

КОНВЕКТИВНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*А. П. Григин**

*Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 января 2004 г.

Показано, что при прохождении тока через растворы электролитов в результате увлечения ионами своих гидратных оболочек возникают диффузионный поток молекул воды и внутренняя конвекция, имеющая аналогии с внутренней конвекцией в сверхтекучих растворах $\text{He}^3 + \text{He}^4$. Получены гидродинамические условия, при которых обращается в нуль полный поток воды на твердой поверхности. Методом Кармана рассмотрена теория конвективного пограничного слоя на вертикальной пластине. Приведена оценка диффузионно-механического эффекта в тонких капиллярах.

PACS: 47.10.+g

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, при движении электрона в ионном кристалле возможно явление автолокализации заряженной частицы в поляризационной яме. При движении такой квазичастицы — полярона — потенциальная яма движется вместе с электроном. Однако при этом диполи остаются в узлах решетки и при движении полярона потенциальная яма как бы всякий раз исчезает и вновь создается из все новых и новых диполей.

В полярных жидкостях возможен другой механизм движения заряженных частиц. Здесь, как и в ионных кристаллах, вокруг заряженной частицы образуется поляризационная яма, т. е. ионы окружены поляризованными молекулами воды, которые и образуют гидратную оболочку. Гидратная оболочка формируется в результате химической связи, т. е. квантового обменного взаимодействия между ионами и молекулами воды, в основе которого лежит принцип Паули симметрии волновых функций. При этом образуется прочная химическая связь между ионом и молекулами воды. При сильной связи во время движения частицы энергетически выгодно не разрушать всякий раз эту поляризационную яму, а передвигаться вместе с ней, сохраняя в окружении частицы те же самые молекулы воды. Таким

образом, в растворах электролитов диффузионный поток ионов будет сопровождаться потоком связанных с ними молекул воды. На поверхности металла в условиях электролиза ионы будут переходить из раствора в решетку металла. Молекулы их гидратных оболочек будут при этом накапливаться на поверхности металла до тех пор, пока не возникнет внутренняя конвекция — гидродинамический поток жидкости за счет ее генерации на поверхности металла. Внутренняя конвекция в растворах электролитов, конечно, отличается от внутренней конвекции в сверхтекучем гелии, однако имеются и аналогии.

Внутренняя конвекция хорошо известна в физике квантовых жидкостей, где этот термин обозначает противоток нормальной и сверхтекучей компонент, который возникает в квантовых растворах при приложении градиента температуры. Поток сверхтекучей компоненты направлен вдоль градиента температуры из областей с низкой температурой в области более нагретой жидкости [1]. Двухжидкостная гидродинамика, т. е. гидродинамика с внутренней конвекцией, приводит к целому ряду эффектов. В частности, конвективная неустойчивость в квантовых растворах $\text{He}^3 + \text{He}^4$ возникает при подгреве снизу, а не сверху, как в нормальных жидкостях [2]. Аналогии двухжидкостных эффектов, например, термомеханический эффект, известны также и в нормальных жидкостях [3]. Можно ожидать,

*E-mail: grigin@ns.elchem.ac.ru

что в растворах электролитов внутренняя конвекция, обусловленная диффузионным переносом молекул воды ионами, также приведет к новым эффектам.

2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Найдем связь между нормальной компонентой v_n скорости жидкости на поверхности металла и потоком I ионов на эту поверхность. Обозначим через $n_{\text{H}_2\text{O}}$ число молекул воды, которые генерируются на единице поверхности электрода в единицу времени. Для $n_{\text{H}_2\text{O}}$ справедливо соотношение

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = Ir, \quad (1)$$

где r — координационное число, т. е. число молекул воды, которые прочно связаны с ионом и движутся вместе с ним.

