеем:

$$v' \sim l\frac{\partial v}{\partial z} \sim (z + a)\, a\omega k e^{-kz}\cos(ky - \omega t),$$

т. е. v' при $z \gg \lambda$ убывает практически по экспоненциальному закону.

Хотя предположение (130,5) кажется весьма естественным, необходимо подчеркнуть, что все дальнейшие выводы малочувствительны по отношению к этому предположению. Так, если вместо (130,5) принять $l \sim a$, то мы получим точно те же результаты.

С помощью формул (130,5) и (130,4) мы можем без труда вычислить диссипируемую энергию. Подставляя значение l и v_y в (130,3),

получаем, очевидно, для средней энергии, диссипируемой в волне длиною λ:

$$\dot{E} = -\frac{8}{81\pi}\beta\rho a^3\omega^3 S \approx -\frac{\beta}{30}\rho a^3\frac{g^{3/2}}{\lambda^{3/2}}S, \qquad (130,6)$$

где β — неизвестная постоянная и $\lambda = \frac{\lambda}{2\pi}$. При этом мы опустили члены, малые по сравнению с оставленным в отношении $\frac{a}{\lambda}$.

Приравнивая между собой диссипируемую мощность и мощность, поставляемую ветром, находим:

$$a = \left(\frac{\gamma_f\rho'}{\beta\rho g}\right)^{1/2}(U_0 - \sqrt{g\lambda})\lambda^{1/2}. \qquad (130,7)$$

Последняя формула показывает, что баланс мощности может быть выполнен при определенном соотношении между длиной волны и амплитудой. Поставляемая мощность может диссипироваться при различных длинах волн, имеющих соответствующие амплитуды, определяемые формулой (130,7).

Таким образом, мы приходим к естественному выводу, что при данной скорости ветра при турбулентном режиме движения на поверхности жидкости может существовать целый спектр длин волн, в интервале $0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda_{max}$, а не волна вполне определенной длины и амплитуды. Наиболее длинная волна λ_{max} определяется из (130,7):

$$\lambda_{max} = \frac{U_0^2}{g}.$$

На рис. 107 изображена зависимость a от λ, даваемая формулой (130,7). Мы видим, что при определенной длине волны амплитуда имеет максимум.

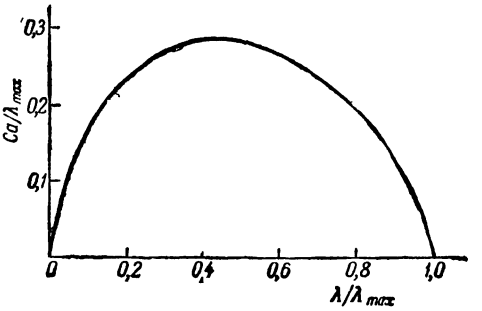


Рис. 107. Зависимость Ca/λ_{max} от λ/λ_{max}; через C обозначено выражение $\left(\frac{\beta\cdot\rho}{\gamma_f\rho'}\right)^{1/2}$.

Максимальная амплитуда a_{max} и отвечающая ей длина волны $\lambda_{a_{max}}$ определяются из (130,7) путем элементарных выкладок:

$$a_{max} \approx \left(\frac{\gamma_f}{\beta}\frac{\rho'}{\rho}\right)^{1/2}\frac{U_0^2}{g}, \qquad (130,8)$$

$$\lambda_{a_{max}} = \frac{1}{4}\frac{U_0^2}{g}. \qquad (130,9)$$

Формулы (130,9) и (130,8) показывают, что длина волны, обладающей наибольшей амплитудой, и сама наибольшая амплитуда растут пропорционально квадрату скорости ветра у поверхности жидкости, так что их отношение

$$\frac{a_{\max}}{\lambda_{a_{\max}}} \approx \left(\frac{\gamma_f \rho'}{\rho \rho}\right)^{1/2} \tag{130,10}$$

не зависит от скорости ветра.

Скорость распространения волн, обладающих максимальной амплитудой, равна, очевидно,

$$c_{a_{\max}} = \frac{1}{2} U_0. \tag{130,11}$$

Наряду с рассмотренной задачей об установившемся режиме волнения представляет интерес неустановившийся режим — затухание волн в отсутствие поддерживающего их ветра.

Для нахождения закона затухания вновь напишем баланс энергии. Среднюю энергию волн можно записать в виде

$$E = \frac{\rho c^2 k a^2 S}{4}.$$

Поэтому

$$\frac{1}{S}\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{\rho c^2 k a^2}{4} = -\beta \rho a^3 \frac{g^{3/2}}{\lambda^{4/2}}. \tag{130,12}$$

Если считать, что длина затухающей волны не изменяется (что справедливо при малом затухании), то из (130,12) находим:

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt} = -\beta g^{1/2}\frac{1}{\lambda^{4/2}},$$

откуда

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + \frac{\beta g^{1/2} t}{\lambda^{4/2}}, \tag{130,13}$$

где a_0 — амплитуда в начальный момент времени.

Применяя последнюю формулу к волне с максимальной амплитудой, имеем:

$$a_{\max}(x) = \frac{a_{\max}(0)}{1 + \frac{\beta a_{\max}(0)\, x}{\lambda^2_{a_{\max}}}}, \tag{130,14}$$

где $x = ct = \sqrt{g\lambda_{\max}}\, t$ — пройденный путь, $a_{\max}(0)$ и $a_{\max}(x)$ — начальная амплитуда и амплитуда по прошествии волной пути x.

В последнюю формулу входит единственная неизвестная постоянная β.

Используя (130,10), получаем закон затухания волн с наибольшей амплитудой в несколько ином виде:

$$a_{\max}(x) = \frac{a_{\max}(0)}{1 + 3 \cdot 10^{-3}\beta^{1/2} \frac{x}{\lambda_{a_{\max}}}}. \qquad (130,15)$$

Проделанный схематический расчет приводит к спектру волн, качественно согласующемуся с опытными данными, как это было показано в работе С. А. Китайгородского [26], основанной на весьма общих соображениях размерности.

Сравнение теории с экспериментом может иметь лишь условное значение. Это связано как со схематичностью теории, так и с характером опытных данных, относящихся обычно к неустановившимся режимам.

Особенностью теоретических формул является то, что в них или вовсе нет каких-либо произвольных постоянных (см. (130,9)), или содержится одна неизвестная постоянная, значение которой должно находиться из опытных данных (формулы (130,8), (130,10) и (130,12)).

В литературе имеются несколько противоречивые экспериментальные данные: разброс опытных данных сравнительно велик.

Тем не менее, наличие при данной скорости ветра на поверхности жидкости спектра волн с различными амплитудами, по-видимому, не вызывает сомнений.

Зависимость наибольшей амплитуды волн от скорости ветра над поверхностью воды дается по данным Россби и Монтгомери [22] эмпирической формулой

$$a_{\max} = \frac{0{,}3U^2}{g},$$

данные Свердрупа и Мунка [23] несколько лучше укладываются в формулу

$$a_{\max} = \frac{0{,}2U^2}{g}.$$

Однако следует признать, что разброс опытных точек очень велик.

Переходя к сравнению с опытом формулы (130,11), не содержащей никаких произвольных постоянных, следует указать на эмпирические формулы Корниша [24]

$$c_{a_{\max}} = 0{,}8U$$

и Шотта [25]

$$c_{a_{\max}} = 0{,}76U.$$

Согласие теоретической формулы (130,11) с указанными эмпирическими соотношениями следует признать полным.

Свердруп и Мунк наблюдали волны, скорость которых превышала скорость ветра. Можно предположить, что эти волны не являлись стационарными волнами с максимальной амплитудой. Наличие волн, двигающихся со скоростью, превышающей скорость ветра, фактически возможно, поскольку они могли образоваться в области, где скорость ветра больше, чем в точке наблюдения. Однако такие волны должны непременно затухать. Мы также можем оценить скорость затухания волн, подставив в (130,14) значение γ_t, полученное из независимых измерений.

При $\beta \sim 1$, используя (130,15), имеем:

$$a_{\max}(x) = \frac{a(0)}{1 + 10^{-3} 3 \cdot \frac{x}{\lambda}}. \qquad (130,16)$$

Сравним формулу (130,16) с приведенным у Свердрупа и Мунка [23] правилом: «амплитуда волны уменьшается на $^1/_3$ при прохождении ею пути $x = 6000\lambda$».

Полагая $a_{\max}(x) = \frac{2}{3} a(0)$ из (130,16), находим $x \sim 10^3 \lambda$. Нужно иметь в виду, что, помимо турбулентной вязкости, в жидкости имеются при волновом движении потери энергии из-за турбулентной вязкости воздуха. В отсутствие ветра волны возбуждают движение воздуха, в котором происходит заметная диссипация энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, 1948; Н. Е. Кочин, И. А. Кибель и Н. В. Розе, Теоретическая гидромеханика, т. I, Гостехиздат, 1948.
2. Matthiessen, Wied. Ann. 38, 118 (1889).
3. Rayleigh, Phil. Mag. 30, 385 (1890); R. Brown, Proc. Roy. Soc. (A) 48, 312 (1936); L. Tyler, Phil. Mag. (7) 31, 202 (1941).
4. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944; М. М. Кусаков, Acta physicochimica URSS 19, 286 (1944).
5. В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1941; В. В. Шулейкин, Очерки по физике моря, Изд. АН СССР 1949.
6. Aitken, Proc. Roy. Soc., Edin. (V) 12, 56 (1883).
7. Р. Н. Иванов, Изв. АН СССР, серия геофиз., № 3 (1937).
8. W. Koppen, Ann. Hydrograph. u. Mar. Met., April 1893.
9. В. Г. Левич, ЖЭТФ 10, 1296 (1940); ЖЭТФ 11, 340 (1941); В. Г. Левич, К теории поверхностных явлений, Изд. Сов. наука, 1941.
10. Д. Релей, Теория звука, т. II, Гостехиздат, 1944.
11. Н. Бор, Trans. Roy. Soc. 209 A, 281 (1909).
12. H. Timotika, Proc. Roy. Soc. 150, 322 (1935); 153, 302 (1936).
13. Г. Ватсон, Теория бесселевых функций, Гостехиздат 1954.
14. К. Вебер, Сб. Двигатели внутреннего сгорания, т. I, ОНТИ, 1936.
15. Lord Kelvin, Phyl. Mag. 4 ser. 42, 368 (1871).

16. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1909.
17. П. Л. Капица, ДАН СССР **64**, 513 (1949).
18. H. Jeffrejs, Proc. Roy. Soc. **107**, 197 (1925).
19. В. Г. Левич, ДАН СССР **101**, 615 (1955); вычислительная погрешность выправлена в работе И. С. Бровикова, Труды Госуд. океанографич. института, вып. 38 (1957).
20. Richardson, Proc. Roy. Soc. A **97**, 354 (1920).
21. Ю. Крылов, Труды Госуд. океанографического ин-та, вып. 26, 1954.
22. C. G. Rossby, R. B. Montgomery, Papers in Phys. Oceanogr. a. Meteorol. 3, № 3, 1935.
23. Свердруп и Мунк, Сб. Основы предсказания ветровых волн, зыби и прибоя, ИЛ, 1951.
24. V. Cornish, Ocean Waves and Kindred Geophysical Phenomena, Cambridge, 1934.
25. G. Shott, Patermans Mitteil Ergänzungsheft **109**, 82 (1933).
26. С. А. Китайгородский, Изв. АН СССР (сер. геофизич.) № 4 (1959).

