МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 2 · 1988

УДК 532.612.537.36

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ КАПИЛЛЯРОВ, ЗАПОЛНЕННЫХ КАПЛЯМИ РТУТИ И РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА

БАЛАШОВ А. Н., КУКСЕНКО Б. В., ЛИБЕРМАН Н. М., ШАПОШНИКОВА Г. А., ШОЙХЕТ И. А.

Возникновение переменной во времени разности электрических потенциалов при механических колебаниях капилляров, заполненных каплями ртути и раствора электролита, изучалось в [1–5]. Это явление используется в электрокинетических преобразователях [6, 7]. В [1–4] были предложены эквивалентные электрические и механические схемы преобразователей. Экспериментальные зависимости амплитуды возникающей между каплями ртути разности потенциалов от частоты колебаний — амплитудно-частотные характеристики преобразователей — исследовались в [2, 4].

В данной работе получены формулы для разности электрических потенциалов между каплями ртути, возникающей при гармонических колебаниях капилляра с малыми амплитудами. Построены теоретическая и экспериментальная амплитудно-частотные характеристики электрокапиллярного преобразователя. Получено хорошее совпадение результатов расчета с экспериментальными данными.

1. Амплитудно-частотная характеристика электрокинетического преобразователя. Электрокинетический преобразователь представляет собой запаянный стеклянный капилляр *1* с каплями ртути *2* и прослойками электролита *3* между ними (фиг. 1). На концах капилляра имеются пузырьки воздуха *4*. В капли ртути помещены электроды, соединенные внешней цепью через измерительный прибор. При гармонических колебаниях капилляра с частотой ω измерительный прибор будет показывать переменную во времени разность потенциалов.

Причиной возникновения переменной разности потенциалов, как указывалось в [1], является деформация границ раздела ртуть — раствор электролита при колебаниях капилляра.

На границе раздела ртуть — раствор электролита существует двойной электрический слой. Для концентраций растворов электролита, используемых в преобразователях, радиус Дебая r_d имеет порядок 1—10 Å.

При таком радиусе Дебая диффузная часть двойного слоя практически отсутствует. Двойной электрический слой в этом случае моделируется [8] двумя заряженными поверхностями, находящимися на некотором расстоянии $d{\sim}r_d$ и имеющими плотность зарядов $q_H{}^s$ и $q_e{}^s$ (фиг. 2). Разность потенциалов ψ между ртутью и раствором электролита и плотность заряда на одной из поверхностей $q_H{}^s$ связаны соотношением

$$\psi=\varphi_H-\varphi_e=q_H{}^s/K$$

Здесь K — интегральная емкость двойного слоя.

В состоянии равновесия имеем $q_{H0}{}^s=-q_{e0}{}^s=q_0{}^s$. В силу симметрии задачи, потенциалы обеих капель ртути одинаковы.

При колебании капилляра каждая капля ртути меняет свою форму. При этом у одного конца поверхность мениска ртуть — раствор электролита увеличивается, у другого конца — уменьшается. В результате на одном конце капли плотности поверхностных зарядов $q_H{}^s$, $|q_e{}^s|$ и скачок потенциала ψ уменьшаются, на другом — увеличиваются. Потенциалы капель ртути становятся отличными друг от друга, эта разность потенциалов между каплями и определяет показания прибора.

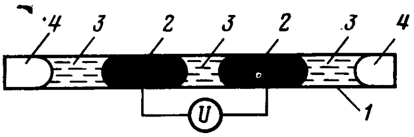
Изменения плотности поверхностного заряда и скачка потенциала нарушают равновесие системы. На поверхности раздела начинают идти неравновесные процессы адсорбции-десорбции, электрохимические реакции.

Найдем распределение электрического потенциала и токов в капилляре при гармонических колебаниях капилляра с частотой ω.

