

УДК 534.29

МЕХАНИЗМ УСКОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
В СТОЯЧЕМ ЗВУКОВОМ ПОЛЕ

М. Е. Архангельский, Ю. Г. Статников

Теоретически рассмотрена конвективная диффузия на границе жидкость — твердое тело в стоячем звуковом поле, когда число Прандтля значительно больше единицы. Найдены в явном виде выражения для плотности потока переносимого вещества и его распределение вдоль поверхности раздела фаз с максимумом ускорения процесса в пучности звукового давления. На примере гетерогенной реакции ускорения процесса проявления фотослоя в стоячей ультразвуковой волне получено удовлетворительное совпадение теории с экспериментальными результатами.

Воздействие ультразвуковых колебаний на гетерогенные процессы объясняют их микроперемешивающим действием [1—5]. Большинство гетерогенных процессов действительно в заметной степени зависит от гидродинамических условий в растворе и на границе раздела фаз [6]. В стоячем звуковом поле у твердой стенки, плоскость которой расположена по направлению распространения волны, имеют место периодически повторяющиеся вихревые микропотоки, тангенциальная и нормальная составляющие скорости которых определяются равенствами [7]:

$$U_x = -\frac{v_0^2 \cdot \sin 2kx}{8 \cdot c_a} [e^{-\beta y} (4 \sin \beta y + 2 \cos \beta y + 1) - 3], \quad (1)$$

$$U_y = -\frac{2kv_0^2 \cdot \cos 2kx}{8 \cdot c_a} \left[e^{-\beta y} \left(\sin \beta y + 3 \cos \beta y + \frac{1}{2} e^{-\beta y} \right) + 3\beta y \right], \quad (2)$$

где v_0 — амплитуда тангенциальной к поверхности колебательной скорости частиц, c_a — скорость звука в среде, k — волновое число, $\beta = \sqrt{\omega / 2\nu}$, ω — круговая частота, ν — кинематическая вязкость, x, y — координаты, тангенциальная и нормальная к поверхности раздела фаз.

Нами была измерена величина скорости U_y на расстоянии от стенки $y = 0,02$ см в зависимости от колебательной скорости v_0 при наблюдении в микроскоп за движением частицы ржавчины $FeO(Fe_2O_3)$ диаметром в несколько микро.

На фиг. 1 представлена кривая 1 поведения U_y в функции колебательной скорости v_0 и зависимость (2) при условии $\cos 2kx = 1$ (кривая 2). Наблюдается удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Кроме того, направление нормального к поверхности потока в узле давления стоячей звуковой волны совпадает с таковым, получающимся в решении Рэлея [7].

Наличие в области пограничного слоя микровихревых потоков в стоячем звуковом поле должно привести к изменению условий массообмена на границе раздела фаз. Для того чтобы определить поток вещества к поверхности реакции, необходимо решить уравнение:

$$(U\nabla)C = D_0\Delta C, \quad (3)$$

где U — потоковая скорость, C — концентрация вещества, D_0 — коэффициент диффузии.

Так как в нашем случае число Пекле $Pe = \frac{U \cdot L}{D_0} \gg 1$ ($L = \lambda/2$, где λ — длина волны в жидкости), то уравнение (3) может быть сведено к следующему:

$$(U \nabla) C = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad (4)$$

т. е. существенным для решения задачи является изменение концентрации C вдоль оси y . Пользуясь подстановкой Мизеса

$$U_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad U_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (5)$$

получим [6] из формулы (4)

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D_0 \frac{\partial}{\partial \psi} \left[U_x \frac{\partial C}{\partial \psi} \right]. \quad (6)$$

Дальнейшее упрощение уравнения (6) можно сделать, если интересоваться его решением вблизи поверхности $y = 0$, т. е. при малых значениях функции тока ψ . Это позволяет разложить U_x в ряд и ограничиться квадратичными членами разложения.