ГЛАВА XII

ДВИЖЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЖИДКОСТИ

§ 131. Течение тонких пленок жидкости

Специальным случаем течения, в котором существенную роль играют поверхностное натяжение и вязкость жидкости, является течение тонких пленок жидкости.

Изучение режима течения тонкой пленки жидкости представляет особый интерес в связи с проблемой растворения газов в жидкости и рядом других вопросов, имеющих большое техническое значение.

Экспериментальное изучение течения проводилось главным образом при стекании жидкости по наклонной или вертикальной стенке под действием силы тяжести. Экспериментально установлено [1] три различных режима течения:

1) при числах Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{\bar{v}h}{\nu}$ (где $\bar{v}$ — средняя скорость по сечению пленки и h — ее толщина), не превышающих 20—30, имеет место обычный режим вязкого течения жидкости с постоянной толщиной пленки;

2) при $\mathrm{Re} > 30$—50 возникает так называемый волновой режим течения, при котором в пленке наряду с поступательным движением возникает волновое движение;

3) при $\mathrm{Re} \approx 1500$ ламинарный режим течения пленки заменяется турбулентным.

Кроме того, при весьма малых толщинах пленки наблюдается распад ее на отдельные капли из-за капиллярных сил. Распад этот зависит от условий смачивания.

Рассмотрим, прежде всего, ламинарное движение пленки.

Уравнения движения жидкости в тонкой пленке допускают существенные упрощения. Поскольку толщина пленки мала, все производные от скорости, берущиеся поперек пленки, велики по сравнению с производными вдоль пленки. Иными словами, быстрота изменения скорости поперек пленки велика по сравнению с быстротой изменения вдоль пленки. Если движение жидкости в пленке имеет квазиодномерный характер, то, направив ось x по направлению

движения, а ось y перпендикулярно к поверхности пленки, можно написать уравнения Навье — Стокса в виде уравнений пограничного слоя (3,8)

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+f, \qquad (131,1)$$

где f — объемная сила, отнесенная к единице плотности и направленная вдоль оси x.

Второе уравнение пограничного слоя (3,9) имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial y}=0, \qquad (131,2)$$

уравнение непрерывности

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}=0. \qquad (131,3)$$

На свободной поверхности жидкости при $y=h(x)$ должны выполняться обычные условия:

$$\left.\begin{aligned} p&=p_\sigma, \qquad (131,4)\\ \mu\frac{\partial v_x}{\partial y}&=0, \qquad (131,5)\end{aligned}\right\} \quad y=h(x).$$

На поверхности твердого тела имеем:

$$v_x=v_y=0. \qquad (131,6)$$

Второе уравнение пограничного слоя, означающее постоянство давления в тонкой пленке и граничное условие (131,4), устанавливающее равенство давления в жидкости и капиллярного давления, могут быть использованы для исключения давления из уравнения (131,2).

Вводя в уравнение (131,1) вместо p его значение на границе, имеем:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p_\sigma}{\partial x}+\nu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+f. \qquad (131,7)$$

Ввиду малого значения толщины пленки кривизна ее поверхности не может быть велика, так что для p_σ можно пользоваться приближенным выражением (65,13). Тогда

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=\frac{\sigma}{\rho}\frac{d^3h}{dx^3}+\nu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+f, \qquad (131,8)$$

где h — координата поверхности, связанная с v_x и x_y соотношением

$$v_y=\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{\partial h}{\partial x}\frac{dx}{dt}=\frac{\partial h}{\partial t}+v_x\frac{\partial h}{\partial x}\approx\frac{\partial h}{\partial t}, \qquad (131,9)$$

поскольку член $v_x\dfrac{\partial h}{\partial x}$ мал в тонкой пленке.

Компонент скорости v_y может быть исключен при помощи уравнения непрерывности, которое имеет вид

$$v_y = -\int \frac{\partial v_x}{\partial x}\, dy. \tag{131,10}$$

Поэтому окончательно для v_x имеем уравнение

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} - \left(\int \frac{\partial v_x}{\partial x}\, dy\right)\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\sigma}{\rho}\frac{d^3 h}{dx^3} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + f. \tag{131,11}$$

Координата поверхности h связана с v_x соотношением

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\int v_x\, dy\right). \tag{131,12}$$

Выражения (131,11) и (131,12) представляют общие уравнения движения жидкости в тонкой пленке.

Граничными условиями служат условия (131,5) и (131,6). Уравнения (131,11) и (131,12) в простейшем случае медленного стационарного движения под действием силы тяжести приобретают элементарно простой вид, так как поверхность жидкости остается строго параллельной поверхности пластинки, по которой движется пленка. При этом толщина пленки постоянна $h = \text{const}$ и капиллярные силы на поверхности отсутствуют.

Уравнение медленного стационарного движения пленки в поле тяжести имеет вид

$$\nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g = 0. \tag{131,13}$$

Интегрирование при граничных условиях (131,5) и (131,6) дает:

$$v_x = \frac{g}{\nu} y\left(h - \frac{y}{2}\right).$$

Выражая постоянную $\frac{g}{\nu}$ через среднюю скорость в сечении, определяемую как

$$\bar{v} = \frac{1}{h}\int_0^h v_x\, dy = \frac{gh^2}{3\nu}, \tag{131,14}$$

имеем:

$$v_x = 3\bar{v}\cdot\frac{y}{h}\left(1 - \frac{y}{2h}\right). \tag{131,15}$$

Рассмотрим теперь случай, когда на поверхность пленки действует постоянное касательное напряжение F, а объемная сила отсутствует. Тогда граничное условие (131,5) заменяется условием

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{F}{\mu}, \tag{131,16}$$

а уравнение движения имеет вид

$$\nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0. \qquad (131,17)$$

Решением (131,17), удовлетворяющим (131,6) и (131,15), служит:

$$v_x = \frac{F}{\mu} \frac{y}{h}. \qquad (131,18)$$

§ 132. Метод «сдувания» тонких пленок жидкости

Одним из важных случаев течения весьма тонкой пленки жидкости является течение ее под воздействием воздушного потока, движущегося над ее поверхностью [2]. Течение таких пленок было использовано для определения гидродинамических характеристик жидкости [3]. Этот метод был предложен Б. В. Дерягиным и разработан в многочисленных работах Б. В. Дерягина и сотр.

Как будет видно ниже, этот метод, названный «методом сдувания», позволяет получить полную характеристику гидродинамических свойств жидкостей, обладающих как нормальной, так и аномальной (неньютоновской) вязкостью при проведении одного опыта. Рассмотрим движение жидкой пленки, увлекаемой воздухом, который

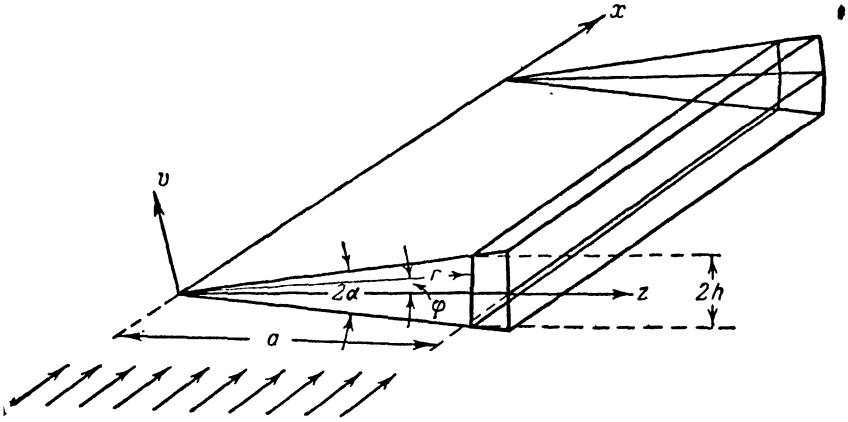


Рис. 108. Клиновидная щель.

продувается через клиновидную щель, образованную двумя плоскостями, расположенными под углом 2α (рис. 108) и имеющими радиус R. Жидкость нанесена на горизонтальную плоскость.

Предположим, что движение воздуха происходит с такими скоростями, что соответствующее число Рейнольдса достаточно мало для сохранения строго ламинарного режима течения. Поскольку

толщина слоя жидкости на стенке весьма мала, ею при рассмотрении движения воздуха можно пренебречь. Тогда воздух представляет вязкую жидкость, протекающую через капилляр, имеющий вид сектора с радиусом R и углом раствора 2α. Если известно распределение скоростей воздуха, протекающего через щель, легко найти вязкое напряжение, действующее на поверхность жидкой пленки. Это напряжение будет, очевидно, различным на разных расстояниях от вершины щели. Поэтому на разных участках пленки течение ее будет происходить под действием разных напряжений. Это, как будет показано ниже, позволяет получить полную характеристику гидродинамических свойств пленки.

Движение воздуха в щели происходит в одном измерении, вдоль оси x, со скоростью u.

Уравнение Навье — Стокса в цилиндрических координатах имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}\right)=\frac{1}{\nu}\frac{\partial p}{\partial x}. \tag{132,1}$$

При этом градиент давления является постоянным по всей щели: $\frac{\partial p}{\partial x}=\text{const}$.

Для упрощения вида граничных условий удобно ввести новую неизвестную функцию

$$f=u+\left(\frac{\cos 2\varphi}{\cos 2\alpha}-1\right)\frac{r^2}{\nu}\frac{\partial p}{\partial x}. \tag{132,2}$$

Функция f удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}=0 \tag{132,3}$$

и граничным условиям

$$f=0 \qquad \text{при } r=0, \tag{132,4}$$

$$f=0 \qquad \text{при } \varphi=\pm\alpha \quad (0\leqslant r\leqslant R), \tag{132,5}$$

$$f=-R^2\left(\frac{\cos 2\varphi}{\cos 2\alpha}-1\right)\frac{1}{\nu}\frac{\partial p}{\partial x} \text{ при } r=R\,(-\alpha\leqslant\varphi\leqslant\alpha), \tag{132,6}$$

т. е. скорость воздуха на периметре щели обращается в нуль.

Функция f, удовлетворяющая уравнению (132,3) и граничным условиям (132,4) — (132,6), может быть найдена из общего решения уравнения (132,3)

$$f=\sum\left(A_k\cos k\varphi+B_k\sin k\varphi\right)\left(C_k r^k+D_k r^{-k}\right)$$

при соответствующем подборе k и постоянных A_k, B_k, C_k и D_k. Эта функция имеет вид

$$f=\frac{R^2}{\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\left(\frac{1}{(2n+1)\pi-4\alpha}+\frac{1}{(2n+1)\pi+4\alpha}-\right.$$
$$\left.-\frac{2}{(2n+1)\pi}\cos\left[(2n+1)\frac{\pi\varphi}{2\alpha}\right]\right)\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{(2n+1)\pi}{2\alpha}}. \quad (132,7)$$

Подставляя значение f в выражение (132,2), можно найти распределение скоростей воздуха в клиновидной щели.