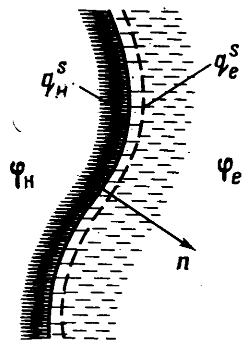
При малых амплитудах колебания площади правой S_1 и левой S_2 поверхностей менисков ртуть — раствор электролита меняются также по гармоническому закону [9]

$$S_1=S_0+\delta S e^{i\omega t},\quad S_2=S_0-\delta S e^{i\omega t} \tag{1.1}$$

Здесь S_0 — площадь поверхности мениска ртуть — раствор электролита в состоянии равновесия.



Фиг. 1



Фиг. 2

Электрическое поле в ртути будем полагать равным нулю, потенциал — постоянным по пространству

$$\varphi=\varphi_H,\quad \mathbf{E}_H=0 \tag{1.2}$$

При рассматриваемых концентрациях электролита, $r_d \sim 1-10$ Å, электролит во всем объеме раствора можно считать квазинейтральным и для нахождения распределения потенциала и тока в растворе использовать уравнения

$$\operatorname{div}\mathbf{j}=0,\quad \mathbf{j}=\lambda\mathbf{E},\quad \mathbf{E}=-\nabla\varphi \tag{1.3}$$

Здесь $\mathbf{j}$ — плотность тока, λ — проводимость электролита; $\mathbf{E}$, φ — электрическое поле и потенциал.

Выпишем соотношения на границах раздела ртуть — раствор электролита для электрического потенциала с учетом (1.2) (нормаль $\mathbf{n}$ направлена в сторону раствора электролита (фиг. 2))

$$-\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial n}=4\pi\sigma,\quad \sigma=q_H^s+q_e^s$$

$$\psi=\varphi_H-\varphi=\frac{q_H^s}{K},\quad \delta\psi=\frac{\delta q^s}{c},\quad c^{-1}=\left(\frac{\partial\psi}{\partial q_H^s}\right)_{q_H^s=q_0^s} \tag{1.4}$$

Здесь c — дифференциальная емкость единицы площади границы раздела, $\delta\psi=\psi-\psi_0$, $\delta q_H^s=q_H^s-q_0^s$, индексом ноль обозначены значения величин в состоянии равновесия. Везде в работе рассматриваются только малые отклонения от равновесия.

Кроме соотношений (1.4) на границе раздела выпишем интегральные уравнения сохранения для поверхностных зарядов $q_H{}^s$ и $q_e{}^s$ ($\alpha=1, 2$)

$$\frac{d}{dt}\int\limits_{S_\alpha} q_H{}^s\, dS=\int\limits_{S_\alpha} j_{Hn}\, dS -\int\limits_{S_\alpha} \varkappa\, dS -\int\limits_{L_\alpha} j_{Hs}\,\mathbf{n}\times\mathbf{dl}$$

$$\frac{d}{dt}\int\limits_{S_\alpha} q_e{}^s\, dS=-\int\limits_{S_\alpha} j_{en}\, dS+\int\limits_{S_\alpha} \varkappa\, dS -\int\limits_{S_\alpha} j_{es}\mathbf{n}\times\mathbf{dl} \tag{1.5}$$

Здесь $\mathbf{j}_H$, $\mathbf{j}_e$ — плотности токов в ртути и растворе электролита; индексом n обозначена нормальная к границе раздела составляющая вектора; $\mathbf{j}_{Hs}$, $\mathbf{j}_{es}$ — поверхностные токи; L_α — контур, охватывающий поверхность мениска S_α, $\alpha=1, 2$; $\mathbf{dl}$ — элемент контура L_α.

Скорость перехода заряда с одной модельной поверхности на другую — скорость поверхностной реакции $\varkappa$ — предполагается зависящей только от изменения скачка потенциала на двойном электрическом слое $\delta\psi$ [10].

$$\varkappa=ei_0\delta\psi/kT \tag{1.6}$$

Коэффициент при $\delta\psi$ выражен через параметр i_0 — ток обмена.

