МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 1 • 1984

УДК 536.25

ЕСТЕСТВЕННАЯ КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ НЕКОНЦЕНТРИЧЕСКИМИ СФЕРАМИ

ГРИГИН А. П.

Рассматривается естественная конвективная диффузия в неконцентрическом сферическом слое, образованном шаром радиуса R_1, помещенном в сферу радиуса R_2. Центры шара и сферы отстоят друг от друга на расстоянии $d \ll R_1$. Сферический слой заполнен бинарным электролитом, внешняя поверхность шара и внутренняя поверхность сферы служат соответственно анодом и катодом окислительно-восстановительной реакции. Предполагается, что реакция идет по диффузионной кинетике, т. е. ток в цепи лимитирует скорость доставки реагирующих веществ к электродам [1]. При прохождении тока в системе появляется градиент концентрации реагирующих веществ и в гравитационном поле возникает конвективное движение жидкости, которое изменяет скорость доставки реагирующих веществ к электродам. Для бинарного электролита в главном приближении по малому параметру $r_D(R_2-R_1)^{-1}$, где r_D – радиус Дебая, миграционный ток можно исключить и рассматривать лишь диффузионный и конвективный потоки ионов [2]. Если центры шара и сферы совпадают, то интегральный диффузионный поток при малых числах Грасгофа не меняется, происходит лишь его локальное перераспределение [3–5]. При малых числах Грасгофа следует ожидать сильной зависимости интегрального диффузионного потока от эксцентриситета сферического слоя. В данной работе в линейном приближении по малому параметру $\varepsilon=d/R_1$ найдено гидродинамическое поле скоростей жидкости, а также изменение интегрального диффузионного потока, вызванного конвективным переносом ионов.

1. Уравнения, описывающие стационарную конвективную диффузию в приближении Буссинеска, имеют вид

$$(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}=-\rho^{-1}\nabla p+\nu\Delta\mathbf{v}+\beta c\mathbf{g} \tag{1.1}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{v}=0 \tag{1.2}$$

$$\mathbf{v}\nabla c=D\Delta c \tag{1.3}$$

Здесь $\mathbf{v}$ – скорость раствора, ν – кинематическая вязкость, $\mathbf{g}=(0, 0, g)$ – напряженность гравитационного поля, c – концентрация ионов, D – коэффициент диффузии, ρ – плотность раствора, $\beta=\rho^{-1}\partial\rho/\partial c$.

Поместим систему координат в центр сферы. Считая, что центр шара смещен по оси z на расстояние d, уравнение его поверхности в линейном приближении по малому параметру ε можно записать в виде

$$r=R_1(1+\varepsilon\cos\theta) \tag{1.4}$$

Граничные условия имеют вид

$$v|_{r=R_2}=0; \qquad v|_{r=R_1(1+\varepsilon\cos\theta)}=0 \tag{1.5}$$

$$c|_{r=R_2}=c_0; \qquad c|_{r=R_1(1+\varepsilon\cos\theta)}=0, \qquad \int\limits_V c(r)\,d\mathbf{r}=VC^0 \tag{1.6}$$

При малых числах Грасгофа λ решение задачи (1.1)–(1.3), (1.5), (1.6) ищется в виде ряда по λ. Уравнение нулевого приближения по λ соответствует диффузии в покоящейся жидкости

$$\Delta c(r)=0 \tag{1.7}$$

Выпишем первые два члена общего решения двумерного уравнения Лапласа

$$c(r,\theta)=\frac{A_0}{r}+B_0+\left(\frac{A_1}{r^2}+B_1 r\right)\cos\theta+\dots \tag{1.8}$$

Коэффициенты A_0, B_0 — нулевого порядка по малому параметру ε, A_1, B_1 — первого порядка по ε, последующие члены ряда (1.8) содержат более высокие степени ε. Подставляя (1.8) в (1.6) и собирая члены, имеющие одинаковый порядок по ε, получим систему линейных уравнений на постоянные A_0, B_0, A_1, B_1, решение которой имеет вид

$$A_0=-c_0\frac{R_2R_1}{R_2-R_1};\qquad B_0=c_0\frac{R_2}{R_2-R_1} \tag{1.9}$$

$$A_1=-\varepsilon c_0\frac{R_2^4R_1^2}{(R_2-R_1)(R_2-R_1)^3};\qquad B_1=\varepsilon c_0\frac{R_2R_1^3}{(R_2-R_1)(R_2-R_1)^3}$$

Концентрацию реагирующих веществ на аноде c_0 можно выразить через равновесную концентрацию c^0, используя интегральное соотношение (1.6).