Плотность диффузионного потока массы воды на поверхности электрода, $Q_{\text{H}_2\text{O}}$, в соответствии с формулой (1) определяется выражением

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} r I}{N}, \quad (2)$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярная масса воды в граммах, N — число Авогадро. Формула (2) описывает поток массы воды из объема раствора к поверхности катода. Из-за того что поверхность металла непроницаема для молекул воды, полный поток на поверхности металла должен обращаться в нуль, поэтому на границе металла должно выполняться равенство

$$v_n \rho + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \quad (3)$$

где ρ — плотность жидкости. Из формулы (3) найдем скорость внутренней конвекции на поверхности металла:

$$v_n = -\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} r}{N \rho} I. \quad (4)$$

Таким образом, граничные условия для нормальной и тангенциальной компонент скорости на поверхности металла имеют вид

$$v_n|_s = -\alpha I|_s, \quad v_t|_s = 0, \quad (5)$$

где $\alpha = M_{\text{H}_2\text{O}} r / N \rho$.

Граничные условия (5) имеют такой же вид, как и для нормальной компоненты сверхтекучего HeII, поэтому можно ожидать, что и в растворах электролитов возможны эффекты, аналогичные двухжидкостным эффектам в сверхтекучем HeII.

3. КОНВЕКТИВНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим вертикально расположенный металлический электрод, на котором происходит осаждение ионов этого же металла. При осаждении металла концентрация ионов вблизи поверхности электрода уменьшается, что приводит к уменьшению плотности раствора и возникновению архимедовых сил плавучести. Силы плавучести вызывают движение раствора, в результате чего в системе возникает свободная концентрационная конвекция. При числах Рэлея $Ra > 10^4$ свободную конвекцию можно рассматривать в приближении пограничного слоя. Разместим начало системы координат на нижнем конце металлической пластины, ось x направим вертикально вверх, а ось y — нормально к поверхности металла. Система уравнений пограничного конвективного слоя в безразмерных переменных имеет следующий вид [4]:

$$\frac{D}{v} (\mathbf{V} \cdot \nabla) V_x = \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} + \frac{g H^3 c_0}{v D \rho} \frac{\partial \rho}{\partial c} C, \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0, \quad (7)$$

$$-\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} = 0. \quad (8)$$

При переходе к безразмерным переменным за единицу скорости выбрано отношение D/H , за единицу длины — высота H электрода, за единицу концентрации — равновесная концентрация раствора c_0 , за единицу потока частиц — отношение $D c_0 / H$.

Для нахождения решения системы уравнений (6)–(8) используем метод фон Кармана [5]. В этом методе граничные условия для скорости и концентрации ставятся не на полубесконечном интервале $(0, \infty)$, а на конечном — $(0, \delta)$, где $\delta = \delta(x)$ — толщина пограничного слоя. Граничные условия, соответствующие полному поглощению ионов на поверхности металла, в приближении Кармана имеют вид

$$V_x|_{y=0} = 0, \quad V_x|_{y=\delta} = 0, \quad \frac{\partial V_x}{\partial y} \Big|_{y=\delta} = 0, \quad (9)$$

$$V_y|_{y=0} = -\gamma I, \quad (10)$$

$$C|_{y=0} = 0, \quad C|_{y=\delta} = 1, \quad \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=\delta} = 0, \quad (11)$$

где

$$\gamma = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} r}{N \rho} c_0.$$

В методе Кармана дифференциальные уравнения (6) и (8) заменяются интегральными. Проинтегрируем уравнения (6) и (8) по y в пределах от $y = 0$ до $y = \delta$. Учитывая граничные условия (9), (11), получим следующую систему уравнений:

$$0 = - \left. \frac{\partial V_x}{\partial y} \right|_{y=0} + \text{Ra} \int_0^\delta (C - 1) dy, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} + \int_0^\delta \left[V_x \frac{\partial(C-1)}{\partial x} + V_y \frac{\partial(C-1)}{\partial y} \right] dy = 0. \quad (13)$$

В уравнении (12) в главном приближении по малому параметру D/v опущен нелинейный член. Вычисляя в (13) интеграл по частям и используя граничное условие (10), уравнение (13) можно преобразовать к следующему виду:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} - \gamma I + \frac{d}{dx} \int_0^\delta V_x (C - 1) dy = 0. \quad (14)$$

Неизвестные функции в методе Кармана — скорость раствора и концентрация ионов — ищутся в виде полиномов, которые удовлетворяют граничным условиям (9) и (11). Простейшие из них имеют следующий вид:

$$V_x = U \frac{y}{\delta} \left(1 - \frac{y}{\delta} \right)^2, \quad (15)$$

$$C - 1 = - \left(1 - \frac{y}{\delta} \right)^2, \quad (16)$$

где U и δ — функции переменной x .

