01; 03

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВОЗБУЖДЕНИЕ ЯЧЕЕК КОНВЕКЦИИ СИЛАМИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Е.Д.Эйдельман

Санкт-Петербургский химико-фармацевтический институт,
197022 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 12 января 1994 г.)

Показано, что в сильных электролитах при наличии термоэлектрического эффекта возможно ячеистое движение при подогреве сверху. Такое движение возникает из-за влияния концентрации ионов на поверхностное натяжение в достаточно тонких слоях электролита. В условиях возбуждения такой неустойчивости конвекция при подогреве снизу невозможна. В общем случае нагрев и концентрация действуют так, что взаимно стабилизируют механизмы возбуждения, создаваемые друг другом.

1. Известно, что при наличии потока [1] или сильного термоэлектрического эффекта [2] возможны радикальные изменения в условиях возбуждения термической конвекции в электролитах. Получает объяснение конвекция при подогреве сверху, запрещенная в обычной теории возбуждения ячеистого движения силами поверхностного натяжения [3], которые преобладают в тонких слоях.

В этой работе исследуются условия возбуждения неустойчивости в хорошо проводящей жидкой среде (сильном электролите), происходящей как из-за нагревания, так и из-за изменения концентраций носителей заряда. Оказывается, что их взаимодействие может приводить к тому, что в достаточно тонких слоях возбуждение будет происходить только при подогреве сверху, а при подогреве снизу станет невозможной.

Далее в разделе **2** эффект исследуется качественно и показана возможность такой инверсии. В разделе **3** приведено точное решение задачи о возбуждении, а в разделе **4** обсуждаются связанные с таким эффектом эксперименты.

2. В хорошо проводящей среде возможно протекание тока, обусловленного диффузией ($D^{\pm}$ — коэффициенты диффузии ионов соответствующих знаков), проводимостью ($\mu^{\pm}$ — подвижности ионов), термоэлектричеством ($\gamma^{+} = \gamma^{-} = \gamma$ — коэффициенты термоэдс, считаются одинаковыми, так как эффектами увлечения пренебрегаем) и конвективным движением. В равновесии отсутствуют ток проводимости и конвективный ток, а отсутствие тока ($\mathbf{j}^{\pm}$ — плотность тока, e — заряд иона) в целом приводит к тому, что градиенты концентрации ионов (концентрация ионов $n_0^+ = n_0^- = n_0$, в целом в равновесии выполняется условие квазинейтральности) и температуры T, $|\nabla T| = A$ дают взаимно уравновешивающие токи. Далее будет рассматриваться слой электролита бесконечный в направлениях x и y с осью z, перпендикулярной слою. Тогда

$$D^{\pm}\frac{d\,n_0^{\pm}}{d\,z} = \gamma\mu^{\pm}n_0\frac{d\,T_0}{d\,z}\,. \tag{1}$$

Используя то, что $D^{\pm} = \mu^{\pm}k_BT/e$ (k_B — постоянная Больцмана), получим

$$a\,A/T_0 \simeq |d\ln n_0/d\,z|\,, \tag{2}$$

где $a = \gamma e/k_B$ — число обычно порядка 1–10 (может быть до 100).

Это соотношение и показывает, что неоднородность температуры обусловливает перераспределение ионов и нарушение однородности концентрации приводит к неравномерному нагреву жидкости. Поэтому неважно, каково внешнее воздействие — нагрев [3] или поток [1], они все равно порождают друг друга. Так как в эксперименте удобнее греть слой, то будем для простоты употреблять такую терминологию.

Представим теперь, что в такой среде возникает флуктуация температуры T_1 и из-за теплопроводности появляется поток тепла $\varkappa\Delta T_1$ ($\varkappa$ — коэффициент температуропроводности). В среде нет тепловой однородности, поэтому существует и конвективный поток тепла vA, обусловленный конвективной (флуктуационной) скоростью v. Эти потоки компенсируют друг друга, и, значит, из-за флуктуации температуры возникает возмущение скорости $v \simeq \varkappa\Delta T_1/A$ или

$$v \simeq a\,\varkappa\,(\Delta T_1/T_0)/(d\ln n_0/d\,z)\,. \tag{3}$$

Конечно, конвективные движения переносят не только теплоту, но и массу, т. е. уравновешиваются конвективный перенос и перенос диффузией $D\Delta n_1 \simeq v\,d\,n_0/d\,z$, откуда по порядку величины

$$D^{\pm}n_1/n_0 \simeq a\,\varkappa\,T_1/T_0\,. \tag{4}$$

Значит, обусловливают друг друга не только градиенты равновесных, но и флуктуации температуры и концентрации. Однако если равновесные относительные градиенты температуры и концентрации попросту одинаковы (точнее, имеют один порядок величины), то относительная флуктуация n_1/n_0 много больше, чем T_1/T_0, так как в электролитах $\varkappa/D^{\pm} \gtrsim 10^2$ — большой параметр [4].