2. При малых числах Грасгофа λ инерционными членами в (1.1) можно пренебречь. Действуя оператором rot на обе части уравнения (1.1) и собирая члены, линейные по λ, получим уравнение первого приближения для скорости раствора

$$\nu\,\mathrm{rot}\,\Delta\mathbf{v}+\mathrm{rot}\,\beta c\mathbf{g}=0 \tag{2.1}$$

Решение уравнения (2.1) ищем в виде

$$\mathbf{v}=\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,[f(r)\mathbf{g}] \tag{2.2}$$

где $f(r)$ — скалярная функция модуля радиус-вектора r.

Подставляя (2.2) в (2.1) и используя тождество $\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}=\mathrm{grad}\,\mathrm{div}-\Delta$, получим

$$\mathrm{rot}\left[\Delta^2 f-\frac{\beta}{\nu}c\right]\mathbf{g}=0 \tag{2.3}$$

Так как $\mathbf{g}$ — постоянный вектор, направленный по оси z, уравнение (2.3) удовлетворяется, если выражение в квадратных скобках равно некоторой функции от z

$$\Delta^2 f-\frac{\beta}{\nu}c=\chi(z) \tag{2.4}$$

В этом смысле $f(r)$ определена неоднозначно, а лишь с точностью до функции $\chi(z)$, которую можно выбирать произвольно. Используя выражение (1.8), выберем $\chi(z)=\chi(r\cos\theta)$ в виде

$$\chi(r\cos\theta)=c_1-\frac{\beta}{\nu}B_0-\frac{\beta}{\nu}B_1 r\cos\theta+c_2 r\cos\theta \tag{2.5}$$

где c_1, c_2 — константы.

Подставляя (1.8) и (2.5) в (2.4), получим для $f(r)$ следующее уравнение:

$$\Delta^2 f=\frac{\beta A_0}{\nu}\frac{1}{r}+c_1+\frac{\beta A_1}{\nu}\frac{\cos\theta}{r^2}+c_2 r\cos\theta \tag{2.6}$$

При интегрировании бигармонического уравнения, так же как и в (1.8), удерживаются только члены, пропорциональные полиномам Лежандра нулевой и первой степени. Интегрирование уравнения (2.6) дает

$$f(r,\theta)=p(r)+q(r)\cos\theta \tag{2.7}$$

$$p(r)=\frac{\beta A_0}{24\nu}r^3+\frac{c_1}{4}r^4+c_6r+\frac{c_3}{2}r^2+\frac{c_4}{r}+c_9$$

$$q(r)=-\frac{\beta A_0}{8\nu}r^2+c_5+c_2r^5+c_7r^3+\frac{c_8}{r^2}+c_{10}r$$

Здесь c_1-c_{10} — постоянные интегрирования.

Для вычисления скорости раствора представим вектор g в виде

$$\mathbf{g}=g\cos\theta\mathbf{i}_1-g\sin\theta\mathbf{i}_2 \tag{2.8}$$

Здесь $\mathbf{i}_1$, $\mathbf{i}_2$ — единичные базисные векторы сферической системы координат.

Подставляя (2.7) и (2.8) в (2.2), получим для скорости раствора следующее выражение:

$$v(r)=g\left[-\frac{2p'}{r}\cos\theta+\left(\frac{q'}{r}-\frac{q}{r^2}\right)(1-3\cos^2\theta)\right]\mathbf{i}_1+$$

$$+g\left[p''+\frac{p'}{r}+q''\cos\theta\right]\sin\theta\mathbf{i}_2 \tag{2.9}$$

Подставляя (2.9) в граничные условия (1.5), получаем систему уравнений на постоянные интегрирования c_1-c_{10}. Ниже нам будут необходимы только коэффициенты c_1, c_3, c_4, c_6. Выпишем здесь их явные выражения

$$c_1=2\gamma\frac{1}{R_1}\frac{x+1}{4x^2+7x+4},\qquad c_3=2\gamma R_1\frac{x^3+4x^2+4x+1}{4x^2+7x+4}$$

$$c_4=\gamma R_1^4\frac{x^3}{4x^2+7x+4},\qquad c_6=-\gamma R_1^2\frac{3x^3+4x^2+3x}{4x^2+7x+4}$$

$$\gamma=\frac{\beta c_0}{8\nu}\frac{R_2R_1}{R_2-R_1} \tag{2.10}$$

Здесь безразмерный параметр x равен отношению радиуса сферы к радиусу шара $x=R_2/R_1$.

3. Обозначим через ξ изменение концентрации ионов, вызванное движением жидкости. Согласно (1.3) и (1.6) для ξ получим следующую краевую задачу:

$$v\nabla c=D\Delta\xi \tag{3.1}$$

$$\xi|_{r=R_2}=\eta_0;\quad \xi|_{r=R_1(1+\varepsilon\cos\theta)}=0 \tag{3.2}$$

$$\int\limits_V \xi(r)\,d\mathbf{r}=0 \tag{3.3}$$

где η_0 — константа, которая определяется из интегрального соотношения (3.3); V — объем сферического слоя.

