МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 5 • 1987

УДК 532.51.013.4:537.3:541.1

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА КРИТИЧЕСКОЕ ЧИСЛО РЭЛЕЯ В РАСТВОРЕ С КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

ГРИГИН А. П., ШАПОВАЛОВ А. П.

Рассматривается влияние кулоновских объемных сил на конвективную устойчивость несжимаемой жидкости в плоском слое. В жидкости с неоднородной плотностью, помещенной в гравитационное поле, возникает естественная конвекция, если число Рэлея превышает критическое значение. Неоднородная плотность может образоваться как в результате неоднородного нагрева жидкости, так и вследствие градиента концентрации растворенных в жидкости веществ, в последнем случае употребляется также термин «концентрационная поляризация раствора» [2]. Концентрационная поляризация, т. е. градиент концентрации растворенных веществ, возникает в растворе электролита при прохождении через него постоянного электрического тока, если только электрохимическая реакция идет по диффузионной кинетике, т. е. величина тока лимитируется не электродными процессами, а скоростью доставки реагирующих веществ к электродам. В электрохимических системах с диффузионной кинетикой величина тока может сильно зависеть от вектора напряженности гравитационного поля. Для цилиндрического слоя эта зависимость теоретически и экспериментально исследована в [3], в плоском слое – в [4]. В последней работе градиент плотности раствора возникал в результате прохождения электрического тока через раствор сульфата меди $CuSO_4$ в ячейке, образованной двумя горизонтально расположенными плоскими медными электродами. Перенос заряда в данном растворе осуществляют ионы меди Cu^{++}. Так как анод растворяется, а катод растет, концентрация ионов Cu^{++} на аноде возрастает, а у катода она уменьшается, в результате в системе возникает градиент концентрации растворенных веществ, что приводит к градиенту плотности раствора. При прохождении постоянного тока анионы, т. е. ионы SO_4^{--}, не принимают участия в переносе заряда, имеет место лишь перераспределение их концентрации по объему ячейки. Анионы перераспределяются так, чтобы компенсировать объемный заряд, вызванный неоднородным распределением катионов, однако полной компенсации заряда не происходит, в результате возникает плотность кулоновских сил, действующих на раствор. Экспериментально установлено [4], что при прохождении тока через раствор сульфата меди число Рэлея, при котором возникала конвекция, оказывалось значительно меньше критического значения 1708. Наблюдаемое уменьшение критического числа Рэлея нельзя объяснить дополнительным изменением плотности раствора вследствие джоулева разогрева. В данной работе показано, что изменение критического числа Рэлея вызвано влиянием на конвективную устойчивость объемного заряда, который образуется в растворе при прохождении через него электрического тока.

1. Система уравнений, описывающая прохождение тока через раствор бинарного электролита, помещенного в гравитационное поле, в приближении Буссинеска имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}=-\frac{1}{\rho}\nabla P+\nu\Delta\mathbf{v}+\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c_1}c_1+\frac{\partial\rho}{\partial c_2}c_2\right)\mathbf{g}+\frac{q(c_1-c_2)}{\rho}\mathbf{E} \tag{1.1}$$

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

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}+\operatorname{div}\left[-D_i\nabla c_i-(-1)^i\frac{D_i q}{T}c_i\mathbf{E}+c_i\mathbf{v}\right]=0 \tag{1.3}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{E}=\frac{4\pi}{\xi_0}q(c_1-c_2) \tag{1.4}$$

Здесь $\mathbf{v}$ — скорость раствора, c_i — концентрация катионов, $i=1$, и анионов, $i=2$, D_i — коэффициенты диффузии, T — абсолютная температура в энергетических единицах, q — заряд ионов, $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля.

