Здесь постоянные M, N определяются из первых двух граничных условий (1.9). Подставляя функцию $\varphi(z)$ в функционалы J_1, J_2, получим для параметра λ выражение

$$\lambda(\mu, \alpha, A_1) = \frac{(f + \mu f_1) + (g + \mu g_1) A_1 + (h + \mu h_1) A_1^2}{l + m A_1 + n A_1^2},$$

Здесь коэффициенты f, f_1, g, g_1, h, h_1, l, m, n есть функции от числа α. Вычислим критические числа $\lambda_*(\mu) = \min\limits_{A_1, \alpha} \lambda(\mu, \alpha, A_1)$ приближенно: сначала найдем минимум по A_1 из условия $\partial\lambda / \partial A_1 = 0$, затем численно минимум по α. Давая различные значения параметру μ, получим зависимости $\lambda_*(\mu)$ и $\alpha_*(\mu)$, где α_* есть значение числа α, при котором $\lambda(\alpha) = \lambda_*$ при фиксированном μ.

В результате вычислений, проведенных на электронной вычислительной машине «Урал», получены зависимости $\lambda_*(\mu)$ и $\alpha_*(\mu)$ для значений μ в промежутке от 0 до 12 000. Графики этих зависимостей изображены на фигуре. Результат проведенных вычислений при $\mu = 0$ сравним с соответствующими значениями в [3].

В данной работе получено $\lambda_*(0) = 1731$ и достигается при $\alpha_* = 3.11$, в то время как в работе Пеллью и Саусвелла [3] точное значение $\lambda_*(0) = 1708.3$ и достигается при $\alpha_* = 3.13$. Следовательно, погрешность не превышает 1.4%.

Кривая *1* показывает, что $\lambda_*(\mu)$ возрастает, но постепенно рост его замедляется. Из кривой *2* следует, что значения $\alpha_*(\mu)$ уменьшаются с ростом μ. В связи с этим можно заметить, что если после потери устойчивости возникает новое течение, которое при $\mu = 0$ имеет шестиугольную структуру [3, 4], то при малых $\mu > 0$ эта структура сохранится, но размеры шестиугольников будут больше, так как сторона d шестиугольника определяется [3] из уравнения $d\alpha_* / l = 4n\pi / 3$.

Автор благодарит И. Б. Симоненко и В. И. Юдовича за постоянное внимание к работе.

Поступило 12 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеньковская С. М., Симоненко И. Б. О влиянии вибрации высокой частоты на возникновение конвекции. Изв. АН СССР, МЖГ, 1966, № 5.
2. Ладыженская О. А. Математические вопросы динамики вязкой несжимаемой жидкости. Физматгиз, 1961.
3. Pellew A., Southwell R. V. On maintained convective motion ina fluid heated from below. Proc. Roy. Soc. Ser., A, 1940, vol. 176.
4. Юдович В. И. О возникновении конвекции. ПММ, 1966, т. 30, № 6.

К ТЕОРИИ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ НА РАСТУЩУЮ КАПЛЮ

К. ГОЛУБ, В. С. КРЫЛОВ

(*Прага, Москва*)

В рамках модели медленного вытекания капли вязкой жидкости из бесконечно тонкого капилляра во внешнюю среду найдено распределение скоростей в жидкости вне и внутри капли с учетом как радиального, так и тенгенциального движения поверхности раздела. С помощью этого распределения решена задача о конвективной диффузии растворенного вещества из внешней жидкости к поверхности капли.

Задача о диффузионном потоке растворенного вещества к поверхности капли, вытекающей из тонкого капилляра во внешнюю среду (чистую жидкость или раствор), имеет непосредственное отношение к теории полярографического метода, широко применяемого в электрохимии, а также к теории концевого эффекта в процессах жидкостной экстракции. Эксперименты показывают, что в процессе формирования капель в массообменном аппарате массопередача происходит значительно более интенсивно, чем в процессе последующего движения капель по аппарату. По этой причине весьма важно знать, какой вклад от общего количества переданного вещества приходится на начальную стадию массопередачи. Нестационарная гидродинамическая картина вытекания обусловливает существенно нестационарный характер процесса массопереноса к поверхности растущей капли и лимитирует скорость этого процесса. Полярографическими исследованиями установлено, что на практике очень часто реализуется режим вытекания, характеризуемый почти полным отсутствием тангенциального движения поверхности капель [1–4]. При описании этого режима исходят из предположения о чисто радиальном характере расширения капли [5], что позволяет получить очень простое выражение для распределения скорости жидкости во внешней среде. Однако в целом ряде случаев существенную роль играет тангенциальное движение. Известно, в частности, что оно является причиной возникновения полярографических максимумов второго рода [3, 4]. Целью настоящей работы является попытка теоретического описания гидродинамики тангенциального движения и учет влияния этого движения на скорость массопередачи.