Подставляя (1.8), (2.9) в (3.1) и интегрируя полученное уравнение, удерживая лишь члены линейные по ε, имеем

$$\xi=\xi_0+\xi_1+\xi_2\cos\theta \tag{3.4}$$

$$\xi_0=\frac{d_1}{r}+d_0+\left(\frac{d_3}{r^2}+d_4r\right)\cos\theta$$

$$\xi_1=-\frac{2gA_1}{3}\left[-\gamma\ln r+c_1r-\frac{1}{2}\frac{c_2}{r^2}-\frac{1}{4}\frac{c_4}{r^4}\right]-$$

$$-\frac{2gB_1}{3}\left[-\frac{1}{3}\gamma r^3+\frac{c_1}{4}r^4+c_2r+\frac{1}{2}c_3r^2\right]$$

$$\xi_2=2gA_0\left[-\frac{\gamma}{3}r\ln r+\frac{c_1}{4}r^2-\frac{c_3}{2}-\frac{c_2}{2r}+\frac{c_4}{4r^3}\right]$$

Здесь: d_1-d_4 — постоянные интегрирования.

Интегральный диффузионный поток на сферу I_1, обусловленный конвективным переносом ионов, определяется выражением

$$I_1=-D\int \mathbf{n}\nabla\xi\, d\sigma \tag{3.5}$$

где $\mathbf{n}$ — вектор нормали.

Интегрируя по всей поверхности сферы, получим

$$I_1=-4\pi DR_2^2\left[\xi_1'(R_2)-\frac{R_1}{R_2(R_2-R_1)}[\eta_1-\eta_0+\xi_1(R_2)-\xi_2(R_1)]\right]$$

$$\eta_1=-\frac{R_1\varepsilon}{3}\left[\xi_2'(R_1)-\frac{1}{R_1}\xi_2(R_1)-\frac{3R_2^2}{R_2^3-R_1^3}(R_2^{-1}\xi_2(R_2)-R_1^{-1}\xi_2(R_1))\right] \tag{3.6}$$

$$\eta_0=-\eta_1\frac{1-x+x\ln x}{x^2-x-x\ln x}-\frac{x\ln x}{x^2-x-x\ln x}(\xi_1(R_2)-\xi_1(R_1))-$$

$$-\frac{x-1}{x^2-x-x\ln x}\left[\frac{1}{R_1}\int_{R_1}^{R_2}\xi_1(r)\,dr-x\xi_1(R_2)+\xi_1(R_1)\right]$$

Выпишем в явном виде отношение тока I_1 к диффузионному потоку в покоящейся жидкости I_0 для случая тонкого сферического слоя, т. е. когда $x=R_2/R_1\to 1$

$$\frac{I_1}{I_0}=-\frac{79}{540}\varepsilon g(R_2-R_1)\frac{\beta c_0R_2^4}{\nu D} \tag{3.7}$$

В данной задаче мы предполагали, что вектор $\mathbf{g}$ направлен антипараллельно вектору смещения $\mathbf{d}=\boldsymbol{\varepsilon}R_1$ центра шара относительно центра сферы. В более общем случае в формуле (3.7) произведение модулей εg векторов $\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\mathbf{g}$ следует заменить их скалярным произведением $(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{g})$.

В заключение отметим, что существенное отличие данной задачи от тепловой конвекции в неконцентрическом сферическом слое [6] заключается в граничном условии (3.3). Это условие выражает сохранение полного числа реагирующих ионов, что имеет место для обратимых окислительно-восстановительных реакций [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 956 с.
2. *Черненко А. А.* К теории прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита.— Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 5, с. 1129–1131.
3. *Северук И. Г.* О стационарной тепловой конвекции в шаровом слое жидкости.— Уч. зап. Пермск. ун-та, 1958, т. 16, вып. 3, с. 47–54.
4. *Singh S. N., Elliott J. M.* Natural convection between concentric spheres in a slightly thermally stratified medium.— Int. J. Heat and Mass Transfer, 1981, v. 24, № 3, p. 395.
5. *Григин А. П., Ильин Б. И., Петькин Н. В.* Стационарная конвективная диффузия в тонком сферическом слое.— Электрохимия, 1980, т. 16, № 5, с. 714–717.
6. *Weber N., Powe R. E., Bishop E. H., Scanlan J. A.* Heat transfer by natural convection between verically eccentric spheres.— Trans. ASME, J. Heat Transfer, 1973, v. 95, № 1, p. 47–52.

Москва

Поступила в редакцию
16.VIII.1982