Напряжение трения, действующее на пленку жидкости, имеет вид:

$$F=\mu\frac{1}{r}\left(\frac{\partial u}{\partial\varphi}\right)=$$
$$=\frac{r}{2}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}\operatorname{tg}2\alpha+\frac{R}{2}\frac{\partial p}{\partial x}\frac{4}{\alpha}+\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{1}{\left[(2n+1)\frac{\pi}{2\alpha}\right]^2-4}\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{(2n+1)\pi}{2\alpha}-1}. \quad (132,8)$$

Напряжение трения обращается в нуль при $r=0$ и при $r=R$.

При малых углах раствора сумма ряда мала по сравнению с первым членом, так что

$$F\approx\frac{r}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)\operatorname{tg}2\alpha. \quad (132,9)$$

Под действием напряжения F пленка, имеющая толщину h, приходит в движение со скоростью v, определяемой соотношением

$$\mu_{\text{жидк}}\frac{v}{h}=F. \quad (132,10)$$

На опыте толщина h и скорость v измеряются интерферометрически. Первая — непосредственно, а вторая по скорости перемещения интерференционных полос в процессе сдувания.

Таким образом, при помощи уравнения (132,10) в одном измерении можно определить вязкость жидкости как функцию действующего на нее напряжения трения. Для нормальных жидкостей эта функция имеет вид прямой, проходящей через начало координат. Вместе с тем, метод сдувания позволяет найти толщину слоя жидкости, обладающего подвижностью. Иными словами, интерферометрические измерения позволяют определить то расстояние до поверхности твердой стенки, на котором частицы жидкости могут перемещаться относительно стенки.

Измерения показали, что это расстояние не превышает $5\cdot10^{-7}$ *см*. Это значение следует считать наиболее точным для минимальных

расстояний до твердой поверхности, на которых жидкость сохраняет подвижность.

Метод сдувания и различные его модификации нашли широкое применение в исследовании различных гидродинамических свойств жидкости [4].

§ 133. Толщина пленки, остающейся на поверхности тела, извлекаемого из неподвижной жидкости

Как типичный пример стационарного движения жидкой пленки, в котором играют важную роль капиллярные силы, рассмотрим задачу об извлечении тела из покоящейся жидкости [5]. На поверхности тела, извлекаемого из слоя жидкости, смачивающей тело, остается тонкая пленка жидкости. Толщина пленки представляет интерес для многих практических целей, например для нанесения слоя растворенного вещества на поверхность тела, извлекаемого из раствора. Тело извлекается с постоянной скоростью из раствора, содержащего растворенное вещество, причем на поверхности его остается слой раствора постоянной толщины. По испарении растворителя на поверхности тела получается тонкий слой осажденного вещества. Зависимость толщины слоя раствора от скорости извлечения и физико-химических свойств раствора представляет очевидный интерес.

Другим важным в практическом отношении случаем образования тонких пленок при стекании жидкости с поверхности твердого тела является миграция нефти в пластах. При миграции нефти в пластах в присутствии воды и газа часть нефти задерживается на стенках пор в пласте. Представляет интерес установление тех факторов, которые определяют толщину пленки нефти, задерживающейся на поверхности пор нефтеносных пластов.

Толщина пленки жидкости, остающейся на поверхности твердого тела, имеет важное значение для точных химических манипуляций с растворами. На стенках сосудов при их опорожнении остаются слои жидкости, и это служит источником ошибок в измерении объемов жидкости. Наличие жидкости на стенках должно учитываться при количественном химическом анализе растворов и т. п., а также при пользовании капиллярными вискозиметрами различных конструкций для абсолютных измерений вязкости, в которых необходимо производить измерение объемов жидкости; здесь «ошибка опоражнивания» — одна из основных погрешностей метода.

Вместе с тем, исследование толщины пленки может служить методом измерения вязкости жидкости.

Ввиду большого практического значения вопроса об извлечении ему была посвящена обширная литература. В официальном обзоре главного исследовательского бюро «Дженерал электрик компани» [6]

была дана сводка экспериментальных работ в этой области. Позднее были опубликованы экспериментальные и теоретические работы по определению толщины слоя жидкости [7]. В теоретических работах Джеффри [8] толщина слоя жидкости определялась без какого-либо учета капиллярных сил, из баланса силы тяжести и вязких напряжений, развивающихся в пленке.

Ниже будет показано, что в наиболее важном практическом случае медленного извлечения тела из жидкости капиллярные силы играют основную роль и пренебрежение ими приводит к совершенно неверным результатам. Точно так же ошибочны вычисления Коугера и Уорда, приведенные в упомянутом обзоре исследовательского бюро «Дженерал электрик компани», так как при рассмотрении течения пленки эти авторы не только пренебрегали капиллярными силами, но и использовали неправильные граничные условия.

Мы рассмотрим вопрос о толщине слоя жидкости, остающегося на поверхности извлекаемого тела, при некоторых упрощающих предположениях. Мы будем считать, что кривизна тела весьма мала по сравнению с толщиной пленки, остающейся на поверхности. Это предположение позволяет считать тело бесконечной плоскостью, а пленку — тонким плоскопараллельным слоем жидкости. Предположим также, что сосуд, в котором находится жидкость, достаточно велик, чтобы можно было пренебречь влиянием стенок на мениск жидкости возле извлекаемой пластинки. Ограничимся рассмотрением случая извлечения пластинки с постоянной и малой скоростью v_0. Понятие малой скорости будет в дальнейшем уточнено.

Допустим, что бесконечная пластинка извлекается из жидкости вертикально вверх [9]. Вдали от пластинки жидкость находится в состоянии покоя, причем ее поверхность горизонтальна. Примем горизонтальную поверхность жидкости за плоскость $y=0$ и направим ось y перпендикулярно к пластинке, а ось x — вверх, вдоль направления движения пластинки.

Вблизи пластинки жидкость, смачивающая поверхность твердого тела, образует мениск. Форма мениска возле движущейся пластинки существенно отличается от формы мениска возле покоящейся пластинки, рассмотренной в § 65.

Вблизи движущейся пластинки происходит увлечение жидкости, которая приходит в движение вслед за пластинкой. Это движение вызывается следующими причинами: 1) передачей в вязкую жидкость некоторого количества движения от пластинки (жидкие частицы, находящиеся непосредственно на поверхности пластинки, полностью ею увлекаются); 2) действием силы тяжести, заставляющим жидкость стекать вниз по пластинке. Кроме того, на поверхность жидкости действуют силы капиллярного давления, образующие мениск жидкости возле пластинки.

Очевидно, толщина слоя жидкости, остающегося на пластинке h, должна зависеть от скорости извлечения v_0, вязкости жидкости μ,

произведения ρg и поверхностного натяжения σ. Она является, очевидно, переменной по высоте на пластинке, так что

$$h = h(x).$$

На достаточно большой высоте над поверхностью жидкости толщина увлекаемой пленки весьма мала и жидкость совершает почти плоское движение. Напротив, достаточно далеко от пластинки форма мениска практически не будет искажаться движением пластинки.

Таким образом, поверхность жидкости можно разделить на область жидкости, непосредственно увлекаемой движением пластинки, и область статического мениска. В первой области жидкость движется почти параллельно поверхности пластинки, во второй она почти неподвижна. Количественный расчет, проведенный ниже, позволит уточнить размеры обеих областей. Решение уравнений гидродинамики следует провести отдельно для каждой из областей, а затем потребовать плавного смыкания обоих полученных решений. Начнем рассмотрение с области статического мениска. Уравнение для формы поверхности жидкости в условиях статического мениска было получено в § 65. В случае пластинки оно имеет вид

$$\frac{\frac{d^2h}{dx^2}}{\left[1+\left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{\rho g x}{\sigma}. \tag{133,1}$$

Интеграл уравнения (133,1), удовлетворяющий условию, что жидкость вдали от пластинки имеет горизонтальную поверхность, имеет вид

$$\frac{\frac{dh}{dx}}{\left[1+\left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{\rho g x^2}{2\sigma} - 1. \tag{133,2}$$

В случае движущейся пластинки уравнение (133,2) справедливо только вдали от пластинки, когда толщина слоя жидкости велика, а высота x мала.

При больших x и малых h пренебрегать увлечением жидкости нельзя. Переходу от области статического мениска к области увлечения жидкости отвечают в уравнении (133,2) малые значения толщины пленки. При этом пленка жидкости становится почти вертикальной, параллельной плоскости $y = 0$. Вертикальному расположению пленки отвечает значение $\frac{dh}{dx} = 0$. Поэтому переход к первой области происходит при $\frac{dh}{dx} \to 0$. Уравнение (133,2) показывает, что $\frac{dh}{dx} \to 0$ при $x \to \sqrt{2}\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2}$. При этом из уравнения (133,1) вытекает, что

$$\frac{d^2h}{dx^2} \to \sqrt{2}\left(\frac{\rho g}{\sigma}\right)^{1/2}.$$

Таким образом, решение уравнения статического мениска должно переходить в решение в области увлечения при одновременном выполнении условий

$$h \to 0, \tag{133,3}$$

$$\frac{dh}{dx} \to 0, \tag{133,4}$$

$$x \to \sqrt{2}\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2}, \tag{133,5}$$

$$\frac{d^2h}{dx^2} \to \sqrt{2}\left(\frac{\rho g}{\sigma}\right)^{1/2}. \tag{133,6}$$

Выражения (133,3) — (133,6) представляют условия, которым должна удовлетворять функция $h(x)$ на границе области статического мениска. Для получения функции $h(x)$ во всей области необходимо найти решение в области увлечения, которое допускает смыкание с решением уравнения статического мениска на границе обеих областей. Выражения (133,3) — (133,6) представляют условия смыкания решения во второй области с решением в первой области.

Перейдем теперь к рассмотрению жидкой пленки на пластинке в области увлечения.

Здесь движение жидкости можно считать почти вертикальным, параллельным поверхности пластинки. Вертикальный компонент скорости v_x, параллельный пластинке в области увлечения, весьма велик по сравнению с горизонтальным компонентом v_y. Движение такого типа было рассмотрено нами в § 131.

При медленном стационарном движении в уравнении (131,11) можно опустить квадратичные члены и, учитывая, что объемная сила, отнесенная к единице плотности, равна g, переписать его в виде

$$\frac{\sigma}{\rho}\frac{d^3h}{dx^3} + \nu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g = 0. \tag{133,7}$$

Граничными условиями здесь служит:

$$v_x = v_0 \quad \text{при} \quad y = 0. \tag{133,8}$$

Условие (133,8) выражает увлечение пленки поднимающейся пластинкой

$$\mu\frac{\partial v_x}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = h(x). \tag{133,9}$$

Интегрируя уравнение (133,7) по y с учетом условий (133,8) и (133,9), находим распределение скорости поперек пленки

$$v_x = v_0 - \left(\frac{\rho g}{\mu} + \frac{\sigma}{\mu}\cdot\frac{d^3h}{dx^3}\right)\left(\frac{y^2}{2} - hy\right). \tag{133,10}$$

Введем так называемый расход жидкости Q, представляющий ее поток в пленке,

$$Q = \int_0^{h(x)} v_x \, dy = \text{const}. \tag{133,11}$$

Подставляя в (133,11) значение v_x из (133,10), получаем:

$$Q = v_0 h + \left(\rho g + \sigma \frac{d^3h}{dx^3}\right) \frac{h^3}{3\mu}. \tag{133,12}$$

Уравнение (133,12) представляет выражение для определения толщины пленки $h(x)$ через заданные величины v_0, ρ, g, σ и μ. Это — дифференциальное уравнение третьего порядка. При интегрировании его в выражении для h появятся три произвольные постоянные. Кроме того, в уравнение (133,12) входит еще одна неизвестная постоянная — расход жидкости Q. Таким образом, для определения всех постоянных требуется четыре условия.