В соответствии с (16) поток ионов на поверхность металла имеет вид

$$I = - \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = - \frac{2}{\delta}. \quad (17)$$

С помощью формулы (17) запишем следующую систему уравнений для U и δ :

$$- \frac{U}{\delta} + \frac{\text{Ra} \delta}{3} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{2 + \gamma}{\delta} - \frac{d}{dx} \left(\frac{U \delta}{30} \right) = 0. \quad (19)$$

Интегрируя систему уравнений (18), (19) с граничными условиями $\delta|_{x=0} = 0$ и используя (17), получим для плотности тока выражение

$$I = -2 \left[\frac{\text{Ra}}{(1 + \gamma)240} \right]^{1/4} x^{1/4}, \quad (20)$$

где

$$\text{Ra} = \frac{gH^3 c_0}{vD\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

— концентрационное число Рэлея.

Интегрируя (20) по всей поверхности пластины, получим число Шервурда в виде

$$\text{Sh} = \frac{8}{3} \left[\frac{\text{Ra}}{240(1 + \gamma)} \right]^{1/4} x^{1/4}. \quad (21)$$

Как видно из (21), внутренняя конвекция в растворах электролитов приводит к увеличению толщины конвективного пограничного слоя и уменьшению числа Шервурда.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в растворах электролитов диффузионный поток ионов при сильной связи с гидратной оболочкой сопровождается диффузионным потоком молекул воды. Если на поверхности металла осуществляется переход ионов из раствора в металл, то происходит освобождение их гидратных оболочек и возникает внутренняя конвекция, имеющая некоторые аналогии с внутренней конвекцией в сверхтекучих растворах. Полный поток воды на поверхности металла должен обращаться в нуль, поэтому выполняется граничное условие (3), из которого следует, что скорость раствора должна удовлетворять граничным условиям (5). Эти граничные условия имеют такой же вид, как и граничные условия для нормальной компоненты в сверхтекучем гелии, если поток частиц I заменить потоком сверхтекучей компоненты. Поэтому в растворах электролитов должны существовать двухжидкостные эффекты, аналогичные двухжидкостным эффектам в сверхтекучих жидкостях. Рассмотрим, например, диффузионно-механический эффект, который является аналогом термомеханического эффекта в HeII. Предположим, что на концах тонкого капилляра длиной L и радиусом R существует разность концентраций ионов $\Delta c = c_2 - c_1$, в результате которой возникает диффузионный поток

$$I = -\pi r R^2 \frac{D \Delta c}{L}.$$

Этот поток частиц будет сопровождаться диффузионным потоком воды, который равен $Q = \alpha I$.

Если поставить граничное условие, при котором полный поток растворителя через сечение капилляра равен нулю, то на концах капилляра должна возникнуть разность давлений, которая, как легко видеть, определяется выражением

$$\Delta p = \alpha \frac{8\eta D \Delta c}{R^2}, \quad (22)$$

где η — динамическая вязкость. Формула (22) не учитывает конвективного потока ионов, поэтому она справедлива при

$$\gamma = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} r}{N \rho} \Delta c \ll 1.$$

Как видно из формулы (21), внутренняя конвекция и двухжидкостные эффекты в растворах электролитов определяются безразмерной величиной γ , которая пропорциональна концентрации частиц (11). Значение γ при $c_0 = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $r = 10$ равно $\gamma = 1.8$, поэтому для не сильно разбавленных

растворов параметр γ составляет величину порядка единицы.

В связи с граничными условиями (5) можно считать, что гидродинамика растворов электролитов занимает промежуточное положение между гидродинамикой нормальных и сверхтекучих жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Халатников, *Теория сверхтекучести*, Наука, Москва (1971).
2. А. П. Григин, ЖЭТФ **97**, 1853 (1990).
3. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ **59**, 1819 (1970).
4. Б. Гебхарт, Й. Джалурия, Р. Махаджан, Б. Саммакия, *Свободноконвективные течения, тепло- и массообмен*, т. 1, Мир, Москва (1991).
5. Von Karman, Z. Angew. Math. Mech. **1**, 233 (1921).