Рассмотрим процесс медленного вытекания вязкой несжимаемой жидкости (с плотностью ρ_1 и динамической вязкостью μ_1) из тонкого вертикального капилляра во внешнюю среду (вязкую несжимаемую жидкость с плотностью ρ_2 и динамической вязкостью μ_2). Если предположить, что числа Рейнольдса $R_1 = a\rho_1 U / \mu_1$ и $R_2 = a\rho_2 U / \mu_2$ (a — средний мгновенный радиус капли, $U = da / dt$ — средняя скорость радиального роста капли) малы по сравнению с единицей, то в уравнениях движения обеих жидкостей можно опустить инерционные члены. В сферической системе координат с полярной осью, направленной вертикально вверх, и с началом, помещенным в центр капли, эти уравнения будут иметь вид

$$\rho_1 \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial t} + \nabla p_1 = \mu_1 \Delta \mathbf{v}_1, \qquad \rho_2 \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial t} + \nabla p_2 = \mu_2 \Delta \mathbf{v}_2 - (\rho_1 - \rho_2) g \mathbf{z}_0 \tag{1}$$

где $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$, p_1 и p_2 — локальные скорости и давления внутри капли и во внешней жидкости, g — ускорение свободного падения, $\mathbf{z}_0$ — единичный вектор в направлении полярной оси. Последний член в правой части нижнего уравнения соответствует подъемной силе, действующей на каплю в процессе вытекания. В системе координат, связанной с каплей, этот член следует учитывать только в уравнении для $\mathbf{v}_2$. Уравнения (1) необходимо дополнить уравнениями непрерывности

$$\rho_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_1 = q(\mathbf{r}, t), \qquad \rho_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_2 = 0 \tag{2}$$

где $q(\mathbf{r}, t)$ — объемная плотность источников жидкости внутри капли, а также граничными условиями. Если обозначить через m массовый расход жидкости через отверстие капилляра и пренебречь шириной последнего (что, строго говоря, справедливо лишь для моментов времени, когда капля вырастает до размеров, существенно превосходящих размер отверстия капилляра), то $q(\mathbf{r}, t)$ будет иметь вид

$$q(\mathbf{r}, t) = m\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \tag{3}$$

где $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ — дельта-функция Дирака, $\mathbf{r}_0$ — радиус-вектор, проведенный из начала координат в точку — отверстие капилляра. Граничные условия должны включать, прежде всего, условия на поверхности капли. Эти условия следующие.

1. Непрерывность тангенциальной компоненты скорости:

$$v_{1\tau} = v_{2\tau}$$

2. Непрерывность нормальной компоненты скорости и связь ее с нормальной компонентой смещения частиц жидкости, находящихся на поверхности капли

$$v_{1n} = v_{2n} = \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{v_{i\theta}}{a} \frac{\partial a}{\partial \theta} \qquad (i = 1, 2)$$

где $a = a(\vartheta, t)$ — локальный радиус капли.

3. Непрерывность тангенциальной компоненты тензора вязких напряжений (равенство касательных сил)

$$\Pi_{1n\tau} = \Pi_{2n\tau}$$

4. Равенство разности нормальных сил, действующих на поверхность капли, капиллярному давлению

$$\Pi_{1nn} - \Pi_{2nn} = \frac{\sigma}{a_0^2} \left[2(a - a_0) + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial a}{\partial\vartheta} \right) \right]$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, $a_0 = a_0(t)$ — радиус сферы, равновеликой с рассматриваемой каплей.