Площади поверхностей менисков, по которым ведется интегрирование в (1.5), меняются по законам (1.1). Как было оговорено, $\delta S\ll\delta S_0$ и соответственно отклонения от равновесия δf для любой величины f малы. Решение для δf будем искать в виде

$$\delta f=\delta f^* e^{i\omega t}, \qquad \delta f=f-f_0 \tag{1.7}$$

Введем средние по поверхности мениска S_α величины

$$\langle f^\alpha\rangle=\frac{1}{S_0}\int\limits_{S_\alpha}\delta f^*\, dS \tag{1.8}$$

В линейном приближении для средних величин из (1.3)—(1.8) следует система уравнений ($\alpha=1, 2$):

$$-\varepsilon\left\langle\frac{\partial\varphi^\alpha}{\partial n}\right\rangle=4\pi\langle\sigma^\alpha\rangle, \quad \langle\sigma^\alpha\rangle=\langle q_H{}^{s\alpha}\rangle+\langle q_e{}^{s\alpha}\rangle \tag{1.9}$$

$$\langle\varphi_H{}^\alpha\rangle-\langle\varphi_e{}^\alpha\rangle=\langle\psi^\alpha\rangle, \qquad \langle\psi^\alpha\rangle=\langle q_H{}^{s\alpha}\rangle/c \tag{1.10}$$

$$i\omega\left[-q_{H0}{}^s\frac{\delta S}{S_0}(-1)^\alpha+\langle q_H{}^{s\alpha}\rangle\right]=\langle j_{Hn}{}^\alpha\rangle-\frac{ei_0\langle\psi^\alpha\rangle}{kT} \tag{1.11}$$

$$i\omega\left[-q_{e0}{}^s\frac{\delta S}{S_0}(-1)^\alpha+\langle q_e{}^{s\alpha}\rangle\right]=-\langle j_{en}{}^\alpha\rangle+\frac{ei_0\langle\psi^\alpha\rangle}{kT} \tag{1.12}$$

$$\langle j_{en}{}^\alpha\rangle=\lambda\langle E_n{}^\alpha\rangle, \quad \langle E_n{}^\alpha\rangle=-\left\langle\frac{\partial\varphi^\alpha}{\partial n}\right\rangle$$

$$\langle j_{en}{}^1\rangle=-\langle j_{en}{}^2\rangle \tag{1.13}$$

Считаем, что при изменении поверхностей токи через контуры L_α равны нулю. В случае незамкнутой внешней цепи токи в ртути и растворе электролита равны нулю: $j_e=0$, $j_H=0$.

Система уравнений (1.9)—(1.13) является замкнутой и из нее может быть определена разность ($\langle\varphi_H\rangle=\varphi_H$)

$$\varphi_H{}^2-\varphi_H{}^1=\frac{2i\omega q_0{}^s\delta S}{(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})S_0}$$

Выражая q_0^s через разность потенциалов на границе раздела ртуть — раствор электролита в равновесии ψ_0, имеем

$$U=\varphi_H^2-\varphi_H^1=\psi_0\frac{2i\omega K\delta S}{(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})S_0}e^{i\omega t}$$

К этой разности потенциалов будут стремиться показания измерительного прибора, если его сопротивление $Z\to\infty$. Для учета тока, текущего через прибор, необходимо выписать еще закон Ома для внешней цепи

$$I=\int\limits_{S_1} j_{nH}\,dS=-\int\limits_{S_2} j_{nH}\,dS=\frac{U}{Z} \tag{1.14}$$

или

$$\langle j_{nH}^1\rangle=-\langle j\rangle_{nH}^2=U/ZS_0,\quad U=\varphi_H^2-\varphi_H^1$$

Из уравнений (1.10), (1.11) и (1.14) может быть получено следующее выражение:

$$(\varphi_H^2-\varphi_H^1)\left[1+\frac{2}{ZS_0(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})}\right]=\Delta\varphi_{el}+\frac{2i\omega q_0^s\delta S}{(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})S_0} \tag{1.15}$$

Для определения падения потенциала в объеме раствора электролита $\Delta\varphi_{el}=\varphi_e^2-\varphi_e^1$ необходимо решать в этой области двумерное уравнение Лапласа $\Delta\varphi=0$.