Уравнения (1.3) выражают законы сохранения для катионов и анионов, поток ионов имеет диффузионную, миграционную и конвективную составляющие. В правую часть уравнения Навье — Стокса наряду с силами плавучести входит плотность кулоновских сил. Граничные условия имеют вид

$$\mathbf{v}=0 \quad (z=0); \qquad \mathbf{v}=0 \quad (z=d) \tag{1.5}$$

$$E=E_k \quad (z=0); \qquad E=E_A \quad (z=d) \tag{1.6}$$

$$\frac{dc_2}{dz}+q\frac{c_2}{T}E=0 \;\; (z=0); \qquad \frac{dc_2}{dz}+q\frac{c_2E}{T}=0 \;\; (z=d) \tag{1.7}$$

$$\frac{1}{d}\int\limits_0^d c_2\,dz=c_0, \qquad \int\limits_0^d E\,dz=u \tag{1.8}$$

где u — разность потенциалов между электродами, E_k — напряженность поля на катоде, E_A — напряженность поля на аноде; E_k и E_A — параметры данной задачи и сами по себе не могут быть найдены в рамках уравнений диффузионной кинетики. Предполагается, что анионы не участвуют в электродных реакциях, поэтому их поток на поверхность электродов равен нулю (1.7). Закон сохранения полного числа анионов в объеме выражен в форме (1.8).

2. Система уравнений (1.1)—(1.4) допускает стационарное решение с полем скоростей раствора, тождественно равным нулю. Для нахождения этого решения поместим начало декартовой системы координат на катоде, ось z направим перпендикулярно поверхности электрода. Учитывая, что при $\mathbf{v}=0$ все переменные зависят только от координаты z, систему уравнений (1.3)—(1.4) в безразмерных переменных можно представить в виде

$$-\frac{dc_1}{dz}+c_1E=I\frac{d}{D_1c_0} \tag{2.1}$$

$$\frac{dc_2}{dz}+c_2E=0 \tag{2.2}$$

$$\mu\frac{dE}{dz}=c_1-c_2, \qquad \mu=\left(\frac{r_D}{d}\right)^2 \tag{2.3}$$

где I — плотность тока катионов, d — расстояние между электродами, c_0 — концентрация ионов в растворе при отсутствии тока, T/qd — напряженность поля. В уравнении (2.2) постоянная интегрирования положена равной нулю, так как анионы не принимают участия в переносе заряда. В уравнение (2.3) входит малый параметр μ, равный квадрату отношения радиуса Дебая r_D к расстоянию между электродами d. Характерное значение радиуса Дебая в растворах электролитов лежит в пределах от 10 до 10^3 Å, если положить $r_D=10^2$ Å и $d=1$ см, то $\mu=10^{-12}$. Наличие столь малого параметра μ является характерной особенностью всех задач, связанных с кулоновской конвекцией в растворах электролитов [5—7].

Так как малый параметр μ стоит при старшей производной, система уравнений (2.1)—(2.3) относится к классу сингулярно возмущенных, ее решение состоит из объемной части и пограничных слоев вблизи поверхности электродов. В силу малости параметра μ их толщина также очень мала и не оказывает заметного влияния на конвективное движение раствора. Решение в объеме раствора ищется в виде ряда по малому параметру μ. Как следует из уравнения (2.3), в главном приближении по μ

выполняется равенство $c_1=c_2=c$. Вычитая (2.2) из (2.1) и интегрируя полученное уравнение, найдем

$$c=\frac{Id}{2D_1c_0}+c_k \tag{2.4}$$

где c_k — концентрация ионов на катоде.

Подставляя (2.4) в (1.8), найдем функциональную связь между током I и c_k

$$\frac{Id}{4D_1c_0}+c_k=1 \tag{2.5}$$

Так как концентрация ионов на катоде c_k не может быть отрицательной величиной, из (2.5) следует, что ток, проходящий через систему, достигает максимального значения $I_0=4D_1c_0/d$ при $c_k=0$, I_0 называют предельным током [2]. Если величина тока I, проходящего через ячейку, стремится к предельному значению I_0, концентрация ионов на катоде стремится к нулю, а распределение электрического поля и объемного заряда определяется следующими выражениями:

$$E=-\frac{T}{q}\frac{1}{z+\delta};\qquad Q=\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\frac{dE}{dz};\qquad \delta=\frac{I_0-I}{2I} \tag{2.6}$$