Тогда из формулы (1) следует

$$U_x = \frac{v_0^2}{4 \cdot c_a} \cdot \beta^2 \cdot y^2 \cdot \sin 2kx, \quad (7)$$

следовательно, на малых расстояниях от стенки, согласно выражениям (5) и (6), ψ будет равна

$$\psi = \int_0^{c_1} U_x dy \approx \frac{v_0^2}{12 \cdot c_a} \beta^2 \cdot y^3 \cdot \sin 2kx + C_1. \quad (8)$$

Константа C_1 определяется из условия $\psi = 0$ при $y = 0$, т. е. $C_1 = 0$. При $y \approx 0$, на основании равенства (7), уравнение (6) может быть представлено в виде

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{v_0^2}{4 \cdot c_a} \cdot D_0 \cdot \beta^2 \cdot \sin 2kx \cdot \frac{\partial}{\partial \psi} y^2 \frac{\partial C}{\partial \psi}. \quad (9)$$

Подставляя в формулу (9) значение y , выраженное из формулы (8) через ψ , получим

$$\frac{\partial C}{\partial (kx)} = \frac{(2,25)^{1/3} \cdot v_0^{2/3}}{k \cdot c_a^{1/3}} \cdot D_0 \cdot \beta^{2/3} [\sin 2kx]^{1/3} \frac{\partial \psi^{2/3}}{\partial \psi} \cdot \frac{\partial C}{\partial \psi}. \quad (10)$$

Для интегрирования (10) введем переменную

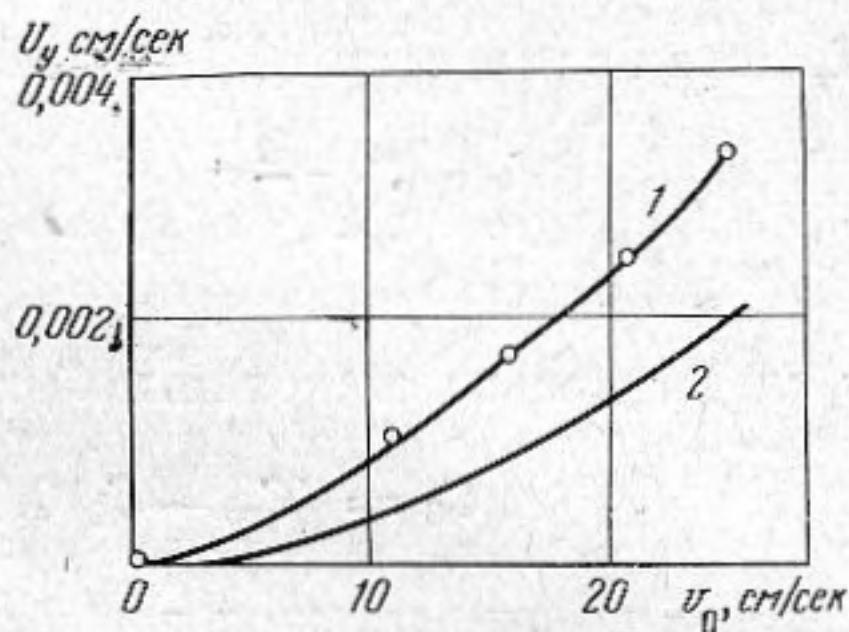
$$t = \frac{(2,25)^{1/3} \cdot v_0^{2/3}}{k \cdot c_a^{1/3}} \cdot D_0 \cdot \beta^{2/3} \int_0^{c_2} [\sin 2kx]^{1/3} \cdot d(kx). \quad (11)$$

Из формул (10) и (11) имеем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \psi} \left[\psi^{2/3} \frac{\partial C}{\partial \psi} \right]. \quad (12)$$

Пусть

$$\eta = \frac{\psi^{1/3}}{t^{1/3}} \quad \text{и} \quad z = \eta^{1/3}. \quad (13)$$



Фиг. 1

Тогда уравнение (12) примет вид

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{9}{4} z^3 \frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (14)$$

Решение уравнения (14) будет

$$C = C_3 \int_0^z e^{-\frac{9}{16} z^4} \cdot dz + C_4, \quad (15)$$

причем постоянные находятся из граничных условий

$$C = C_0 \text{ при } y = 0, \quad C = C_\infty \text{ при } y \rightarrow \infty, \quad (16)$$

где C_0 — концентрация вещества на поверхности реакции и в растворе. Из выражений (15) и (16) следует, что

$$C_4 = C_0, \quad C_3 = \frac{C_\infty - C_0}{\int_0^\infty e^{-\frac{9}{16} z^4} dz}. \quad (17)$$

Интеграл в равенстве (17) находится из таблиц [8]:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{9}{16} z^4} \cdot dz = \frac{1}{4} \left(\frac{9}{16} \right)^{-1/4} \Gamma \left(\frac{1}{4} \right) \approx 0,68,$$

