

УДК 541.135

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ПРОИЗВОЛЬНО ДВИЖУЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

А. Л. Вировлянский, А. Н. Малахов

Рассматривается движущийся слабый раствор сильного электролита. Показано, что в тех точках пространства, где частицы жидкости испытывают ускорение, возникает электрическое поле. Получена формула, позволяющая вычислить напряженность этого поля по заданной зависимости поля скоростей движущегося раствора от времени.

Известно, что распространение акустических волн в растворе электролита сопровождается появлением переменного электрического поля внутри раствора [1, 2]. Причина данного эффекта заключается в разделении зарядов из-за различий масс и подвижностей катионов и анионов, вследствие чего ионы разных знаков по разному увлекаются движущимся растворителем. Подобное разделение может происходить, в принципе, при любом движении раствора, когда частицы жидкости испытывают ускорение. В данной работе выводится и анализируется формула, позволяющая вычислить напряженность электрического поля, вызванного произвольным движением слабого раствора сильного электролита. Движение раствора предполагается заданным, т. е. поле скоростей известно в каждый момент времени. Полученная формула для оценки значений электрических полей, обусловленных этим эффектом, годится также и в океане, поскольку океан является раствором сильного электролита. В качестве примера рассматривается электрическое поле, обязанное поперхностной гравитационной волне.

Пусть в растворе имеются ионы N сортов. Радиус-вектор положения иона p -го сорта обозначим через $s_p(t)$. Через $s(t)$ обозначим радиус-вектор центра физически бесконечно малого объема, в котором находится данный ион. При $t = -\infty$ s_p совпадал с s . Так как радиус иона вместе с сольватной оболочкой всего лишь в несколько раз больше молекулы растворителя, ион почти полностью увлекается растворителем. Вследствие этого расстояние $|s_p - s|$ остается заведомо много меньше любых характерных пространственных масштабов движения растворителя, хотя оно и меняется с течением времени. Далее будем предполагать концентрацию электролита достаточно малой — молекул растворителя много больше, чем ионов. Это предположение позволяет пренебречь трением ионов друг о друга. Тогда уравнение движения иона p -го сорта имеет вид

$$m_p \ddot{s}_p = -a_p (\dot{s}_p - s) + e_p E + \rho V_p \ddot{s}, \quad (1)$$

где m_p , a_p , e_p , V_p — соответственно масса, коэффициент трения, заряд и объем иона вместе с сольватной оболочкой, E — напряженность электрического поля в месте нахождения иона, ρ — плотность растворителя. Последнее слагаемое в (1) представляет собой силу, обусловленную градиентом давления [2, 3]. Релаксационной, электрофоретической и диффузионной поправками пренебрегаем. В новых переменных $\xi_p \equiv s_p - s$ уравнение (1) выглядит следующим образом:

$$m_p \dot{\xi}_p = -a_p \dot{\xi}_p + e_p E - \bar{m}_p \ddot{s}. \quad (2)$$

Здесь $\bar{m}_p \equiv m_p - \rho V_p$. Оценки показывают, что для реальных электролитов $m_p/a_p \leq 10^{-13}$ с [1], что заведомо много меньше любых характерных времен гидродинамического движения. Это обстоятельство позволяет пренебречь левой частью (2).

Введем в рассмотрение вектор плотности дипольного момента $\mathbf{P} \equiv \sum_{p=1}^N e_p \nu_p \xi_p$, где ν_p — число ионов p -го сорта в единице объема.

Если число Маха много меньше единицы (в гидродинамике это условие практически всегда выполняется), то можно пренебречь отличием ν_p от его равновесного значения. При этом из (2) легко получить, что

$$\dot{\mathbf{P}} = \sum_{p=1}^N \frac{e_p^2 \nu_p}{a_p} \mathbf{E} - \sum_{p=1}^N \frac{m_p e_p \nu_p}{a_p} \ddot{\mathbf{s}}. \quad (3)$$