Ими являются граничные условия, которым должно удовлетворять решение уравнения (133,12).

Прежде чем перейти к формулировке этих условий, перепишем уравнение (133,12) в безразмерном виде.

Введем новую безразмерную координату λ, определяемую уравнением

$$\lambda = \left(\frac{3\mu}{\sigma}\right)^{1/3} \frac{v_0^{4/3}}{Q} x, \tag{133,13}$$

и безразмерную толщину пленки жидкости

$$L = \frac{v_0 h(\lambda)}{Q}. \tag{133,14}$$

Вводя в уравнение (133,12) величины λ и L, перепишем его в виде

$$\frac{d^3L}{d\lambda^3} - \frac{1-L}{L^3} + \frac{\rho g Q^2}{3\mu v_0^3} = 0. \tag{133,15}$$

Напишем теперь граничные условия, которым должно удовлетворять решение (133,15).

На большой высоте над поверхностью жидкости пленка должна иметь постоянную предельную толщину и поверхность ее должна быть плоскопараллельна поверхности пластинки. Предельная толщина h_0 равна

$$h_0 = \frac{Q}{v_0}.$$

Предельное значение толщины пленки достигается при очень большом значении x. С достаточной степенью точности можно считать, что

$$h \to h_0 \quad \text{при} \quad x \to \infty,$$

или

$$L \to 1 \quad \text{при} \quad \lambda \to \infty. \tag{133,16}$$

Условие того, что поверхность жидкости вертикальна, можно записать в виде

$$\frac{dL}{d\lambda} \to 0 \quad \text{при} \quad \lambda \to \infty. \tag{133,17}$$

Поскольку поверхность должна быть плоской, ее кривизна равна нулю. Это дает:

$$\frac{d^2L}{d\lambda^2} \to 0 \quad \text{при} \quad \lambda \to \infty. \tag{133,18}$$

Четвертое граничное условие получается из условия смыкания решения уравнения (133,15) с решением уравнения статического мениска (133,1). Для нахождения условия смыкания, прежде всего, упростим (133,15). Предположим, что последний его член мал и его можно опустить. Это предположение будет оправдано, если поток Q пропорционален скорости пластинки v_0 в степени $n > \frac{2}{3}$ и скорость v_0 достаточно мала.

Ниже расчет показывает, что $Q \approx v_0^{5/3}$, так что последний член фактически пропорционален $v_0^{1/3}$. При достаточно малом v_0 он мал по сравнению с единицей. Другие члены уравнения (133,15) безразмерны и имеют порядок единицы. Можно написать поэтому

$$\frac{d^3L}{d\lambda^3} - \frac{1-L}{L^3} = 0. \tag{133,19}$$

В уравнение (133,19) не входит никаких размерных величин, что значительно упрощает его численное решение, а также позволяет сделать существенно важный вывод по поводу искомого граничного условия. Смыкание решений уравнений (133,1) и (133,19) должно происходить в области толщин пленки, весьма больших по сравнению с предельной h_0 (безразмерной толщиной $L = 1$), но, вместе с тем, малых по сравнению с толщиной пленки в области статического мениска. Как видно из уравнения (133,5), области малых толщин статического мениска отвечают определенное значение x и постоянное значение малой кривизны поверхности $\left(\text{напоминаем, что при малой кривизне последняя равна } \frac{d^2h}{dx^2}\right)$. Поэтому условием смыкания является требование постоянства кривизны поверхности жидкости в области смыкания. Точнее, требуется, чтобы кривизна поверхности, найденная из статического решения при $h \to 0$, была равна кривизне увлекаемой пленки при большой ее толщине $h \to \infty$. В безразмерном виде условие смыкания имеет вид

$$\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{ст}}_{L \to 0} = \left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{увл}}_{L \to \infty}, \tag{133,20}$$

где $\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{ст}}_{L\to 0}$ — кривизна статического мениска, выраженная в безразмерных величинах при малых толщинах пленки, и $\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{увл}}_{L\to\infty}$ — то же для увлекаемой пленки, но в области больших толщин последней. Поскольку в уравнение (133,19) не входит никаких размерных величин,

$$\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{увл}}_{L\to\infty} = \alpha, \tag{133,21}$$

где α — некоторая неизвестная постоянная. Ее значение может быть найдено при помощи численного решения уравнения (133,19). То обстоятельство, что уравнение (133,12) можно преобразовать в уравнение (133,19), не содержащее размерных величин, существенно упрощает условие смыкания, позволяя ввести в него $\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{увл}}_{L\to\infty}$ при помощи простого соотношения (133,21).

Значение $\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{ст}}_{L\to 0}$ может быть легко вычислено из условия (133,6) и определения величин L и λ согласно уравнениям (133,13) и (133,14). Простое вычисление дает:

$$\left(\frac{d^2L}{d\lambda^2}\right)^{\text{ст}}_{L\to 0} \to \sqrt{2}\left(\frac{\rho g}{\sigma}\right)^{1/2}\frac{Q}{v_0^{5/3}}\left(\frac{\sigma}{3\mu}\right)^{2/3}. \tag{133,22}$$

Граничное условие (133,20) после подстановки в него значений (133,21) и (133,22) может быть записано в виде

$$Q = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}\frac{v_0^{5/3}(3\mu)^{2/3}}{\sigma^{1/6}(\rho g)^{1/2}}. \tag{133,23}$$

Численное интегрирование уравнения (133,19) приводит к значению, равному

$$\alpha = 0{,}63. \tag{133,24}$$

Тогда для потока жидкости через один линейный сантиметр ширины пленки получаем:

$$Q = 0{,}93\frac{v^{5/3}\mu^{2/3}}{\sigma^{1/6}(\rho g)^{1/2}}. \tag{133,25}$$

Соответственно для предельной толщины слоя жидкости, увлекаемого пластинкой, получаем [5]:

$$h_0 = \frac{Q}{v_0} = 0{,}93\frac{(\mu v)^{2/3}}{\sigma^{1/6}(\rho g)^{1/2}}. \tag{133,26}$$

Из выражения (133,26) следует, что предельная толщина увлекаемой пленки пропорциональна скорости движения извлекаемого

тела и вязкости жидкости в степени $^2/_3$ и слабо зависит от изменения других величин — плотности жидкости и поверхностного натяжения. В частности, она весьма слабо зависит от поверхностного натяжения, и, следовательно, на нее не очень сильно влияют примеси поверхностноактивных веществ, снижающих поверхностное натяжение.

Для оценки порядка величины толщины пленки, увлекаемой телом, полезно заметить, что для чистой воды ($\sigma = 72$, $\mu = 10^{-2}$, $\rho = 1$) формула (133,26) дает:

$$h_0 \approx 8 \cdot 10^{-3} v_0^{2/3}.$$

При выводе формулы (133,26), точнее, при переходе от уравнения (133,15) к (133,19), мы пренебрегали величиной $\frac{\rho g Q^2}{3\mu v_0^3}$ по сравнению с единицей.

Подстановка значения Q из выражения (133,25) показывает, что это предположение выполнено, если удовлетворено неравенство

$$v_0 \ll \frac{\sigma}{\mu}. \tag{133,27}$$

Для чистой воды неравенство (133,27) дает $v_0 \ll 7 \cdot 10^3$ *см/сек*, для глицерина $v_0 \ll 40$ *см/сек* и т. д. Таким образом, хотя приведенное выше решение в принципе справедливо только для малых скоростей, оно всегда удовлетворяет скоростям извлечения, которые встречаются на практике в наиболее интересном случае маловязких жидкостей.

При больших скоростях извлечения выражение для h_0 можно найти из соображений размерности: при больших скоростях извлечения толщина пленки жидкости, остающейся на теле, не может зависеть от характера статического мениска жидкости. Иными словами, h_0 перестает зависеть от поверхностного натяжения и определяется исключительно величинами g, ρ, μ и v_0. Единственной комбинацией, имеющей размерность длины, которая может быть составлена из этих величин, является выражение $\left(\frac{\mu v_0}{\rho g}\right)^{1/2}$.

Поэтому при $v_0 \gg \frac{\sigma}{\mu}$ для h_0 имеем:

$$h_0 = A\left(\frac{\mu v_0}{\rho g}\right)^{1/2}, \tag{133,28}$$

где A — некоторая константа.

Численное значение ее было получено Б. В. Дерягиным [10] в результате интегрирования уравнения (133,15) и оказалось равным единице.

Таким образом, в общем случае произвольной скорости извлечения пластинки можно написать:

$$h_0 = \left(\frac{\mu v_0}{\rho g}\right)^{1/2} f\left(\frac{\mu v}{\sigma}\right), \tag{133,29}$$

где функция $f\left(\frac{\mu v_0}{\sigma}\right)$ имеет вид

$$f\left(\frac{\mu v_0}{\sigma}\right) \approx 0{,}93\left(\frac{\mu v_0}{\sigma}\right)^{1/6} \quad \text{при} \quad \frac{\mu v_0}{\sigma} \ll 1, \tag{133,30}$$

$$f\left(\frac{\mu v_0}{\sigma}\right) \approx 1 \quad \text{при} \quad \frac{\mu v_0}{\sigma} \gg 1. \tag{133,31}$$

Формула (133,29) подверглась тщательной экспериментальной проверке Б. В. Дерягиным и А. С. Титиевской [11] для скоростей извлечения, изменяющихся в широком интервале.

На рис. 109 приведено сравнение теоретических (сплошная и пунктирная кривые) и измеренных (кружки) значений толщины пленки.

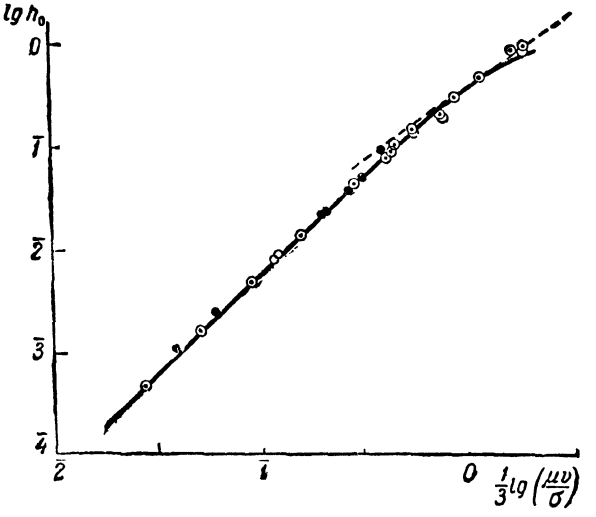


Рис. 109. Зависимость толщины увлекаемой пленки h_0 от безразмерной величины $\mu v/\sigma$.