Как уже указывалось, рассматриваются тонкие слои, в которых создают неустойчивость (ячеистое движение) силы на поверхности. Представим теперь, что флуктуацию (как n_1, так и T_1) выносит на поверхность слоя. Там возникает сила поверхностного натяжения, уравновешивающая тангенциальные составляющие тензора напряжений [3]. Изменение же поверхностного натяжения обусловлено изменением коэффициента поверхностного натяжения α из-за термокапиллярного (зависимость от температуры, коэффициент $\sigma = -\partial\alpha/\partial T$), концентрационно-капиллярного (зависимость от концентрации, коэффициент $\theta = \partial\alpha/\partial n$) и электрокапиллярного (зависимость от потенциала φ или от $\nabla\varphi$, коэффициент $\chi = \partial\alpha/\partial\varphi$) эффектов. Конечно, все коэффициенты вычисляются при условии постоянства других переменных. Отметим, что коэффициенты σ и χ положительны [4]. Не рассматривая пока зависимости от потенциала (обоснование см. ниже в разделе **3**), найдем, что по порядку величины

$$\alpha_1 = \left(-\sigma + \theta\frac{\gamma e}{k_B}\,\frac{\varkappa}{D}\,\frac{n_0}{T_0}\right) T_1\,. \tag{5}$$

Отсюда видно, что флуктуация температуры вызывает флуктуацию поверхностного натяжения. При достаточно большой концентрации n_0 знак α_1 будет совпадать со знаком T_1, т. е. силы поверхностного натяжения будут способствовать движению от “холодного к горячему”, т. е. способствовать выходу на поверхность менее нагретых элементов жидкости. Тогда возможно возбуждение при подогреве сверху и невозможно при подогреве снизу.

3. Перейдем от качественного анализа к расчетам. Обычная [3] система уравнений для малых отклонений состоит из уравнения движения (точнее, его z проекции), после исключения потенциальных слагаемых и всех сил, кроме вязких (ν — коэффициент вязкости), $\Delta^2 v_z = 0$. Жидкость считается несжимаемой $\operatorname{div}\mathbf{v} = 0$. Уже упоминалось о равенстве потоков тепла. Точно это равенство выражается уравнением переноса тепла $\varkappa\Delta T \pm v_z A = 0$. Главное же — это два уравнения неразрывности токов $\operatorname{div}\mathbf{j}^{\pm} = 0$, где

$$\mathbf{j}_1^{\pm}/e = -D^{\pm}\nabla n_1 + \gamma\mu^{\pm} n_0\nabla T_1 + \mathbf{v} n_0 \pm \mu^{\pm} n_0 \nabla\varphi_1\,. \tag{6}$$

Как обычно [3], считается, что неустойчивость наступает апериодически. Из (6) легко найти, что выполняется соотношение

$$\Delta n_1 = \left(1 + \varkappa\,\frac{D^+ + D^-}{2D^+D^-}\right) a\,\frac{n_0}{T_0}\Delta T_1\,, \tag{7}$$

подтверждающее полученную выше оценку (4) и

$$\Delta\varphi_1 = \varkappa\,\frac{D^+ - D^-}{2D^+D^-}\,\gamma\Delta T_1\,, \tag{8}$$

обосновывающее фактическую зависимость эффектов возбуждения от флуктуаций поля. Ведь фактически [4] в сильных электролитах $D^+ \simeq D^- \simeq D$ и $\mu^+ \simeq \mu^- \simeq \mu$.

Записанные уравнения должны решаться с граничными условиями: на дне граница электролита с твердым массивом (“твердая, изотермическая”)

$$v_z = T_1 = n_1 = \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{\partial\varphi_1}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad z = 0\,, \tag{9}$$

другая граница — с воздухом (вокуумом) ("свободная, теплопроводящая")

$$v_z = 0; \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = -\frac{B}{h} T_1 \quad \text{при} \quad z = h \tag{10}$$

(B — число Био, определяющее условия теплоотдачи [3]) и условие для сил поверхностного натяжения, которое, используя уравнение неразрывности, можно записать как

$$\rho \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \alpha_1 = k_\perp^2 (\sigma T_1 - \theta n_1 - \chi \varphi_1) \,. \tag{11}$$

Здесь учтено, что в модели слоя в силу трансляционной симметрии все переменные пропорциональны

$$\cos(k_x x + k_y y) \tag{12}$$

с компонентами волнового вектора, определяющими размеры ячеек вдоль соответствующих осей λ_x, λ_y, т. е. с вещественными величинами

$$k_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2 \,; \quad k_\perp = \frac{2\pi}{\lambda} \,; \quad k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} \,; \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} \,. \tag{13}$$

Для потенциала следовало бы рассматривать поле вне слоя и затем использовать непрерывность перехода от поля в жидкости к полю вне его. Однако поле ведь вообще "слабое" (см. (8)), и флуктуации поля вне жидкости поэтому фактически на условия возбуждения не влияют. Будем считать, что $\partial \varphi_1 / \partial z = 0$ и при $z = h$.