Для оценки величины $\Delta\varphi_{el}$ из уравнений (1.9), (1.13) вычислим среднее электрическое поле, возникающее в объеме раствора электролита: $\langle E_n\rangle=\langle E_n^1\rangle=-\langle E_n^2\rangle$

$$\langle E_n\rangle=\frac{U}{ZS_0(1+i\omega(4\pi\lambda\varepsilon)^{-1})\lambda} \tag{1.16}$$

По порядку величины падение потенциала в электролите равно (l — длина столбика раствора электролита)

$$\Delta\varphi_{el}=\langle E_n\rangle l \tag{1.17}$$

Из (1.16) и (1.17) следует

$$\Delta\varphi_{el}=\frac{UR_{el}}{Z(1+i\omega(4\pi\lambda\varepsilon)^{-1})}\qquad R_{el}=\frac{l}{S_0\lambda} \tag{1.18}$$

Здесь R_{el} — сопротивление прослойки электролита. Нетрудно видеть, что при $R_{el}\ll Z$ падением потенциала $\Delta\varphi_{el}$ в формуле (1.15) можно пренебречь. Разность потенциалов, которую показывает измерительный прибор, в этом случае равна

$$U=\psi_0\frac{2i\omega K\delta SZ}{2+ZS_0(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})}e^{i\omega t} \tag{1.19}$$

Формула (1.19) может быть обобщена на случай, когда между электродами имеется n границ раздела ртуть — раствор электролита

$$U=\psi_0\frac{i\omega K\delta SZn}{n+ZS_0(i\omega c+ei_0(kT)^{-1})}e^{i\omega t} \tag{1.20}$$

При $K=c$, $n=1$, $i_0=0$ формула (1.20) переходит в формулу, полученную в [1] для случая, когда имеется одна капля ртути, один электрод помещен в ртуть, другой — в раствор электролита. В [1] для получения формулы использовалась эквивалентная электрическая схема, в которой граница раздела заменялась последовательно соединенными плоским конденсатором с переменной площадью пластин и ЭДС. Отметим, что непосредственное обобщение этой эквивалентной электрической схемы на случай, когда оба электрода помещены в ртуть, приводит к нулевой разности потенциалов между каплями ртути, так как в этом случае источники с равными ЭДС соединены последовательно одноименными полюсами.

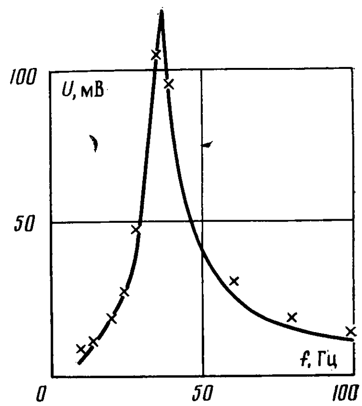
Выражение для δS, входящей в формулу (1.20), имеет вид [9]

$$\delta S=\frac{S_0\cos\theta_0\pi a x_0\omega^2}{\sqrt{(D-A\omega^2)^2+B^2\omega^4}}$$

$$D=\frac{(\pi a^2)^2}{M}\left(\gamma_N\frac{p_N}{V_N}+\gamma_0\frac{p_0}{V_0}\right)+\frac{2\pi\alpha n\sin\theta_0\cos\theta_0^4}{Ma^2(1-\sin\theta_0)^2} \qquad (1.21)$$

Здесь x_0 — амплитуда колебаний; θ_0, α — угол смачивания и коэффициент поверхностного натяжения границы раздела ртуть — раствор электролита, M — суммарная масса ртути и раствора электролита, p_N, V_N и p_0, V_0 — давления и объемы пузырьков воздуха, γ_N и γ_0 — показатели баротроп. A и B — сложные функции безразмерных параметров $\omega a^2/\eta_e$, η_H/η_e, M_e/M, M_H/M (η_e, η_H, M_e, M_H — кинематические вязкости и массы раствора электролита и ртути). Вид функций A и B приведен в [9].

Подставляя в (1.20) выражение (1.21) для δS, можно получить зависимость амплитуды измеряемой разности потенциалов $|U|$ от частоты колебаний капилляра — теоретическую амплитудно-частотную характеристику капиллярного преобразователя.