Очевидно, что согласие между ними вполне удовлетворительное. Расхождение между вычисленными и измеренными толщинами лежит в пределах погрешностей эксперимента [1]).

---

[1]) В работе Б. В. Дерягина и А. С. Титиевской [11] говорится о расхождении между опытными и вычисленными в работе Л. Д. Ландау и автора значениями h_0. Оно основано на недоразумении. В оригинальной статье Ландау и Левича при подстановке численных значений в формулы (133,23) и (133,25) вкралась грубая и явная опечатка: вместо $0{,}63\,\frac{\sqrt[3]{9}}{\sqrt{2}} = 0{,}93$ в тексте стоит $= 2{,}29$.

Формулой (133,29) можно пользоваться для оценки толщины жидкой пленки на телах любой формы, если только их радиус кривизны весьма велик по сравнению с капиллярной постоянной $\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{1/2}$.

Важным экспериментальным подтверждением изложенной теории служит следующий факт, обнаруженный М. М. Кусаковым [12]. Если на некотором расстоянии (порядка капиллярной постоянной) от плоскости, извлекаемой из жидкости, помещено какое-либо тело, например нить, то оно оказывает существенное влияние на толщину пленки. При интерферометрических измерениях толщины пленки обнаруживается «тень» от тела, в которой толщина пленки меньше, чем на остальной части поверхности пластинки. Внесение тела изменяет мениск, но не может, очевидно, непосредственно влиять на пленку, остающуюся на теле. Работа М. М. Кусакова наглядно демонстрирует ту роль, которую играет область мениска жидкости. Изменение мениска влияет на условие смыкания, что в свою очередь отражается на толщине пленки. Случай увлечения жидкости тонкой нитью ($R < h$) и стекания жидкости по тонкой нити был теоретически исследован Б. В. Дерягиным [9] и экспериментально проверен В. С. Бондаренко [13]. В этих работах было установлено, что на поверхности жидкой пленки возникают капиллярные волны, что указывает на существенное значение поверхностного натяжения при течении пленки на большой высоте над мениском. Развитие этих капиллярных волн во времени приводит к распаду цилиндрического слоя жидкости на серию больших и малых капель, правильно чередующихся друг с другом. Форма капель в значительной мере зависит от величины краевого угла.

§ 134. Волновое течение тонких слоев жидкости

Как указано выше, при числах Рейнольдса, превышающих примерно 30, рассмотренный строго ламинарный режим стекания пленки по вертикальной пластинке в поле тяжести заменяется волновым режимом [1, 14]. При волновом режиме поверхность стекающей пленки покрыта капиллярными волнами.

В теоретической работе П. Л. Капицы [14] был исследован волновой режим в стекающей пленке.

Основное отличие волнового режима течения от ламинарного состоит в том, что при волновом режиме существенную роль в установлении распределения скоростей в пленке играют капиллярные силы, которые возникают при деформации поверхности пленки и величина которых оказывается сравнимой с другими действующими силами — силой тяжести и вязкими силами. Для рассмотрения волнового движения в пленке воспользуемся общим уравнением ламинарного, нестационарного движения тонкой пленки (131,11), которое приобретает вид

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} - \left(\int \frac{\partial v_x}{\partial x}\, dy\right) \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\sigma}{\rho} \frac{d^3 h}{dx^3} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g. \quad (134,1)$$

Уравнение непрерывности (131,12) гласит:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\int v_x\, dy\right). \qquad (134,3)$$

Искомая скорость v_x зависит от координат x и y.

В дальнейшем нас будут интересовать только такие волны на поверхности жидкости, длина которых λ велика по сравнению с толщиной пленки h.

В случае длинных волн уравнения (134,1) и (134,2) допускают существенное упрощение. Можно произвести усреднение этих уравнений по толщине пленки, введя вместо $v_x(x, y)$ среднюю скорость $\bar{v}(x)$.

Учтем, что для выполнения граничных условий (131,4) и (131,5) скорость v_x, как функция координаты y, должна иметь вид (131,14)

$$v_x = \frac{3\bar{v}(x,t)}{h}\left(y - \frac{y^2}{2h}\right), \qquad (134,4)$$

где $\bar{v}(x)$ — средняя скорость по сечению, зависящая от координаты, отсчитываемой вдоль пленки, и времени.

Подставляя выражение (134,3) в (134,1), находим:

$$3\left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{2h^2}\right)\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + 9\left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{2h^2}\right)^2 \bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} -$$

$$- 9\bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial x}\cdot\frac{1}{2h^2}\left(y^2 - \frac{y^3}{3h}\right)\left(1 - \frac{y}{h}\right) = \frac{\sigma}{\rho}\frac{d^3h}{dx^3} - \nu\frac{3\bar{v}}{h^2} + g. \qquad (134,5)$$

Усредним уравнение (134,4) по всем значениям y, для чего уравнение (134,4) следует проинтегрировать по y и разделить на h. Тогда [1])

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{9}{10}\bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = \frac{\sigma}{\rho}\frac{d^3h}{dx^3} - \frac{3\nu\bar{v}}{h^2} + g. \qquad (134,5)$$

Подставляя значение v_x в уравнение непрерывности (134,2), находим:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial(\bar{v}h)}{\partial x}. \qquad (134,6)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать волны малой амплитуды (длина волны $\gg$ амплитуды). Запишем поэтому толщину слоя в виде

$$h = h_0 + h_0\varphi = h_0(1 + \varphi), \qquad (134,7)$$

---

[1]) В оригинальной работе П. Л. Капицы был пропущен член $v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}$, что дало несколько иное значение числового коэффициента при $\bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial x}$. Отметим, что в рассматриваемом режиме квадратичные члены не малы из-за наличия среднего неволнового движения пленки. Уточнение коэффициента в (134,5), по просьбе автора, было выполнено В. К. Бушмановым.

где h_0 — средняя (рис. 110) толщина пленки и $h_0\varphi$ — отклонение на поверхности от средней толщины.

Если предположить, что капиллярные волны на поверхности стекающей пленки не затухают (что будет обосновано ниже), то все величины, входящие в выражения (134,5) и (134,6) — толщина пленки и средняя скорость жидкости, — будут функциями аргумента $(x - ct)$, где c — фазовая скорость волн.

Поэтому

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -h_0 c \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad (134,8)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -c \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}. \qquad (134,9)$$

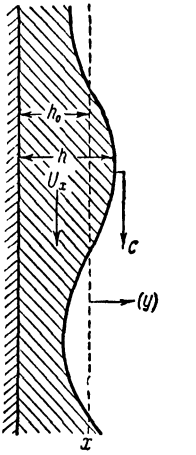


Рис. 110. Волновое движение в стекающей пленке.

Вводя выражения (134,7) — (134,9) в уравнения (134,5) и (134,6), находим:

$$-c\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \frac{9}{10}\bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = \frac{\sigma h_0}{\rho}\frac{d^3\varphi}{dx^3} - \frac{3\nu\bar{v}}{h_0^2(1+\varphi)^2} + g, \qquad (134,10)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}[(c-\bar{v})h_0(1+\varphi)] = 0. \qquad (134,11)$$

Интегрируя (134,11), находим:

$$h_0(c-\bar{v})(1+\varphi) = \text{const} = h_0(c-v_0), \qquad (134,12)$$

где v_0 — скорость в среднем сечении потока h_0.

Из уравнения (134,12) определяем связь между $\bar{v}$ и φ в волне на поверхности

$$\bar{v} = c - \frac{c-v_0}{1+\varphi}. \qquad (134,13)$$

Так как амплитуда волны $h_0\varphi$ мала по сравнению с толщиной пленки h_0, то $\varphi \ll 1$. Поэтому с точностью до малых третьего порядка

$$\bar{v} = v_0 + (c-v_0)\varphi - (c-v_0)\varphi^2, \qquad (134,14)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = (c-v_0)(1-2\varphi)\frac{d\varphi}{dx}. \qquad (134,15)$$

Подставляя выражения (134,14) и (134,15) в (134,10), находим уравнение для определения φ. Ограничиваясь сперва первым приближением, находим:

$$\frac{\sigma h_0}{\rho}\frac{d^3\varphi}{dx^3} - (c-v_0)\left(\frac{9v_0}{10} - c\right)\frac{d\varphi}{dx} - \frac{3\nu}{h^2}(c-3v_0)\varphi + g - \frac{3\nu v_0}{h_0^2} = 0. \qquad (134,16)$$

Выражение (134,16) является линейным уравнением третьего порядка по x. Чтобы оно имело незатухающее периодическое решение, необходимо, чтобы свободный член и коэффициент при φ были равны нулю.

Первое условие дает:

$$g - \frac{3\nu v_0}{h_0^2} = 0. \tag{134,17}$$

Формула (134,11) означает, что в первом приближении толщина h_0 будет близка к той толщине слоя, которая имеет место при ламинарном режиме стекания [ср. формулу (131,14)].

Второе условие имеет вид

$$c - 3v_0 = 0 \tag{134,18}$$

и определяет фазовую скорость волн в первом приближении.

Уравнение (134,16) переходит в следующее:

$$\frac{\sigma h_0}{\rho}\frac{d^3\varphi}{dx^3} - (c - v_0)\left(\frac{9v_0}{10} - c\right)\frac{d\varphi}{dx} = 0, \tag{134,19}$$

или, заменяя в первом приближении c на $3v_0$,

$$\frac{\sigma h_0}{\rho}\frac{d^3\varphi}{dx^3} + 4{,}2v_0^2\frac{d\varphi}{dx} = 0. \tag{134,20}$$

Если k — волновое число, то φ можно выразить:

$$\varphi = a\sin(kx - \omega t), \tag{134,21}$$

где k определяется из соотношения

$$k = \left(\frac{4{,}2v_0^2\rho}{\sigma h_0}\right)^{1/2}. \tag{134,22}$$

Соответственно частота ω равна

$$\omega = ck = 3v_0^2\left(\frac{4{,}2\rho}{\sigma h_0}\right)^{1/2}. \tag{134,23}$$

Важной особенностью формулы (134,22) является то, что $\omega \approx v_0$ и обращается в нуль вместе с ним. Это коренным образом отличает волны на поверхности стекающей пленки от обычных капиллярных волн. Незатухающий характер волн на стекающей пленке вязкой жидкости также отличает их от обычных капиллярных волн. Волны на поверхности пленки непрерывно поддерживаются за счет работы силы тяжести, двигающей пленку, как целое. Амплитуда волн ($h_0 a$) оставалась до сих пор произвольной. Фактически, однако, она не может быть произвольной в случае рассматриваемого нами незатухающего режима.

Для поддержания незатухающего режима необходимо, чтобы диссипируемая энергия при волновом движении в точности компенсировалась работой силы тяжести.