Помимо вышеупомянутых условий, необходимо поставить условие вдали от капли, отражающее тот факт, что центр тяжести капли удаляется от края капилляра со скоростью $da(0, t) / dt$. В системе координат, связанной с каплей, это удаление эквивалентно следующему распределению скоростей во внешней жидкости

$$v_{2r} = \frac{da(0, t)}{dt} \cos\vartheta, \quad v_{2\vartheta} = -\frac{da(0, t)}{dt} \sin\vartheta \quad \text{при } r \to \infty.$$

Наконец, последнее граничное условие состоит в требовании конечности обеих компонент скорости всюду внутри капли, кроме точки $r = r_0$ (источник жидкости).

Приведенная выше система уравнений и граничных условий позволяет, в принципе, найти распределение скоростей во всем пространстве, а также форму поверхности капли $a(\vartheta, t)$. В частности, решения могут быть найдены в виде разложений по полиномам Лежандра. Оценки показывают, однако, что в случае малых чисел Рейнольдса основной вклад в разложение формы поверхности дает лишь первый член, соответствующий сферической форме капли.

Отличие же от детально исследованного случая чисто радиального расширения состоит в том, что в процессе вытекания жидкости из капилляра центр тяжести капли постепенно удаляется от неподвижного края капилляра и вследствие этого каждая точка поверхности растущей капли участвует, помимо радиального движения относительно центра тяжести, еще и в переносном движении, связанном с перемещением центра тяжести. Эффект несферичности формы капли — более высокого порядка малости, чем эффект перемещения центра тяжести. Это обстоятельство позволяет значительно упростить задачу. Именно, функция $a(\vartheta, t)$ оказывается практически не зависящей от угла ϑ и легко может быть определена из условия непрерывности потока жидкости, поступающего в каплю из капилляра [6]:

$$a(t) = \lambda t^{1/3}, \qquad \lambda = (3m / 4\pi\rho_1)^{1/3}$$

Как уже указывалось, неучет размера и формы отверстия капилляра предполагает, что рассматриваемые интервалы времени вытекания не слишком малы (капля успевает дорасти до значительных размеров). Но с другой стороны, числа Рейнольдса считаются весьма малыми, что накладывает на размер капли ограничение сверху. По причине малости допустимого размера капель, а также ввиду того, что в большинстве реальных нестационарных массообменных процессов скорость массопередачи лимитируется сопротивлением внешней фазы, когда распределение скоростей внутри капли не столь заметно сказывается на скорости процесса, представляется разумным произвести еще одно упрощение — сместить эффективный источник жидкости ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$) в центр капли ($\mathbf{r} = 0$). Погрешность такого допущения, очевидно, тем меньше, чем более удаленные от центра капли участки жидкости участвуют в массопередаче. Численная оценка показывает, что при числах Рейнольдса порядка 10^{-2} скорость жидкости на поверхности капли при $\vartheta = \pi$ изменяется при таком перемещении источника всего на несколько процентов.

Наличие источника в центре капли приводит к значительно более простым аналитическим выражениям для распределения скоростей. В частности, отпадает необходимость производить разложения по полиномам Лежандра. Прежде чем искать решение системы (1) — (3), выпишем в явном виде граничные условия

$$\lim_{r\to 0} v_{1r}(r, \vartheta, t) = \frac{\text{const}}{r^2}, \qquad |v_{1\vartheta}(0, \vartheta, t)| < \infty$$

$$v_{2r}(\infty, \vartheta, t) = U(t)\cos\vartheta, \quad v_{2\vartheta}(\infty, \vartheta, t) = -U(t)\sin\vartheta, \quad U(t) = \frac{da}{dt} = \frac{\lambda}{3t^{2/3}} \tag{4}$$

$$v_{1r} = v_{2r} = U(t), \quad v_{1\vartheta} = v_{2\vartheta}, \quad -p_1 + 2\mu_1\frac{\partial v_{1r}}{\partial r} = -p_2 + 2\mu_2\frac{\partial v_{2r}}{\partial r} \quad (r = a)$$

$$\mu_1\left(\frac{\partial v_{1r}}{\partial\vartheta} + r\frac{\partial v_{1\vartheta}}{\partial r} - v_{1\vartheta}\right) = \mu_2\left(\frac{\partial v_{2r}}{\partial\vartheta} + r\frac{\partial v_{2\vartheta}}{\partial r} - v_{2\vartheta}\right) \quad (r = a)$$