Ввиду медленности гидродинамического движения возникающее электрическое поле мы будем описывать квазистатически. Поскольку в раствор не внесены извне никакие заряды, то $\operatorname{div} \mathbf{P} = -\epsilon \operatorname{div} \mathbf{E}$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Из этого равенства и из условия обращения \mathbf{E} и \mathbf{P} в нуль на бесконечности следует, что $\mathbf{P} = -\epsilon \mathbf{E} + \operatorname{rot} \mathbf{f}$, где \mathbf{f} — некая векторная функция. Таким образом, безвихревая часть поля \mathbf{P} пропорциональна \mathbf{E} (в электростатике \mathbf{E} — безвихревое поле). Выделяя безвихревую часть векторного уравнения (3), получим

$$\dot{\mathbf{E}} = -\alpha \mathbf{E} + \beta \ddot{\mathbf{s}}, \quad (4)$$

где $\ddot{\mathbf{s}}_g$ — безвихревая часть векторного поля $\ddot{\mathbf{s}}$, $\alpha = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{p=1}^N \frac{e_p^2 \nu_p}{a_p}$,

$\beta = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{p=1}^N \frac{\bar{m}_p e_p \nu_p}{a_p}$. Отметим, что для заданного поля скоростей, обращаемого в нуль на бесконечности, разделение $\ddot{\mathbf{s}}$ на соленоидальную и безвихревую части выполняется однозначно.

Первый член в правой части описывает релаксацию поля к равновесному состоянию из-за притяжения зарядов, второй член характеризует «растаскивающее» действие движения растворителя. Решение (4) равно

$$\mathbf{E}(t) = \beta \int_{-\infty}^t \exp[-\alpha(t-t_1)] \ddot{\mathbf{s}}_g(t_1) dt_1. \quad (5)$$

Здесь \mathbf{E} — напряженность электрического поля, которую зафиксирует наблюдатель, движущийся вместе с определенной частицей жидкости (лагранжево описание). Теперь вычислим напряженность в данной точке пространства $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ (эйлерово описание). Пусть $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ — заданная эйлерова скорость движения раствора. Из (5) видно, что $\mathbf{E}(t)$ фактически определяется значениями $\mathbf{s}(t)$ в интервале $(t, t-\tau)$, где τ порядка нескольких $1/\alpha$.

Пусть $\mathbf{s}(t) = \mathbf{r}$. Воспользуемся равенством $\dot{\mathbf{s}} = \mathbf{v}(t, \mathbf{s}(t))$. Очевидно, что при

$$|\dot{\mathbf{s}}| \alpha^{-1} \ll L, \quad (6)$$

где L — наименьший пространственный масштаб движения растворителя, в интервале $(t, t-\tau)$ $\mathbf{s} = \mathbf{v}(t, \mathbf{r})$. Аналогично $\dot{\mathbf{s}} = \partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}$. Таким образом, окончательно

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \beta \int_{\mathcal{E}}^t \exp[-\alpha(t - t_1)] \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right] \Big|_{\mathbf{r}, t_1} dt_1, \quad (7)$$

где индекс g означает, что берется лишь безвихревая часть векторного поля в квадратных скобках. Например, если рассматривается движение несжимаемой жидкости ($\text{div } \mathbf{v} = 0$), то легко показать, что $[\partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}]_g = -\rho^{-1} \nabla P$, где P — давление в жидкости. Следует отметить, что неравенство (6) не является сколько-нибудь сильным ограничением. Как показывают оценки, оно выполняется практически всегда, даже при очень низких концентрациях электролита (так, для 0,001-мольного водного раствора NaCl значение $\alpha \sim 10^7 \text{ c}^{-1}$).

Для примера рассмотрим распространение плоской акустической волны. В данном случае поле скоростей безвихревое и индекс g в (7) можно опустить. Взяв $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ и, как обычно в линейной акустике, пренебрегая членом $(\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}$, из (7) сразу получим результат Дебая с m_p вместо m_p . Это отличие связано с тем, что Дебай в уравнениях движения не учитывал сил, обусловленных градиентом давления [2, 3].

В качестве другого примера рассмотрим электрическое поле, вызванное распространением поверхностных гравитационных волн. Здесь поле скоростей также безвихревое. Пусть невозмущенная поверхность раствора электролита бесконечной глубины совпадает с плоскостью xy . Ось z направлена вертикально вверх. Вдоль оси x распространяется плоская монохроматическая поверхностная гравитационная волна $\eta(x, t) = \eta e^{i(kx - \omega t)}$, η — вертикальное отклонение поверхности жидкости. Функция $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ такого движения жидкости хорошо известна (см., например, [4]), равно как и дисперсионное соотношение $\omega^2 = gk$. Для простоты рассмотрим 1 — 1-валентный электролит. Используя известное выражение для $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ и формулу (7), для напряженности электрического поля получим (как и в предыдущем примере, членом $(\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}$ пренебрегаем)

$$\left(\begin{array}{c} \mathcal{E}_x \\ \mathcal{E}_z \end{array} \right) = \frac{a_1 \bar{m}_2 - \bar{m}_1 a_2}{e(a_1 + a_2)} gk \bar{\eta} \left(\begin{array}{c} i \\ -1 \end{array} \right) e^{i(kx - \omega t) + kz}.$$