Согласно формуле (1,15) диссипируемая энергия при течении в тонкой пленке равна

$$-\frac{dE}{dt}=\mu\int_0^h\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^2 dy.$$

При этом $\frac{dE}{dt}$ отнесена к единице длины пленки. Производные $\frac{dv_x}{dx}$ и $\frac{dv_y}{dy}$ отброшены как малые для тонкой пленки. Вычисление дает:

$$-\frac{dE}{dt}=3\mu\frac{\overline{v}^2}{h}.$$

Усредняя последнее выражение по длине волны, находим среднюю потерю энергии на единице длины в сечении пленки

$$\frac{\overline{dE}^x}{dt}=-3\mu\frac{1}{\lambda}\int_0^\lambda\frac{\overline{v}^2}{h}dx=-3\mu\frac{\overline{\overline{v}^2}^x}{h}.$$

Средняя работа силы тяжести на единицу длины равна

$$\overline{W}=\rho g\overline{\overline{vh}^x}=\rho gQ=\rho gh_0v_0,$$

где Q — расход жидкости. Поэтому для поддержания стационарного режима требуется, чтобы имело место равенство

$$\rho gQ=\frac{d\overline{E}^x}{dt}=3\mu\left(\frac{\overline{\overline{v}^2}^x}{h}\right). \qquad (134,24)$$

Подставляя в равенство (134,24) значение $\overline{v}$ из (134,13) и h из (134,7), получаем:

$$\rho gQ=3\mu\frac{v_0^2}{h_0}\Phi=3\mu\frac{Q^2}{h_0^3}\Phi, \qquad (134,25)$$

где через Φ обозначена величина

$$\Phi=\frac{1}{\lambda}\int_0^\lambda\frac{\left(1+\frac{c}{v_0}\varphi\right)^2}{(1+\varphi)^3}dx.$$

Следовательно, средняя толщина пленки при данном расходе жидкости Q определится из уравнения

$$h_0^3=\frac{3\nu Q}{g}\Phi. \qquad (134,26)$$

Выражение (134,26) представляет условие, служащее для отыскания амплитуды незатухающих волн. При фактическом определении этой величины из того же уравнения (134,26) возникает дополнительное

усложнение, связанное с тем, что φ представляет функцию двух переменных: α и отношения c/v_0. Согласно условию (134,18) последнее равно трем лишь в первом приближении, когда α весьма мало и средняя толщина слоя h_0 не зависит от α. Во втором приближении h_0 оказывается функцией α.

Для нахождения α из уравнения (134,26) можно, следуя методу Капицы, привлечь качественные соображения об устойчивости волн. Именно, величина Φ должна иметь минимальное возможное значение. Если Φ минимально, то баланс диссипируемой энергии и работы сил тяжести будет выполнен при наименьшей толщине h_0 стекающей пленки (которая $\approx \Phi^{1/3}$). Минимальное значение средней толщины отвечает минимуму потенциальной энергии пленки в поле тяжести и наиболее устойчивому (при данном расходе жидкости Q) режиму течения.

Вычисления, основанные на формуле (134,26), дополненной условием минимума Φ, и проведенные с учетом зависимости h_0 от α во втором приближении, дают для α, c и Φ следующие значения:

$$\alpha = 0{,}21, \tag{134,27}$$

$$c = 2{,}4v_0, \tag{134,28}$$

$$\Phi = 0{,}8. \tag{134,29}$$

Для волнового числа из уравнения (134,19) с учетом (134,26), (134,28) и (134,29) находим [1]):

$$k = \left(0{,}9\,\frac{gQ}{\rho\nu}\right)^{1/3}. \tag{134,30}$$

Оценки показывают, что условием применимости приведенных формул служит:

$$\lambda > 14h_0.$$

С точностью до членов второго порядка компонент скорости v_x, согласно выражениям (134,3), (134,14), (134,21) и (134,27), имеет вид

$$v_x = 3(v_0 + 1{,}4v_0\varphi - 1{,}4v_0\varphi^2)\left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{2h^2}\right) =$$

$$= 3v_0[1 + 0{,}6\sin(kx - \omega t) - 0{,}3\sin^2(kx - \omega t)]\left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{2h^2}\right). \tag{134,31}$$

Соответственно

$$v_y = -1{,}8v_0k\cos(kx - \omega t)\left[1 - \sin(kx - \omega t)\right]\left(\frac{y^2}{2h} - \frac{y^3}{6h^2}\right). \tag{134,32}$$

Результаты теоретического анализа волнового режима стекания пленки были подвергнуты детальной экспериментальной проверке в работе П. Л. Капицы и С. П. Капицы [15].

---

[1]) В работе П. Л. Капицы в формуле (134,30) стоит коэффициент 0,7 по причинам, указанным выше.

Непосредственные измерения волнового профиля, сделанные теневым оптическим методом, позволили проверить теоретические значения различных величин, в частности амплитуды a.

Согласие между теорией и опытом оказалось очень хорошим. Было обнаружено, что волновой режим течения пленки сравнительно легко переходит в турбулентный при наличии каких-либо внешних возмущений потока жидкости.

§ 135. Турбулентное движение в пленке

Турбулентный режим движения в пленке наступает при числах Рейнольдса порядка 1500, а при наличии значительных возмущений и раньше. Турбулентное движение в пленке представляет частный случай турбулентного течения жидкости со свободной поверхностью.

Турбулентное движение у свободной поверхности обладает своеобразными чертами, отличающими его от турбулентного движения в объеме жидкости и у твердой стенки.

Рассмотрим поток жидкости, ограниченный с одной стороны твердой стенкой, а с другой — обладающий свободной поверхностью. Вблизи твердой поверхности средняя скорость течения пленки распределяется по логарифмическому закону

$$U = \frac{v_0}{\sqrt{\alpha}} \ln \frac{v_0 (h - y)}{a\nu}, \qquad (135,1)$$

если отсчитывать координату y от поверхности жидкости. В жидкости образуется турбулентный пограничный слой, начинающийся от стенки и постепенно захватывающий всю толщину пленки. Достаточно далеко от начала пленки (на расстоянии порядка 50—100 h) всю пленку можно считать охваченной турбулентным режимом течения. Средняя скорость течения во всей пленке будет иметь логарифмический профиль (135,1). Средней скорости течения в пленке U отвечает характерная пульсационная скорость v_0. Характерная скорость может быть выражена через напряжение трения соотношением $\tau = \rho v_0^2$. С другой стороны, при стационарном течении τ равно движущей силе $\rho g h$, отнесенной к 1 $см^2$ поверхности стенки. Поэтому

$$v_0 = \sqrt{gh}. \qquad (135,2)$$

В непосредственной близости к поверхности характер распределения скорости не может оставаться неизменным. Действительно, на свободной поверхности жидкости касательное напряжение должно обратиться в нуль.

Поскольку касательное напряжение всегда пропорционально производной $\frac{\partial U}{\partial y}$, для обращения касательного напряжения в нуль необходимо, чтобы эта производная была равна нулю. При

логарифмическом законе распределения скоростей $\frac{\partial U}{\partial y}$ заведомо отлично от нуля. Из этого следует, что вблизи свободной поверхности режим турбулентного течения должен изменяться. Это видно также и из того, что условия движения жидкости вблизи поверхности отличаются от условий течения в объеме.

Существование поверхностного натяжения обеспечивает стабильность поверхности и изменяет распределение скоростей у поверхности. Силы, препятствующие деформации поверхности, оказывают тормозящее действие на турбулентное движение, которое можно сравнить с действием твердой поверхности. Как мы видели выше на ряде примеров, эта аналогия не может считаться полной: на твердой стенке должны обращаться в нуль как пульсационная, так и средняя скорости, тогда как касательное напряжение имеет отличное от нуля значение. На свободной поверхности средняя скорость не должна обращаться в нуль, но вблизи поверхности должна иметь постоянное по глубине значение.

Относительно характера пульсационной скорости вблизи поверхности можно лишь высказать некоторые допущения.

Если предположить, что тормозящее действие поверхности, связанное с существованием поверхностного натяжения, обеспечивает стабильность поверхности, то кажется естественным принять, что в некоторой области порядка λ вблизи поверхности жидкости режим движения иной, чем в объеме.

В дальнейшем мы будем обозначать через y расстояние до свободной, хотя бы и деформированной поверхности жидкости, а через x — координату вдоль поверхности. Тогда можно сказать, что, начиная с некоторого значения λ расстояния до поверхности, x-компонент скорости перестает возрастать с увеличением координаты y и сохраняет постоянное значение.

Поскольку компоненты скорости должны удовлетворять уравнению непрерывности, из того факта, что x-компонент скорости не зависит от координаты y, следует, что y-компонент скорости должен зависеть от расстояния до поверхности по закону

$$v_y \sim y. \tag{135,3}$$

На свободной поверхности нормальная слагающая скорости должна обращаться в нуль. Однако в отличие от твердой стенки, где нормальная слагающая уменьшается пропорционально квадрату расстояния до стенки (ср. § 4), у свободной поверхности падение слагающей скорости происходит лишь пропорционально расстоянию в первой степени. Формула (135,3) может быть написана в виде

$$v_y = v_0 \frac{y}{\lambda}. \tag{135,4}$$

Масштаб турбулентных пульсаций также должен уменьшаться по мере приближения к свободной поверхности. Из учета размерности

следует, что масштаб движения должен быть пропорциональным расстоянию до свободной поверхности, так как никакие другие величины размерности длины не могут фигурировать в его определении.

Таким образом,

$$l \approx y. \tag{135,5}$$

Следовательно, эффективная турбулентная вязкость для движения вблизи поверхности равна

$$\nu_{\text{турб}} \approx v_y l \approx v_0 \frac{y^2}{\lambda}. \tag{135,6}$$

Если причиной, вызывающей затухание турбулентного движения, является поверхностное натяжение, то размер области затухания турбулентности у свободной поверхности λ должен быть пропорционален σ. Кроме того, он может зависеть только от величины пульсационной скорости v_0 и плотности жидкости ρ. Из соображений размерности следует при этом, что

$$\lambda \approx \frac{\sigma}{\rho v_0^2}. \tag{135,7}$$

Соотношение (135,7) имеет простой смысл: оно выражает условие устойчивости поверхности. Величина λ представляет по порядку величины размер области вблизи поверхности жидкости, которая деформируется турбулентными пульсациями. Возникающее при деформации капиллярное давление σ/λ компенсирует динамический напор ρv_0^2 и не дает турбулентным пульсациям производить выброс жидкости за пределы ее поверхности (разбрызгивание). Капиллярное давление, противостоящее динамическому напору, представляет то усилие, которое гасит турбулентное движение, уменьшая его масштаб по закону (135,5). λ представляет размер области проявления капиллярных сил.