и, следовательно, постоянные C_3 и C_4 будут

$$C_3 = (C_\infty - C_0) 0,68 = \Delta C \cdot 0,68, \quad C_4 = C_0. \quad (18)$$

Так как по определению поток вещества через единицу поверхности есть $j = D_0 \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0}$ то, воспользовавшись равенствами (8), (11), (13), (15)

и (18), окончательно получим

$$j = 0,42 \cdot \Delta C \left(\frac{\nu_0 \cdot \omega}{c_a} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{D_0^3}{\nu} \right)^{1/4} \cdot \frac{(\sin 2kx)^{1/3}}{\left[\int_0^{c_2} (\sin 2kx)^{1/3} d(kx) \right]^{1/4}} =$$

$$= j_0 \frac{(\sin 2kx)^{1/3}}{\left[\int_0^{c_2} (\sin 2kx)^{1/3} d(kx) \right]^{1/4}} = j_0 \cdot \Phi_i. \quad (19)$$

Периодичность функции Φ_i , а следовательно, и j по kx равна $\pi/2$, причем максимальное положительное значение она принимает в точках, близких к $\pi/2 + \pi \cdot n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), что соответствует пучностям давления стоячей звуковой волны [7]. Следовательно, равенство (19) дает локализацию мест ускорения гетерогенных процессов в стоячем звуковом поле аналогично получаемой в эксперименте [9].

Решение (19) описывает, кроме того, поведение скорости гетерогенного процесса в ультразвуковом поле в зависимости от его частоты, величины колебательной скорости и свойств среды. Нами были получены перио-

дические картины стоячих звуковых волн при проявлении засвеченных электронографических пластинок в стоячем акустическом поле двух частот: 800 кгц и 3 Мгц. С помощью микрофотометра МФ-4 при ширине щели $l = 0,025$ см найдены средние значения плотностей почернения D фотопластинок на обеих частотах в пучности давления (см. табл.).

Частота ультразвука, f , Мгц	Колебательная скорость, v_0 , см/сек	Плотность почернения, D		$\bar{\Phi}_i$	$\omega^{1/2} \cdot \bar{\Phi}_i$, сек $^{-1/2}$
		без звука	со звуком		
0,8	11,5	0,43	0,64	1,6	$3,6 \cdot 10^3$
3	11,4	0,44	0,66	0,865	$3,74 \cdot 10^3$

Из таблицы можно видеть, что повышение частоты приблизительно в четыре раза не приводит к изменению плотности почернения D . В равенстве (19) поток j , пропорциональный приросту плотности $\Delta D = D - D_\phi$ (D_ϕ — плотность почернения в отсутствие звука), зависит от частоты как $\sqrt{\omega}$. Однако, усредняя функцию Φ_i по ширине щели l , положив $C_2 = kx$ и $x = l$, получим величину $\bar{\Phi}_i$, представленную в таблице. Тогда произведение $\omega^{1/2} \cdot \bar{\Phi}_i$, пропорциональное потоку $j \sim \Delta D$, с изменением частоты практически не меняется, что дает хорошее согласие с экспериментальными данными, приведенными в таблице.

Такое же согласие наблюдается для зависимости плотности почернения D в пучности давления (частота 800 кгц) (фиг. 2) и потока j от величины колебательной скорости v_0 . В системе координат $\ln \Delta D$ в функции $\ln v_0$ угловой коэффициент наклона равен приблизительно 0,6, т. е. величина $\Delta D \sim v_0^{1/2}$. Более того, используя равенство (19) и опытные данные фиг. 2, можно произвести сравнение величин по абсолютному значению. Положим $v_0 = 10$ см/сек. При $c_a = 1,5 \cdot 10^5$ см/сек, $D_0 = 0,7 \cdot 10$ см 2 /сек [10], $\nu = 10^{-2}$ см 2 /сек и $\Delta C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г/см 3 среднее количество граммов проявляющего вещества, доставляемое к поверхности реакции на единицу площади в одну секунду, будет