3. С помощью (2.6) получим систему уравнений для малых возмущений, которая в безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\frac{d^2}{\nu}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}=-\nabla P+\Delta\mathbf{v}+\gamma\left(\frac{\Delta\varphi\mathbf{k}}{z+\delta}-\nabla\varphi\frac{1}{(z+\delta)^2}\right)-\alpha\xi\mathbf{k} \tag{3.1}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{v}=0;\qquad \alpha=\frac{2c_0}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial c}\frac{d^3g}{\nu^2};\qquad \gamma=\frac{1}{\rho\nu^2}\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\left(\frac{T}{q}\right)^2 \tag{3.2}$$

$$\frac{d^2}{\nu}\frac{\partial\xi_i}{\partial t}+\operatorname{div}\left[-\nabla\xi_i-(-1)^i z\nabla\varphi+\frac{\xi_i\mathbf{k}}{z+\delta}+\frac{\nu}{D_i}z\mathbf{v}\right]=0 \tag{3.3}$$

$$\mu\Delta\varphi=\xi_1-\xi_2 \tag{3.4}$$

где ξ_1, ξ_2 — флуктуации катионов и анионов, φ — возмущение электрического потенциала, $\mathbf{k}$ — единичный вектор, направленный вдоль оси z, α — гравитационное число Грасгофа, γ — кулоновское число Грасгофа.

Решение системы ищется в виде ряда по малому параметру μ. Как видно из (3.4), в главном приближении по μ возмущения концентрации катионов и анионов равны: $\xi=\xi_1=\xi_2$. Так как плоский слой инвариантен относительно смещений, параллельных твердым поверхностям, решение системы уравнений (3.1)—(3.4) можно представить в виде ряда по $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$, где $\mathbf{r}$ — двумерный вектор, лежащий в плоскости XY, с коэффициентами, зависящими от координаты z. В силу линейности системы решение для каждого члена ряда можно искать независимо. Решение ищется в виде $(\mathbf{v}, \xi, \varphi)\sim e^{\lambda t}$, что приводит к задаче на собственные значения для λ. Обращение действительной части λ в нуль определяет границу неустойчивости, соответствующие возмущения называются нейтральными [1]. В рассматриваемом случае уравнения для нейтральных возмущений не самосопряженные, поэтому границу неустойчивости нужно искать с отличной от нуля мнимой частью λ, полагая $\lambda=i\lambda_2$.

Из (3.1) и (3.2) можно исключить давление и горизонтальные компоненты скорости, для этого применим оператор rot rot к (3.1) и спроецируем полученное уравнение на ось z. Сложим уравнения (3.3) и вычтем их, учитывая возмущения концентрации только в главном приближении по μ. Подставляя в полученные выражения неизвестные в виде $v_z=v(z)$, $\xi=\xi(z)$, $\varphi=\varphi(z)$, получим следующую систему уравнений для нейтральных возмущений:

$$\Delta_1^2 v - i\omega\Delta_1 v = p^2\gamma\left(\frac{2\varphi}{(z+\delta)^2} - \frac{\Delta_1\varphi}{z+\delta}\right) - p^2\alpha\xi$$

$$\frac{\nu}{D}v + (i\omega - \Delta_1)\xi = 0 \tag{3.5}$$

$$\frac{\nu}{\varkappa}v + \frac{d}{dz}\left(\frac{\xi}{z+\delta}\right) + z\Delta_1\varphi + \frac{d\varphi}{dz} = 0$$

$$\Delta_1 = \frac{d^2}{dz^2} - p^2; \quad \frac{1}{D} = \frac{D_1+D_2}{2D_1D_2}; \quad \frac{1}{\varkappa} = \frac{D_2-D_1}{2D_1D_2}; \quad \omega = \frac{d^2\lambda_2}{\nu^2}$$

$$v = \frac{dv}{dz} = \xi = \varphi = 0 \quad (z=0); \quad v = \frac{dv}{dz} = \xi = \varphi = 0 \quad (z=1)$$