Фиг. 3

При выводе формул (1.21) предполагалось, что отношение радиуса капилляра к характерной длине столбиков ртути и электролита l мало ($a/l\ll1$), амплитуда ускорения капилляра также достаточно мала и при колебании капилляра нелинейными эффектами можно пренебречь, а периметр смачивания границы ртуть — раствор электролита остается неподвижным относительно стенки капилляра.

2. Результаты расчетов. Сравнение с экспериментом. По формулам (1.20), (1.21) были проведены расчеты амплитудно-частотной характеристики электрокинетического преобразователя, имеющего следующие размеры: радиус капилляра a=0,02 см, суммарная длина столбиков электролита l_e=1,6 см, суммарная длина столбиков ртути l_H=6 см, длины столбиков воздуха l_0=0,7 см, l_N=0,85 см. Число капель ртути равнялось 3, число границ раздела ртуть — раствор электролита между электродами n=4, сопротивление измерительного прибора Z=500 КОм, емкость границы раздела ртуть — раствор электролита $cS_0=10^{-7}$ Ф. Остальные параметры: ρ_e=1 г/см^3, ρ_H=13,6 г/см^3, $\eta_e=10^{-2}$ см^2/с $\eta_H=1{,}18\cdot10^{-3}$ см^2/с, α=
=407 дн/см, $\theta_0=11°$, $p_0=p_N=10^6$ дн/см^2, $\gamma_0=\gamma_N=1$, ψ_0=320 мВ, i_0=0, $K=c$.

Значение коэффициента поверхностного натяжения α рассчитывалось с учетом влияния двойного электрического слоя по формуле

$$\alpha=\alpha_0-\psi_0^2c/2$$

α_0 — коэффициент поверхностного натяжения при ψ_0=0.

На фиг. 3 сплошной линией изображена амплитудно-частотная характеристика электрокинетического преобразователя, рассчитанная по формулам (1.20), (1.21), а точками — значения, полученные экспериментально. При изменении частоты колебаний сохранялась амплитуда скорости колебаний, т. е. закон колебания капилляра имел вид $v=v_0\cos\omega t$ при амплитуде скорости колебаний v_0=0,1 см/с.

Полученное хорошее совпадение эксперимента и теоретических расчетов показывает, что принятая в этой работе модель двух заряженных поверхностей для деформируемой границы ртуть — раствор электролита и формулы, полученные в [9], достаточно хорошо описывают электрические и гидродинамические процессы, проходящие в электрокинетических преобразователях.

Разумеется, геометрические параметры капилляра и режимы колебаний должны удовлетворять тем критериям, при выполнении которых были получены формулы данной работы и работы [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Watanabe A.* A—C-methods in interfacial electrical phenomena // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. № 1. P. 72—79.
2. *Koczorowski Z.* Wlasnoŝci przetwornikow electrokapilanych. Warszawa. 1970. 84 p.
3. *Figaszewski Z., Koczorowski Z.* The electrical equivalent circuit of electrocapillary transducers // Roczn. Chem. 1972. V. 46. P. 481—492.
4. *Figaszewski Z.* Mechanical and electrical equivalent circuit of electrocapillary elements taking into acount the mercury meniscus deformation // Polish. J. Chem. 1984. V. 58. № 10/11/12. P. 1161—1174.
5. *Балашов А. Н., Шорыгин А. П.* Характеристики капиллярного ртутно-электролитического преобразователя // Электрохимия. 1970. Т. 6. Вып. 11. С. 1663—1666.
6. *Касимзаде М. С., Халилов Р. Ф., Балашов А. Н.* Электрокинетические преобразователи информации. М.: Энергия, 1973. 136 с.
7. *Трейер В. В.* Электрохимические приборы. М.: Сов. радио, 1978. 87 с.
8. *Скорчеллетти В. В.* Теоретическая электрохимия. М.: Химия, 1969. 608 с.
9. *Куксенко Б. В., Либерман Н. М., Шапошникова Г. А.* Осциллирующие течения в капиллярах, заполненных несмешивающимися жидкостями // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 13—18.
10. *Графов Б. М., Укше Е. А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.

Кишинев
Москва

Поступила в редакцию
5.III.1987