Для упрощения вычислений в граничных условиях (4) не учтены эффекты поверхностного натяжения. Решение системы (1) — (3) ищем в виде

$$v_{ir} = U\left\{f_i(r, t)\cos\vartheta + \frac{a^2}{r^2}\right\}, \qquad v_{i\vartheta} = -U\varphi_i(r, t)\sin\vartheta \qquad (i = 1, 2)$$

$$p_1 = \frac{\mu_1 U}{a}\{\psi_1(r, t)\cos\vartheta - 4\}, \quad p_2 = \frac{\mu_2 U}{a}\{\psi_2(r, t)\cos\vartheta - 4\} - (\rho_1 - \rho_2)gr\cos\vartheta$$

Введем вместо r и t новые независимые переменные s_i и χ_i, определяемые соотношениями

$$s_i = r(\nu_i t)^{-1/2}, \qquad \chi_i = \lambda^{-1}(\nu_i^3 t)^{1/6} = (3R_i)^{-1/2}, \qquad \nu_i = \mu_i / \rho_i$$

Исключив функции φ_i и ψ_i, получим следующую систему уравнений для функций f_i:

$$s_i^2\frac{\partial^4 f_i}{\partial s_i^4} + 8s_i\left(1 + \frac{s_i^2}{16}\right)\frac{\partial^3 f_i}{\partial s_i^3} + \left(8 + \frac{11}{3}s_i^2\right)\frac{\partial^2 f_i}{\partial s_i^2} +$$

$$+ 2s_i\left(\frac{7}{3} - \frac{4}{s_i^2}\right)\frac{\partial f_i}{\partial s_i} - \frac{2}{3}\chi_i s_i\frac{\partial^2 f_i}{\partial s_i\partial\chi_i} - \frac{1}{6}\chi_i s_i^2\frac{\partial^3 f_i}{\partial s_i^2\partial\chi_i} = 0 \tag{5}$$

с граничными условиями

$$|f_1(0,\chi_1)| < \infty, \qquad \lim_{s_1\to 0}\left| s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1}\right| < \infty \tag{6}$$

$$f_1(\chi_1^{-1}, \chi_1) = f_2(\chi_2^{-1}, \chi_2) = 0, \qquad f_2(\infty, \chi_2) = 1$$

$$\alpha\frac{\partial f_1}{\partial s_1} = \frac{\partial f_2}{\partial s_2}, \quad \alpha\beta\left(\frac{\partial f_1}{\partial s_1} + \frac{1}{2\chi_1}\frac{\partial^2 f_1}{\partial s_1^2}\right) = \frac{\partial f_2}{\partial s_2} + \frac{1}{2\chi_2}\frac{\partial^2 f_2}{\partial s_2^2} \quad \left(s_i = \frac{1}{\chi_i}\right)$$

$$\alpha^3\beta\left\{\frac{\partial^3 f_1}{\partial s_1^3} + \left(6\chi_1 + \frac{1}{2\chi_1}\right)\frac{\partial^2 f_1}{\partial s_1^2} + \frac{13}{6}\frac{\partial f_1}{\partial s_1} - \frac{\chi_1}{6}\frac{\partial^2 f_1}{\partial s_1 \partial \chi_1} - \frac{\chi_1^2}{3}\frac{\partial f_1}{\partial \chi_1}\right\} =$$

$$= \frac{\partial^3 f_2}{\partial s_2^3} + \left(6\chi_2 + \frac{1}{2\chi_2}\right)\frac{\partial^2 f_2}{\partial s_2^2} + \frac{13}{6}\frac{\partial f_2}{\partial s_2} - \frac{\chi_2}{6}\frac{\partial^2 f_2}{\partial s_2 \partial \chi_2} - \frac{\chi_2^2}{3}\frac{\partial f_2}{\partial \chi_2} \quad \left(s_i = \frac{1}{\chi_i}\right) \tag{7}$$

$$\alpha = (\nu_2/\nu_1)^{1/2}, \qquad \beta = \mu_1/\mu_2$$

Решение уравнений (5), удовлетворяющее условиям (6), имеет вид

$$f_1(s_1,\chi_1) = s_1^2\sum_{m=0}^{\infty} a_m\chi_1^{-m}\left\{{}_2F_2\left(1, \frac{10+m}{6}; 2, \frac{7}{2}; -\frac{s_1^2}{4}\right) - \right.$$