Решение системы (3.5) ищется методом Галеркина. В соответствии с граничными условиями представим решение в виде следующих рядов:

$$v = z^2(1-z)^2(v_1 + zv_2 + \ldots z^{n-1}v_n)$$

$$\varphi = z(1-z)(\varphi_1 + z\varphi_2 + \ldots z^{n-1}\varphi_n) \tag{3.6}$$

$$\xi = z(1-z)(\xi_1 + z\xi_2 + \ldots z^{n-1}\xi_n)$$

где v_1, φ_1, $\xi_1, \ldots$ — неизвестные коэффициенты. Подставим (3.6) в (3.5), затем умножим первое уравнение на v, второе на ξ и третье на φ и проинтегрируем по z в пределах от 0 до 1, считая параметр δ много меньше единицы. В результате получается однородная система n линейных уравнений. Приравнивая детерминант системы к нулю и разделяя действительную и мнимую части, получаем систему двух уравнений, корни которых определяют число Рэлея $R = \alpha\nu/D$ и ω как функции параметра p, если считать $\gamma\nu/D$ и $D/\varkappa$ заданными числами. Функция $R(p)$ имеет минимум, которому соответствует критическое число Рэлея. Для нахождения критического числа Рэлея сначала проводится минимизация всех корней R_n по параметру p, затем среди них выбирается наименьший корень. Перед началом численных расчетов на ЭВМ задача решалась аналитически при учете только первых членов ряда (3.6). Такой расчет показал, что первое собственное значение с отличной от нуля мнимой частью $\omega \neq 0$ появляется в решении, только если выполняется неравенство $\gamma\nu D^{-1} > 20$. В эксперименте [4] значение параметра $\gamma\nu D^{-1}$ не превышало единицы, поэтому при численных расчетах случай колебательной неустойчивости исключался, т. е. в уравнениях (3.5) полагалось $\omega = 0$.

Для нахождения численного значения критического числа R_c была составлена программа на ЭВМ – СМ 4, в которой возможен учет 12 значащих цифр при операциях с числами, лежащими в пределах от 10^{-38} до 10^{38}. Входными условиями для работы программы были значения параметров $h_1 = \gamma\nu D^{-1}$ и $h_2 = D/\varkappa$, которые брались из таблиц [8] в соответствии с условиями эксперимента. Расчеты показали, что R_c монотонно убывает с ростом числа членов в (3.6), приближаясь к предельному значению. При $h_1 = 0$, что соответствует конвективной неустойчивости без учета кулоновских сил, значение $R_c = 1708$ получается из (3.6) при $n \geqslant 5$.

Для раствора сульфата меди значения параметров h_1 и h_2 соответственно равны 0, 4 и 5. Критическое число Рэлея, вычисленное на ЭВМ при $n = 12$, равно 1560, экспериментальное значение лежит в пределах 1520 ± 50.

Хорошее совпадение результатов данного расчета с экспериментом [4] показывает, что образование объемного заряда и кулоновских сил в растворах электролитов связано с нелинейностью уравнений диффузионной кинетики. В плоском слое плотность кулоновских сил, действующих на раствор, может быть найдена с помощью формул (2.6). Выяснение физического механизма образования кулоновских сил необходимо для построения электрогидродинамики растворов электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гершуни Г. З., Жуковицкий Е. М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
2. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
3. *Григин А. П., Петров В. А., Петькин Н. В.* Влияние гравитационного поля на диффузионную кинетику в ячейке с цилиндрическими электродами // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 1. С. 107–113.
4. *Baranowski B.* The Electrochemical analogen of the benard instability studied at isothermal and potentiostatic conditions // J. Non-Equilibr. Thermodyn. 1980. V. 5. № 2. P. 67–72.
5. *Григин А. П.* Кулоновская конвективная диффузия в неконцентрическом сферическом слое // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 3. С. 310–315.
6. *Григин А. П.* Кулоновская конвективная неустойчивость бинарного электролита в ячейке с плоскопараллельными электродами // Электрохимия, 1985. Т. 21. № 1. С. 52–56.
7. *Григин А. П.* Распределение объемного заряда, индуцированного прохождением постоянного электрического тока в ячейке с плоскопараллельными электродами, и мелкомасштабные диссипативные структуры в бинарном электролите // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 11. С. 1458–1462.
8. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.

Москва

Поступила в редакцию
29.III.1986