Решение поставленной задачи возможно точно, но весьма громоздко.

Условие возбуждения при теплоизолированности границы $z = h$ ($B = 0$) и, если пренебречь влиянием поля, имеет вид ($s = k_\perp h$)

$$8s(s - \mathrm{ch}(s)\,\mathrm{sh}(s)) = \pm(M_T - M_n P_n)(\mathrm{sh}^3(s) - s^3\,\mathrm{ch}(s)) \,, \tag{14}$$

где числа, определяющие условия возбуждения

$$M_T = \frac{\sigma A h^2}{\rho \nu \varkappa} \,; \quad M_n = \frac{\theta n_0 h}{\rho \varkappa \nu} \frac{A h}{T_0} \frac{e \gamma}{k_B} \,; \quad M_\varphi = \frac{\chi \gamma A h^2}{\rho \varkappa \nu} \,, \tag{15}$$

— это число Марангони M_T для термокапиллярного эффекта [3] и числа того же типа для концентрационнокапиллярного M_n и электрокапиллярного M_φ эффектов. С ними связаны числа типа обычного числа Прандтля ($P = \nu / \varkappa$)

$$P_n = 1 + \frac{D^+ + D^-}{2 D^+ D^-} \varkappa \,; \quad P_\varphi = \frac{D^+ - D^-}{2 D^+ D^-} \varkappa \,, \tag{16}$$

соответственно "большой" P_n и "малый" P_φ параметры.

4. Очевидно, что при слабом термоэлектрическом эффекте ($\gamma = 0$) влияние зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации также мало́. Таким образом, рассматриваемый "концентрационно-капиллярный" эффект и есть проявление взаимодействия гидро- и электродинамических явлений, возникших из-за одной и той же причины, в данном случае нагревания. При $\gamma = 0$ условие возбуждения переходит в известное [3] условие возбуждения термокапиллярного эффекта с $M^* \simeq 80$ при $\lambda^* \simeq 3h$, соответствующим минимально необходимому нагреву, причем возбуждение возможно лишь при подогреве снизу.

В условиях действия только концентрационно-капиллярного эффекта ($\sigma = 0$) возбуждение возможно, появление ячеистого движения происходит лишь при подогреве сверху и ясно, что ячейка будет той же формы с $\lambda^*/h \simeq 3$ и может возникнуть, как только подогрев A или концентрация n_0 (точнее, их произведение) обеспечит значение

$$M_n P_n \gtrsim M_n^* P_n^* \simeq 80 \tag{17}$$

или при

$$A \geqslant A^* \gtrsim 80\,\frac{T\rho D^{\pm}\nu}{n\,\theta h^2 a} \simeq 10^3\text{–}10^6\text{град/м}\,, \tag{18}$$

что вполне достижимо.

При совместном действии и термокапиллярного, и концентрационно-капиллярного эффектов условие возбуждения определяется числом $M_T - M_n P_n$. Видно, что при нагреве снизу концентрационный эффект стабилизирует термический, а при нагреве сверху, наоборот, термокапиллярность стабилизирует действие концентрационно-капиллярного эффекта.

Основной величиной, определяющей все предыдущие вычисления, является коэффициент поверхностного натяжения, который в слабых растворах сильных электролитов можно записать как [5]

$$\lambda = \frac{n\,e^2}{\varepsilon\,c}\ln\left[R_D^{1/2}\left(\frac{n}{c}\right)^{1/3}\right]\,, \tag{19}$$

где c — относительная концентрация ионов, а дебаевский радиус $R_D = e^2/(\varepsilon k_B T)$ определяет влияние ионов друг на друга.

Отсюда ясно, что величина

$$\frac{M_n P_n}{M_T} \simeq \frac{e\gamma}{k_B}\frac{\varkappa}{D}\,c\ln\left[R_D^{1/2}\left(\frac{n}{c}\right)^{1/3}\right] \tag{20}$$

линейно зависит от концентрации (и еще через "кулоновский" логарифм). Основная зависимость связана с эффектом термокапиллярности (через $a = e\gamma/k_B \simeq 1$–10) и через "большой параметр" $\varkappa/D \simeq 100$. Отсюда следует, что в достаточно тонких слоях, когда действует механизм возбуждения силами поверхностного натяжения, фактически конвекция при подогреве снизу невозможна, а должно возбуждаться ячеистое движение при подогреве сверху. Достаточный нагрев можно обеспечить, например, нагревом лазерным излучением, если обеспечить условия отсутствия испарения.

Автор благодарен В.И. Иоффе за плодотворные дискуссии.

Список литературы

[1] *Гуревич Л.Э., Иоффе И.В.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1133.

[2] *Иоффе И.В., Эйдельман Е.Д.* // Письма в ЖТФ. 1978. Вып. 4. С. 193.

[3] *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1971.

[4] Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

[5] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука,1976.