$$\left. - {}_2F_2\left(1, \frac{10+m}{6}; 2, \frac{7}{2}; -\frac{1}{4\chi_1^2}\right)\right\} \tag{8}$$

$$f_2(s_2,\chi_2) = \sum_{m=0}^{\infty}\chi_2^{-m}\left\{s_2^2 a_{m2}\left[{}_2F_2\left(1, \frac{10+m}{6}; 2, \frac{7}{2}; -\frac{s_2^2}{4}\right) - \right.\right.$$

$$\left. - (s_2\chi_2)^{-3}\, {}_2F_2\left(1, \frac{10+m}{6}; 2, \frac{7}{2}; -\frac{1}{4\chi_2^2}\right)\right] + \frac{b_{m2}}{s_2}\left[{}_2F_2\left(1, \frac{1+m}{6}; 2, \frac{1}{2}; -\frac{s_2^2}{4}\right) - \right.$$

$$\left.\left. - (s_2\chi_2)^{-3}\, {}_2F_2\left(1, \frac{1+m}{6}; 2, \frac{1}{2}; -\frac{1}{4\chi_2^2}\right)\right] + [1 - (s_2\chi_2)^{-3}]\left(\delta_{m0} - \frac{60}{m+4}a_{m2}\right)\right\} \tag{9}$$

Здесь через ${}_2F_2(\gamma_1, \gamma_2; \delta_1, \delta_2; x)$ обозначены соответствующие обобщенные гипергеометрические функции, δ_{m0} — символ Кронекера, a_{m1}, a_{m2} и b_{m2} — постоянные коэффициенты, которые могут быть найдены путем подстановки выражений (8), (9) в граничные условия (7). Системы уравнений, определяющих эти коэффициенты, весьма громоздки, и мы их здесь выписывать не будем. Приведем лишь конечные результаты для нескольких первых коэффициентов

$$a_{01} = \frac{1}{3\alpha^2(2+5\beta)}, \qquad a_{11} = \frac{14}{15\alpha^3(2+3\beta)}$$

$$a_{02} = \frac{1}{15}, \quad a_{12} = 0, \quad a_{22} = -\frac{\beta}{30(2+5\beta)}, \quad a_{32} = -\frac{49(1+\beta)}{225(2+3\beta)}$$

$$b_{02} = b_{12} = b_{22} = 0, \qquad b_{32} = -\frac{4\beta}{3(2+5\beta)}, \qquad b_{42} = -\frac{14}{15}$$

Функции $\varphi_i(s_i, \chi_i)$, связанные с тангенциальными компонентами скоростей, определяются уравнением

$$\varphi_i = f_i - \frac{s_i}{2}\frac{\partial f_i}{\partial s_i} \tag{10}$$

Исходные предположения о несущественности размера отверстия капилляра и о возможности помещения эффективного источника жидкости в центр капли в значительной степени ограничивают область применимости формул (8) и (9). Как уже указывалось выше, эти исходные предположения заведомо неверны для самых начальных моментов роста капли (т. е. при малых χ_i), а также для точек, расположенных достаточно близко к центру капли (т. е. для малых s_i). Существует, однако, целый ряд физических процессов, на эффективную скорость которых вышеуказанные допущения не оказывают сколько-нибудь существенного влияния. К числу таких процессов относится, например, массопередача, лимитируемая сопротивлением внешней среды. Основную роль в этом процессе играют участки жидкости, прилегающие к переднему краю ($\vartheta = 0$) поверхности растущей капли. Если числа Рейнольдса во внешней жидкости $R_2 = Ua / \nu_2$ достаточно малы, то можно, считая $\chi_2 > 1$, представить функцию f_2 в виде разложения по обратным степеням χ_2. В случае достаточно больших значений числа Пекле $P_2 = Ua / D_2$ массопередача, как известно [6], протекает, в основном, в пределах тонкого диффузионного пограничного слоя, прилегающего к внешней стороне поверхности капли. По этой причине в правой части (9), помимо разложения по обратным степеням χ_2, можно произвести разложение типа пограничного слоя. Последнее осуществляется посредством введения вместо независимой переменной s_2 новой независимой переменной y_2, определяемой следующим соотношением:

$$s_2\chi_2 = 1 + (y_2 / a) \qquad (y_2 \ll a)$$

С точностью до членов порядка χ_2^{-3} и $(y_2 / a)^2$ выражения (9) и (10) имеют вид

$$f_2 = \frac{2y_2}{3a(2+5\beta)\chi_2^2}\left[1 - \frac{y_2}{a}\left(1 - \frac{9}{2}\beta\right) + \ldots\right] + \frac{28y_2}{15a(2+3\beta)\chi_2^3}\left[1 - \frac{y_2}{a}\left(1 - \frac{3}{2}\beta\right) + \ldots\right] + \ldots$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{3(2+5\beta)\chi_2^2}\left[1 + \frac{y_2}{a}(1+9\beta) - \frac{4y_2^2}{a^2}\left(1 - \frac{9}{2}\beta\right) + \ldots\right] + \frac{14}{15(2+3\beta)\chi_2^3}\left[1 + \frac{y_2}{a}(1+3\beta) - \frac{4y_2^2}{a^2}\left(1 - \frac{3}{2}\beta\right) + \ldots\right] + \ldots$$

Для решения задачи о конвективной диффузии вещества из внешней жидкости к поверхности растущей капли необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U\left\{f_2(y,t)\cos\vartheta - \frac{y(2a+y)}{(a+y)^2} - \frac{2D}{(a+y)U}\right\}\frac{\partial c}{\partial y} - D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \left\{\frac{U\varphi_2(y,t)\sin\vartheta}{a+y} + \frac{D\operatorname{ctg}\vartheta}{(a+y)^2}\right\}\frac{\partial c}{\partial\vartheta} - \frac{D}{(a+y)^2}\frac{\partial^2 c}{\partial\vartheta^2} = 0 \qquad (11)$$

Поскольку основное изменение концентрации происходит в слое толщиной порядка $aP_2^{-1/2}$ [6], то при достаточно больших значениях P_2 в уравнении (11) можно произвести разложение по степеням отношения y / a. С другой стороны, поскольку, по предположению, $\chi_2^{-2} = 3R_2 \ll 1$, то существует достаточно широкий интервал времен

$$(\lambda^6 / \nu_2^3) \ll t \ll (\lambda^6 / \nu_2^2 D)$$

в котором выполняется условие

$$(y/a) \sim P_2^{-1/2} \ll \chi_2^{-2}$$

Например, для капель ртути и глицерина, вытекающих в водный раствор, вышеуказанный интервал времен составляет, соответственно, $8{,}3 \times 10^{-3}$ *сек* $\ll t \ll 8.3$ *сек* и 0.9 *сек* $\ll t \ll 900$ *сек*. В этом интервале уравнение (11) может быть решено методом формальной теории возмущений по параметру χ_2^{-1}:

$$c = c_0 + \chi_2^{-2}c_1 + \chi_2^{-3}c_2 + \ldots \qquad (12)$$

Нулевое приближение удовлетворяет известному уравнению Ильковича [5]:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} - 2\frac{y}{a}U\frac{\partial c_0}{\partial y} - D\frac{\partial^2 c_0}{\partial y^2} = 0 \qquad (13)$$

Если предположить, что концентрация в глубине раствора (формально при $y \to \infty$) постоянна и равна начальному значению c_v, а на поверхности капли (при $y = 0$) принимает постоянное значение c_s, то, как легко показать, уравнение (13) будет иметь следующее решение:

$$c_0(y,t) = c_s + (c_v - c_s)\operatorname{erf}(y\sqrt{\pi} / 2\delta) \qquad (14)$$

где $\delta = (3\pi Dt / 7)^{1/2}$ — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя [6].

Подставив (12) в (11) можно, используя (14), найти последующие поправки [1].