Подставляя значения λ в выражения (135,4) и (135,6), находим:

$$v_y \approx \frac{\rho v_0^3}{\sigma} y \tag{135,8}$$

и

$$\nu_{\text{турб}} \approx \frac{\rho v_0^3 y^2}{\sigma}. \tag{135,9}$$

Турбулентная вязкость убывает с расстоянием до свободной поверхности, так что у самой поверхности, на глубине δ_0, $\nu_{\text{турб}} \approx \nu$. Толщина вязкого подслоя равна, очевидно,

$$\delta_0 \approx \left(\frac{\sigma\nu}{\rho v_0^3}\right)^{1/2}. \tag{135,10}$$

Внутри вязкого подслоя y компонент пульсационной скорости продолжает убывать по закону

$$v_y \approx v_y(\delta_0)\frac{y}{\delta_0},$$

где $v_y(\delta_0)$ — значение v_y при $y=\delta_0$. Изменение v_y внутри вязкого подслоя (135,4) происходит по тому же закону, что и вне его. В вязком подслое период пульсаций не зависит от расстояния до поверхности (см. § 4) и равен периоду при $y=\delta_0$

$$\tau \approx \frac{\delta_0}{v_y(\delta_0)} \approx \frac{\lambda}{v_0}. \qquad (135,11)$$

§ 136. Растворение газа на границе раздела жидкость — газ в условиях пленочного течения. Элементарный акт скрубберного процесса

Растворение газа в стекающей пленке жидкости является одним из важнейших методов растворения газов, получивших широкое распространение в технике [16]. Пленочные абсорберы выполняются в виде насадочных колонн или в виде абсорберов с орошаемыми стенками и применяются в самых разнообразных технологических процессах, связанных с растворением. Абсорберы с насадкой (скрубберы) и с орошаемыми стенками применяются для получения водных растворов газа (например, абсорбция паров HCl водой), разделения газовых смесей (например, абсорбция бензола в коксохимическом производстве) очистки газов от вредных примесей (например, коксового газа от H_2S), улавливания одного из компонентов газовой смеси (например, в процессе рекуперации летучих растворителей). В некоторых случаях суммарная скорость процесса лимитируется скоростью поставки растворяющегося вещества к поверхности жидкости через газовую фазу (хорошо растворимые газы). В других случаях суммарная скорость процесса определяется скоростью отвода растворенных продуктов от поверхности в глубь пленки жидкости (слабо растворимые газы). Именно этот случай мы и будем рассматривать в дальнейшем. Промежуточные случаи, при которых суммарная скорость процесса лимитируется процессом адсорбции или хемсорбции, а также случай сравнимых скоростей диффузии в газовой и жидкостной пленках имеют большое практическое значение, но слишком сложны для теоретического анализа. Таким образом, мы ограничимся в дальнейшем вычислением скорости переноса растворенного вещества от поверхности пленки жидкости в ее толщу. В соответствии со сказанным выше следует различать процесс переноса вещества при трех различных режимах течения: ламинарном, волновом и турбулентном.

Остановимся, прежде всего, на случае ламинарного режима. При ламинарном режиме с распределением скорости по сечению

пленки, даваемым формулой (122,1), распределение концентрации определяется уравнением

$$3\bar{v}\left(\frac{y}{h}-\frac{y^2}{2h^2}\right)\frac{\partial c}{\partial x}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right), \tag{136,1}$$

при граничных условиях

$$c=c_0 \quad \text{при } y=h,$$

где c_0 — равновесная концентрация растворенного вещества и $c\to 0$ в глубине пленки ($y\to 0$).

Из общих соображений следует, что в жидкости вблизи свободной поверхности должен образоваться эффективный диффузионный слой, в котором будет происходить основное изменение концентрации растворяющегося вещества. В диффузионном слое изменение концентрации вдоль пленки будет происходить гораздо медленнее, чем в перпендикулярном направлении, так что вместо выражения (136,1) можно написать:

$$3\bar{v}\left(\frac{y}{h}-\frac{y^2}{2h^2}\right)\frac{\partial c}{\partial x}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{136,2}$$

При решении уравнения (136,2) можно воспользоваться тем, что толщина диффузионного слоя весьма мала по сравнению с толщиной пленки h. Впоследствии будет установлено, в какой мере это реализуется фактически.

При выполнении указанного условия диффузионный процесс имеет место при малых значениях глубины, у самой поверхности жидкости. Благодаря этому в уравнении (136,2) можно считать $y\sim h$ и переписать его в виде [17]

$$\frac{3}{2}\frac{\bar{v}}{h}\frac{\partial c}{\partial x}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{136,3}$$

Выражение (136,3) является обычным уравнением теплопроводности.

Для его решения удобно отсчитывать координату y от поверхности жидкости. Граничные условия при этом приобретают вид

$$c=c_0 \quad \text{при } y=0, \tag{136,4}$$

$$c=0 \quad \text{при } y\to\infty. \tag{136,5}$$

Решение уравнения (136,3), удовлетворяющее граничным условиям (136,4) и (136,5), имеет вид

$$c=\frac{2c_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{y\sqrt{\bar{v}}}{2\sqrt{\frac{2}{3}Dx}}}\exp\{-z^2\}\,dz. \tag{136,6}$$

Для плотности диффузионного потока на поверхности получаем:

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \sqrt{\frac{3D\bar{v}}{2\pi x}} \cdot c_0. \qquad (136,7)$$

Эффективная толщина диффузионного слоя выразится:

$$\delta = \frac{Dc_0}{j} = \sqrt{\frac{2\pi Dx}{3\bar{v}}}. \qquad (136,8)$$

Полный поток на поверхность жидкой пленки, имеющей ширину b и длину l, равен

$$I = c_0 b \sqrt{\frac{6D\bar{v}l}{\pi}}. \qquad (136,9)$$

В безразмерном виде выражение (136,9) можно переписать:

$$\mathrm{Nu} = \frac{Id}{Dc_0 S} = \sqrt{\frac{6}{\pi}}\,\mathrm{Re}^{1/2}\mathrm{Pr}^{1/3}, \qquad (136,10)$$

где число Рейнольдса отнесено к толщине пленки $\mathrm{Re} = \frac{\bar{v}d}{\nu}$.

Формулы (136,9) и (136,10) справедливы при выполнении следующих допущений:

1) $\mathrm{Re} < 50 - 100$,

2) $\delta \ll h$,

3) режим течения в пленке установился и распределение скоростей дается формулой (122,1).

Из выражения (136,8) находим, что толщина диффузионного слоя становится сравнимой с h на расстоянии x от края пленки, равном

$$x \approx 50h\,\mathrm{Re}. \qquad (136,11)$$

При $\mathrm{Re} \approx 20$ $x \approx 1000h$. Таким образом, можно считать, что на практике при течении жидкой пленки по насадке или стенкам колонн условие 2) можно считать выполненным.

Ситуация здесь совершенно аналогична той, которая была рассмотрена в § 20 при диффузии к внутренности трубы: благодаря малости коэффициента диффузии диффузионный слой не успевает прорасти через всю толщу пленки.

Решение уравнения (136,2) было получено рядом авторов [18]. Все они исходили из обратного предельного случая, когда $\delta \approx h$, т. е. когда толщина диффузионного слоя сравнима с толщиной пленки. При этом в уравнении (136,2) нельзя производить дальнейших упрощений, и решение получается в виде малообозримых рядов. Смысл его, однако, весьма прост: в пределе, при $\delta \gtrsim h$, $j \approx \frac{Dc_0}{h}$, или $\mathrm{Nu} = \mathrm{const}$. Очевидно, что такое решение, применимое при $x > h(50\,\mathrm{Re})$, не может иметь практического значения. Формула (136,9) получается, разумеется, из точного решения

в виде ряда как соответствующий предельный случай. Такое вычисление было произведено В. В. Вязововым [19].

Выражение (136,10) находится, по-видимому, в удовлетворительном согласии с опытами М. Д. Кузнецова [20], в которых число Рейнольдса изменялось в пределах 27—110.

Рассмотрим случай волнового режима в пленке. При волновом режиме уравнение для концентрации должно быть записано в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{3}{2}v_0[1+0{,}6\sin(kx-\omega t)-0{,}3\sin^2(kx-\omega t)]\frac{\partial c}{\partial x}-$$

$$-1{,}8v_0k\cos(kx-\omega t)(1-\sin(kx-\omega t))\frac{h}{3}\frac{\partial c}{\partial y}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \qquad (136{,}12)$$

при тех же граничных условиях.

В выражениях для компонентов скорости мы ограничились первыми членами разложения в ряд по степеням амплитуды волн $h_0\alpha$ и взяли соответствующие выражения при малых значениях $y=h$.

Будем искать решение уравнения (136,12) по методу последовательных приближений, положив

$$c=c_1+c_2, \qquad (136{,}13)$$

где c_1 — решение при $\alpha=0$, определяемое формулой (136,6), и. c_2 — поправка к нему, обязанная своим происхождением волновому движению. Поскольку c_1 удовлетворяет граничному условию (136,4), c_2 должно удовлетворять условию

$$c_2=0 \quad \text{при} \quad y=0. \qquad (136{,}14)$$

Поскольку нас интересует квазистационарное распределение концентрации и квазистационарный диффузионный поток, мы произведем усреднение уравнения (136,12) за один период. Тогда имеем:

$$\frac{\overline{\partial c_2}^t}{\partial t}+\frac{3}{2}v_0\overline{[1+0{,}6\sin(kx-\omega t)-0{,}3\sin^2(kx-\omega t)]}^t\frac{\partial c_1}{\partial x}+\frac{3v_0}{2}\frac{\partial\overline{c_2}^t}{\partial x}-$$

$$-0{,}6v_0kh\overline{\cos(kx-\omega t)(1-\sin(kx-\omega t))}^t\frac{\partial c_1}{\partial y}=D\frac{\overline{\partial^2 c_2}^t}{\partial y^2}. \qquad (136{,}15)$$

Учитывая уравнение (136,5) и равенства

$$\frac{\overline{\partial c_2}^t}{\partial t}=0; \quad \overline{\sin(kx-\omega t)}^t=\overline{\cos(kx-\omega t)}^t=$$

$$=\overline{\sin(kx-\omega t)\cos(kx-\omega t)}^t=0; \quad \overline{\sin^2(kx-\omega t)}^t=\frac{1}{2},$$

можно переписать выражение (136,15) в виде

$$\frac{3}{2}v_0\frac{\partial\overline{c_2}}{\partial x}-\frac{0{,}9}{2}v_0\frac{\partial c_1}{\partial x}=D\frac{\partial^2\overline{c_2}}{\partial y^2},$$

или, подставляя значение $\frac{\partial c_1}{\partial x}$ при $y=0$ из (136,6) и производя

элементарные преобразования, находим:

$$\frac{\partial^2 \overline{c_2}}{\partial y^2} - \frac{3v_0}{2D}\frac{\partial \overline{c_2}}{\partial x} = \frac{0{,}9\sqrt{3}}{16\sqrt{2\pi}} v_0^{1/3} \frac{y}{x^{3/2}} c_0. \qquad (136{,}16)$$

Это уравнение инвариантно относительно замены $y \to \lambda y'$, $x \to \lambda^2 x'$. Поэтому мы будем искать его решение в виде функции от переменной $\eta = \sqrt{\frac{3}{2}\frac{v_0}{D}}\frac{y}{\sqrt{x}}$. Очевидно, получим:

$$\overline{c_2} = c_0 f\left(\frac{y}{\sqrt{x}}\right). \qquad (136{,}17)$$

Общее решение уравнения (136,16) без правой части идентично с решением уравнения для $\overline{c_1}$. Поскольку c_2 должно удовлетворять нулевым граничным условиям, его можно не выписывать. Поэтому $\overline{c_2}$ дается частным решением (136,16) с правой частью, именно,

$$\overline{c_2} = \frac{0{,}15}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3v_0}{2D}} \frac{y}{\sqrt{x}} c_0. \qquad (136{,}18)$$