При выводе этой формулы учтено неравенство $\omega a_p \ll e_p^2 \nu_p / \epsilon \epsilon_0$, которое, как показывают оценки, обычно выполняется для тех частот, которые соответствуют поверхностным волнам. Оценим максимально возможную амплитуду электрического поля для частного случая. Пусть имеется водный раствор NaCl ($m_1 = 0,2 \cdot 10^{-24} \text{ кг}$, $m_2 = 0,3 \cdot 10^{-24} \text{ кг}$, $V_1 = 17,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, $V_2 = 4,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, $a_1 = 0,3 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$, $a_2 = 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$). Условие неопрокидывания поверхностной волны $k\eta < 0,14$. Таким образом,

$$|\mathcal{E}_x| = |\mathcal{E}_z| \leq 1 \text{ мкВ} \cdot \text{м}^{-1}. \quad (8)$$

Следует отметить, что электрическое поле может возникать и при стационарном движении раствора. При этом $\partial \mathbf{v} / \partial t = 0$ и поле определяется членом $(\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}$. В этом случае ионы «растаскивает» центробежная сила.

Описываемый в этой работе эффект является одной из причин появления электрического поля в морской воде. Подробное сравнение напряженностей такого рода полей с электрическими полями в океане, обусловленными другими причинами (движением воды в магнитном поле Земли и т. д. [5, 6]) будет проведено в следующей статье. Здесь мы отметим лишь то обстоятельство, что, как показывают оценки, при изучении общей картины электрических полей в океане данным эффектом пренебрегать нельзя. Действительно, значения напряженностей

электрических полей естественного происхождения в океане лежат, как правило, в интервале от десятых долей до нескольких десятков $мкВ \cdot м^{-1}$ [5, 6], который включает в себя и (8).

Из формулы (7) видно, что напряженность рассматриваемого электрического поля пропорциональна ускорению гидродинамического движения жидкости. Особенно больших значений ускорение, а значит и поле, может достигать в ультразвуковых волнах и на фронтах ударных волн. Так, например, для ультразвуковой волны частоты порядка сотен килогерц с числом Маха 10^{-5} напряженность имеет амплитуду $E \sim 10^{-3} В/м^{-1}$, а на фронте взрывной волны (число Маха 10^{-2} , толщина фронта $1,5 см$) $E \sim 1 В \cdot м^{-1}$. Эти оценки выполнены для того же частного случая, что и (8).

При использовании (7) для практических расчетов следует иметь в виду, что численные значения a_p , m_p , V_p , которые нужны для определения α и β , из справочной литературы можно найти лишь довольно грубо, причем погрешность трудно даже оценить. Дело в том, что представление ионов вместе с сольватными оболочками в виде твердых шариков, которым мы вслед за [1-3] неявно пользовались, не вполне строго (подробнее по этому поводу см. [7]). В связи с этим константы α и β сами подлежат экспериментальному определению для каждого конкретного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебье Р. — J. Chem. Phys., 1933, 1, p. 13.
2. Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона — М: Мир, 1968 — Т. 2, ч. А. с. 475
3. Hermans J — Phil. Mag. (7), 1938, 25, p. 426
4. Уизем Дж. Линейные и нелинейные волны. — М: Мир, 1977.
5. Акиндинов В. В., Нарышкин В. И., Рязанцев А. М. — Радиотехника и электроника, 1976, 21, вып. 5, с. 913.
6. Сочельников В. В. Основы теории естественного электромагнитного поля в море. — Л.: Гидрометеониздат, 1979.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов — М: Химия, 1966.

Горьковский государственный
университет

Поступила в редакцию
7 июля 1980 г

AN ELECTRIC FIELD OF ARBITRARY MOVING ELECTROLYTE

A. L. Virovlyanskij, A. N. Malakhov

A moving weak solution of a strong electrolyte is considered. It is shown that an electric field occurs in those points of the space where fluid particles experience acceleration. A formula has been derived which permits to calculate the strength of this field over the given dependence of the moving solution velocity field on the time.