[1] Уравнения для c_1, c_2 и т. д. приводятся к уравнениям теплопроводности с источниками посредством следующей замены независимых переменных

$$z = yt^{2/3}, \qquad \tau = (3D / 7)t^{7/3}$$

Для первых трех поправок получаются следующие выражения:

$$c_1(y, \vartheta, t) = -\chi_2^2 \frac{R_2 y \cos\vartheta (c_v - c_s)}{3\delta(2+5\beta)} e^{-\pi y^2/4\delta^2}$$

$$c_2(y, \vartheta, t) = -\chi_2^3 \frac{56\sqrt{3} R_2^{3/2} y \cos\vartheta (c_v - c_s)}{55\delta(2+3\beta)} e^{-\pi y^2/4\delta^2}$$

$$c_3(y, \vartheta, t) = \chi_2^4 \frac{R_2^2 y (c_v - c_s)}{6\delta(2+5\beta)^2} \left[\frac{2}{5} - \cos^2\vartheta \left(1 + \frac{\pi y^2}{6\delta^2}\right)\right] e^{-\pi y^2/4\delta^2}$$

Локальный поток вещества на каплю равен

$$j(\vartheta) = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \left(\frac{7D}{3\pi t}\right)^{1/2} (c_v - c_s)\left\{1 - \frac{R_2 \cos\vartheta}{3(2+5\beta)} - \right.$$

$$\left. - \frac{56\sqrt{3} R_2^{3/2} \cos\vartheta}{55(2+3\beta)} + \frac{R_2^2}{6(2+5\beta)^2}(2/5 - \cos^2\vartheta) + \ldots\right\} \tag{15}$$

Первый член в правой части (15) представляет собой классическое выражение Ильковича для потока на радиально растущую каплю. Тангенциальное движение, как и следовало ожидать, приводит к увеличению скорости массопередачи в нижней части капли ($\vartheta \approx \pi$) и к уменьшению этой скорости вблизи края капилляра. Средняя же скорость массопередачи, определяемая выражением

$$\langle j \rangle = 1/2 \int_0^\pi j(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta = \left(\frac{7D}{3\pi t}\right)^{1/2} (c_v - c_s)\left\{1 + \frac{R_2^2}{90(2+5\beta)^2} + \ldots\right\} \tag{16}$$

в рассматриваемом интервале времен возрастает на величину, пропорциональную квадрату числа Рейнольдса. Поскольку разложение (16) справедливо лишь при малых числах Рейнольдса, поправка к среднему потоку, обусловленная тангенциальным движением, весьма мала. Основную роль тангенциальное движение начинает играть в случае больших чисел Рейнольдса. В этом случае задача о распределении скоростей значительно усложняется ввиду существенности инерционных членов.

С увеличением времени вытекания возрастает роль поправок, обусловленных кривизной диффузионного пограничного слоя, т. к. при этом возрастает параметр $P_2^{-1/2} \sim t^{1/6}$. При $t \gtrsim (\lambda^6 / \nu_2^2 D)$ уравнение конвективной диффузии может быть решено методом разложения по степеням параметра $P_2^{-1/4}$. Первая неисчезающая поправка к среднему потоку, обусловленная тангенциальным движением, будет пропорциональна P_2^{-1}. (Поправка к локальному потоку, пропорциональная $P_2^{-3/4} \cos\vartheta$, при усреднении исчезает.) Численные оценки показывают, однако, что эта поправка всегда меньше соответствующей (т. е. также пропорциональной P_2^{-1}) поправки, связанной с кривизной пограничного слоя [7].

В заключение авторы приносят глубокую благодарность доктору Г. Корыте и профессору В. Г. Левичу за полезные дискуссии.

Поступило 13 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова Т. А., Кабанов Б. Н. Движение раствора возле капельного ртутного катода. Ж. общ. хим. 1945, т. 15, стр. 294.
2. Крюкова Т. А. Влияние адсорбции поверхностно-активных веществ на движение капли при вытекании ртути из капельного электрода. Ж. физ. хим., 1946, т. 20, стр. 1179.
3. Крюкова Т. А. Полярографические максимумы первого и второго рода. Ж. физ. хим., 1947, т. 21, стр. 365.
4. Крюкова Т. А. Полярографический максимум второго рода и пути его применения в аналитической химии. Заводск. лаборатория, 1948, № 5, 511.
5. Ilkovič D. Polarographic studies with the dropping mercury cathode. Coll. trav. chim. Tchecoslov., 1934, vol. 6, p. 498.
6. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
7. Koutecký J. Correction for spherical diffusion to the Ilkovič equation. Czechoslov. Journ. of Phys., 1953, vol. 2, p. 50.