Подставляя значение c_1 и $\overline{c_2}$ в (136,13), получаем:

$$c = \frac{0{,}3c_0}{2\sqrt{\pi}} \eta + c_0 \int_0^{\eta} e^{-\frac{z^2}{2}} dz. \qquad (136{,}19)$$

Решение (136,19) не удовлетворяет условию на бесконечности. Это связано с тем, что, поскольку нас интересовало решение вблизи $y = 0$, мы значения всех функций, в частности $\frac{\partial c_1}{\partial y}$, брали при $y = 0$. Фактически же, если бы мы подставили вместо $\frac{\partial c_1}{\partial y}$ его полное выражение, то для c_2 получилось бы быстро сходящееся при $y = \infty$ выражение, которое при $y = 0$ имело бы вид выражения (136,19), в чем можно убедиться, проведя соответствующие вычисления. Поэтому имеем при $y \to 0$

$$c = c_1 + \overline{c_2} \approx \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \frac{y}{\sqrt{x}} \frac{\sqrt{v_0}}{\sqrt{\frac{2}{3}D}} + \frac{0{,}15}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3v_0}{2D}} \frac{y}{\sqrt{x}} c_0, \qquad (136{,}20)$$

где значение c_1 взято при малых y. Соответственно средняя по времени плотность диффузионного потока у поверхности равна

$$j_{\text{волн}} = j(1 + 0{,}15), \qquad (136{,}21)$$

где j — плотность потока, определяемая формулой (136,7). Мы видим, что волновое движение в пленке увеличивает плотность диффузионного потока, не изменяя характера распределения его по пленке.

Поправка к потоку составляет согласно выражению (136,21) около 15%. Сходный результат был получен совершенно другим способом П. Л. Капицей [21][1]).

Рассмотрим теперь случай турбулентного движения в пленке.

По порядку величины диффузионный поток при турбулентном режиме может быть найден на основе представлений о характере турбулентного движения вблизи поверхности. Если считать, как всегда при $\mathrm{Pr} \gg 1$, что основное диффузионное сопротивление имеет место в диффузионном подслое, который в свою очередь является более тонким, чем вязкий подслой, то для потока вещества в последнем можно написать:

$$j = D_{\text{турб}} \frac{\partial c}{\partial y}, \tag{136,22}$$

где $D_{\text{турб}}$ — турбулентный коэффициент диффузии в вязком подслое. Это выражение можно переписать как

$$D_{\text{турб}} \approx v_y^2 \cdot \tau,$$

где скорость турбулентного перемешивания и период определяются формулами (134,10) и (134,11). Подставляя их значения, находим

$$D_{\text{турб}} \approx v_0 \frac{y^2}{\lambda}. \tag{136,23}$$

Турбулентный коэффициент диффузии уменьшается по мере приближения к поверхности и при $y = \delta$ оказывается равным молекулярному коэффициенту диффузии D

$$\frac{v_0 \delta^2}{\lambda} \approx D,$$

откуда

$$\delta \approx \left(\frac{D\lambda}{v_0}\right)^{1/3} \approx \left(\frac{D\sigma}{\rho v_0^3}\right)^{1/3}. \tag{136,24}$$

Суммарный диффузионный поток равен

$$j = \frac{Dc_0}{\delta} = \frac{D^{1/3}\rho^{1/2}v_0^{3/2}}{\sigma^{1/2}} c_0. \tag{136,25}$$

Выражая v_0 через скорость потока U, согласно формулам (135,1) и (135,2) окончательно получаем:

$$j = \left(\frac{D\rho}{\sigma}\right)^{1/3} \frac{U^{3/2} c_0}{\left(\ln \frac{h}{\nu}\sqrt{gh}\right)^{3/2}}. \tag{136,26}$$

---

[1]) Примечание при корректуре. Теоретическое значение диффузионного потока при волновом режиме было подтверждено в опытах Б. И. Конобеева, Н. М. Жаворонкова и В. А. Малюсова [24].

В безразмерном виде выражение (136,26) можно написать так:

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Pr}^{1/3}\,\mathrm{Re}^{3/2}\left(\frac{\rho\nu}{2h\sigma}\right)^{1/2}\frac{1}{\left(\ln\frac{h}{\nu}\sqrt{gh}\right)^{3/2}}.$$

Таким образом, Nu оказывается пропорциональным $\mathrm{Re}^{3/2}$.

В практических условиях поглощения газов в скрубберных установках с насадкой режим стекания пленки обычно имеет волновой или турбулентный характер. Тем не менее, состояние эксперимента в этой области таково, что произвести количественное сравнение полученных формул с опытом пока затруднительно.

Общие выводы из формул (136,21) и (136,26) можно резюмировать следующим образом: 1) при волновом режиме движения жидкой пленки скорость растворения в ней пропорциональна $\sqrt{v}$ (v — линейная скорость течения пленки); 2) абсолютная величина диффузионного потока при волновом режиме больше, чем при ламинарном, примерно на 15%; 3) переход к турбулентному течению на границе жидкость — газ должен знаменовать существенное увеличение скорости конвективной диффузии в жидкой пленке, которая растет пропорционально $v^{3/2}$.

Можно полагать, что эти качественные выводы согласуются с экспериментальными данными.

И. Н. Кузьминых [23] произвел количественные измерения зависимости скорости абсорбции газов от линейной скорости течения, когда абсорбция лимитируется диффузией в жидкой пленке. Она оказалась пропорциональной $v^{0,3}$. Однако следует иметь в виду, что в этих опытах измерялась средняя скорость течения, отнесенная к эффективной поверхности насадки. Фактически используется для абсорбции не вся истинная поверхность жидкости, но лишь часть ее. Поэтому приведенная цифра не противоречит формуле (136,21). То же относится к упомянутым выше исследованиям М. Д. Кузнецова, в которых изучалась абсорбция в пленке, стекающей по стенке цилиндра, но режим стекания не уточнялся.

В исследованиях А. Н. Терновской и А. П. Белопольского [22] было обнаружено, что абсорбция газов в тех случаях, когда она лимитируется диффузией в жидкой пленке, заметно снижается при введении в жидкость поверхностноактивного вещества.

На основе развивавшихся выше представлений этот эффект может быть интерпретирован следующим образом: поверхностноактивное вещество гасит капиллярные волны на поверхности пленки, переводя волновой режим течения в ламинарный (соответственно снижается величина диффузионного потока вещества в стекающей пленке).

Точных данных по абсорбции газов при турбулентном режиме стекания, к сожалению, нет. Таким образом, исследования механизма растворения газов далеко нельзя считать завершенными ни с экспериментальной, ни с теоретической стороны.

В заключение мы хотели бы выразить надежду, что этот скромный труд принесет некоторую пользу исследователям, работающим в области физической химии и химической технологии, и будет способствовать дальнейшему укреплению творческого содружества между физиками, химиками и технологами.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Friedman a. C. Mayer, Ind. Eng. Chem., p. 885 (1941); C. Kirkbride, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **30**, 170 (1933); Fallah, Hunter a. Nash, J. Soc. Chem. Ind. **53**, 369 (1944); П. Семенов, ЖТФ **14**, 427 (1944).
2. М. М. Кусаков, ЖЭТФ **16**, 451 (1946).
3. Б. Дерягин, Г. Страховский и Д. Малышева, ЖЭТФ **16**, 171 (1946); Б. Дерягин, М. Кусаков и К. Крым, ЖЭТФ **16**, 179 (1946).
4. М. М. Кусаков и К. С. Крым, ЖЭТФ **16**, 266 (1946); М. М. Кусаков, ДАН СССР **54**, 145 (1946); М. М. Кусаков и Э. А. Разумовская, Вторая Всесоюзная конференция по трению и износу в машинах, Доклады, т. I, 1947.
5. Л. Д. Ландау и В. Г. Левич, Acta physicochimica URSS **17**, 42 (1942).
6. Research Staff of General Electric Co Ltd London, Phil. Mag. **44**, 1002 (1922).
7. Bindham a. Joung, Journ. Ind. Eng. Chem. **14**, 1130 (1922); Hopf, Ann. d. Phys. **32**, 777 (1910); Redwood, Petroleum a. Products, II, London, 1906; Whalley, Analyst **44**, 288 (1919); Drummond, J. Sos. Chem. Ind. **43**, 323 (1924); Stott, Turner a. Sloman, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 499 (1926); Satterly a. Collingwood, Trans. Roy. Soc. Can. **25**, 215 (1931); Satterly a. Stucky, Trans. Roy. Soc. Can. **26**, 131 (1932); Satterly a. Givens, Trans. Roy. Soc. Can. **27**, 147 (1933); F. Morey, J. of Res. Nat. Bureau of Stand. **25**, 285 (1940); Г. Барр, Вискозиметрия, ГОНТИ, 1938.
8. H. Jeffreys, Proc. Cambr. Phil. Soc. **26**, 204 (1930).
9. Л. Д. Ландау и В. Г. Левич, Acta physicochimica URSS **17**, 42 (1942); Б. В. Дерягин, ДАН СССР **39**, 11 (1943).
10. Б. В. Дерягин, Acta physicochimica URSS **20**, 6, (1945).
11. Б. В. Дерягин и А. С. Титиевская, ДАН СССР **50**, 307 (1945).
12. М. М. Кусаков и К. С. Крым, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук (1940).
13. В. С. Бондаренко, Труды Грозн. нефт. ин-та, 1948; Диссертация, М., 1948.
14. П. Л. Капица, ЖЭТФ 18, 3 (1948).
15. П. Л. Капица и С. П. Капица, ЖЭТФ **19**, 105 (1949).
16. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1948.
17. В. Г. Левич, ЖФХ **22**, 721 (1948).
18. М. Е. Позин, ЖПХ **20**. 205 (1947).
19. В. Вязовов, ЖТФ **10**, 1519 (1940); ЖПХ **17**, 14 (1940).
20. М. Кузнецов, ЖПХ **21**, 48 (1048); Van Krevelen a. Hoftijzer, Rec. trav. chim. **68**, 221 (1949).
21. П. Л. Капица, ЖЭТФ **21**, 964 (1951).
22. А. Терновская и А. Белопольский, ЖФХ **24**, 43, 981 (1950).
23. И. Н. Кузьминых, ЖПХ **11**, 38 (1934).
24. Б. И. Конобеев, Н. М. Жаворонков, В. А. Малюсов, ДАН **117**, 671 (1957).

Левич Вениамин Григорьевич
Физико-химическая гидродинамика

Редактор *Ю. А. Чизмаджев*

Технический редактор *С. Н. Ахламов*

Корректор *С. Н. Емельянова*

*

Сдано в набор 21/I 1959 г. Подписано к печати 31/VII 1959 г. Бумага 84×108$^{1}/_{32}$. Физ.печ. л. 43,75. Условн. печ. л. 43,75. Уч-изд. л. 43,29. Тираж 5000 экз. Т-06341. Цена книги 23 р. 65 к. Заказ № 298

*

Государственное издательство физико-математической литературы
Москва, В-71. Ленинский проспект, 15

*

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.