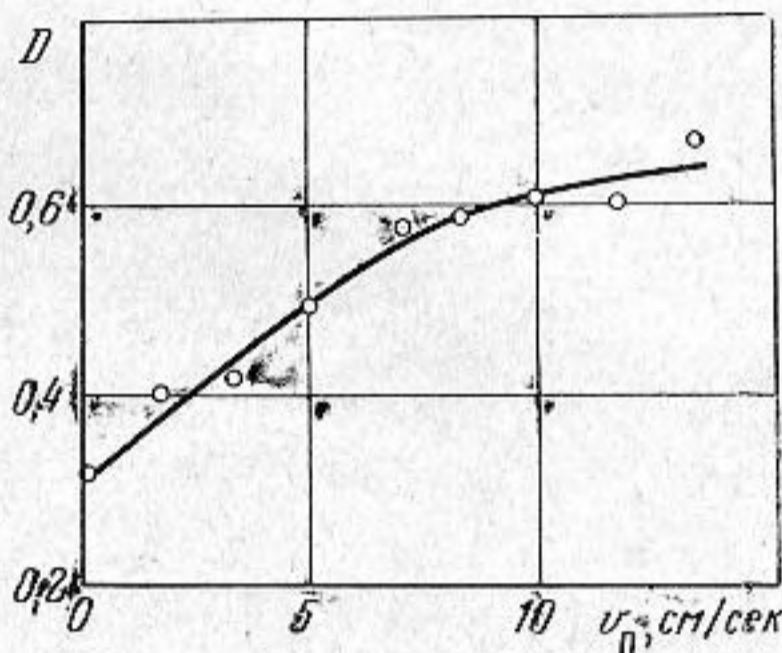
$$\bar{j} = j_0 \cdot \bar{\Phi}_i \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек.} \quad (20)$$

Так как порядок реакции проявления можно положить равным $1/2$ [11] (т. е. для получения двух атомов серебра необходима одна молекула проявителя), а вес грамм-молекулы серебра и метол — гидрохинона равными между собой, то количество образующегося в фотослое серебра на основании (20) должно иметь величину порядка $2,6 \cdot 10^{-5}$ г/см 2 · сек.

При заданной нами колебательной скорости v_0 экспериментальное значение прироста плотности почернения в ультразвуковом поле ΔD равно 0,3 (см. фиг. 2). Известно, что плотность почернения, образующаяся за время проявления t , связана с количеством серебра M , выделившимся на единице площади фотослоя за единицу времени, равенством [12]

$$\Delta D = \frac{M \cdot t}{P}, \quad (21)$$

где P — фотометрический эквивалент, равный $6 \cdot 10^{-3}$ г/см 2 [13]. Подставляя в равенство (21) значения входящих в него величин при $t = 15$ сек, получим $M \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ г/см 2 · сек, т. е. тот же порядок величины, что и на основании равенства (19).



Фиг. 2

ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Niborg, K. K. Gould, F. I. Jackson. Sonically induced microstreaming applied to surface-reaction. *J. Acoust. Soc. America*, 1959, 31, 6, 706—711.
2. I. I. Francis, L. Wesley, W. L. Nyborg. Effect of sonically induced microstreaming on the development rate of a photographic emulsion. *J. Acoust. Soc. America*, 1960, 32, 7, 933—934.
3. R. Penn, E. Yeager, F. Novorka. Effect of ultrasonic wave on cocentration gradients. *J. Acoust. Soc. America*, 1953, 31, 10, 1372—1376.
4. W. R. Wolfe, H. Chessin, F. Yeager, F. Novorka. The effect of ultrasonic waves on the electrodeposition of copper. *J. Electrochem. Soc.*, 1954, 101, 12, 590—596.
5. А. В. Бондаренко, С. Я. Попов. Поляризация катода при электроосаждении меди. Тр. Новочеркасского политехнического ин-та им. С. Орджоникидзе, 1961, 118, 59—62.
6. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
7. Д. В. Рэлей. Теория звука, т. II. М., ГТТИ, 1955.
8. И. М. Рыжик, И. С. Градштейн. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., ГТТИ, 1951.
9. М. Е. Архангельский. Ускоряющее действие звука на процесс проявления фотографической эмульсии. *Акуст. ж.*, 1960, 4, 2, 180—186.
10. И. Б. Блюмберг. Технология обработки кинофотоматериалов. Изд. «Искусство», М., 1958.
11. Я. М. Катусhev, В. И. Шеберстов. Основы теории фотографических процессов. М., «Искусство», 1954.
12. К. Миз. Теория фотографического процесса. М.—Л., ГТТИ, 1949.
13. О. В. Пясецкая, К. В. Вендровский. Зависимость фотометрического эквивалента от среднего размера непроявленных эмульсионных зерен. *Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематографии*, 1960, 5, 5, 368—369.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
22 июня 1967 г.