

УДК 532.5

## ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ДВИЖУЩЕГОСЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

*А. Л. Вировлянский*

Рассматривается произвольное гидродинамическое движение коллоидного раствора. Показано, что в растворе возникает электрическое поле, пропорциональное безвихревой части поля ускорений жидкости. Найден коэффициент пропорциональности. Рассмотрены конкретные примеры.

1. Электрокинетические явления, возникающие при относительных перемещениях твердой и жидкой фаз в коллоидных растворах, т. е. растворах электролитов со взвешенными мельчайшими твердыми частицами, широко изучаются главным образом для стационарных движений (электрофорез, потенциал седиментации и т. п. [1]). В 1938 г. Рутгерс [2] и Германс [3] теоретически предсказали появление переменного электрического поля в коллоидном растворе при распространении в последнем акустической волны. Суть этого эффекта заключается в следующем. Все коллоидные частицы (КЧ) имеют заряд одинакового знака за счет адсорбции на своей поверхности ионов одного сорта. Вследствие этого каждая частица окружена экранирующим ионным облаком. В ускоренно движущемся растворе КЧ смещается относительно своего облака и система «частица + облако» приобретает дипольный момент. Наиболее полная к настоящему времени теория данного эффекта была построена Эндерби [4]. Она хорошо согласуется с экспериментом [5, 6].

Аналогичный механизм возникновения электрического поля действует при любом ускоренном движении раствора. В качестве примера отметим появление сильных электрических полей при транспортировке нефтепродуктов (керосина, бензина). В данном случае роль КЧ играют микроскопические капельки воды. Возникающие разности потенциалов достигают здесь сотен и тысяч вольт на 1 см [1], что может стать причиной пожара. Другим примером является генерация электрических полей в морской воде, движущейся с ускорением\*. Тот же эффект имеет место и при ускоренном протекании крови по кровеносным сосудам (роль КЧ при этом играют эритроциты).

Из приведенных примеров понятно, что изучение указанного механизма возникновения электрического поля представляет интерес для многих практических приложений. В упомянутой выше работе [4] вычислена напряженность поля, возникающего в растворе при распространении слабой акустической волны. В настоящей статье решается более общая задача. Основной целью здесь является вычисление напряженности электрического поля, генерируемого произвольным гидродинамическим движением раствора.

2. Далее предполагается, что 1) все КЧ — одинаковые твердые шарики, 2) концентрация электролита достаточно мала, так что для

\* Это лишь один из многих механизмов появления электромагнитного поля в морской воде. О других механизмах см. в [7].

описания ионного облака применима теория Дебая — Хюккеля, 3) среднее расстояние между КЧ много больше размеров одной частицы вместе с облаком, 4) подвижности всех ионов для упрощения формул полагаем одинаковыми. Такая модель коллоидного раствора была использована в [4]. Как будет видно из дальнейшего, никаких других предположений для вывода общей формулы фактически не потребуются.

Величина дипольного момента одной КЧ определяется движением растворителя вблизи ее поверхности в системе координат, связанной с частицей. Сравним число Рейнольдса этого движения  $Re_1$  (его пространственный масштаб порядка радиуса частицы) с  $Re_2$  — числом Рейнольдса макроскопического движения жидкости. Используем упрощенное уравнение движения КЧ [3]:  $(4\pi/3)R^3\rho\dot{\mathbf{v}} = -6\pi R\eta(\mathbf{v} - \mathbf{u})$ , где  $R$ ,  $\rho$  и  $\mathbf{v}$  — соответственно радиус, плотность и скорость КЧ,  $\mathbf{u}$  — скорость макроскопического движения раствора,  $\eta$  — динамическая вязкость растворителя. Искомая оценка имеет вид  $Re_1/Re_2 \approx 2R^3\rho/9\pi\eta l$ , где  $l$  и  $\tau$  — соответственно наименьшие пространственный и временной масштабы макроскопического движения. Данное отношение всегда заведомо много меньше единицы. Для водных растворов, например, оно практически никогда не превышает  $10^{-6}$ . Поэтому используемое ниже предположение о том, что  $Re_2 \ll 1$ , практически не нарушает общности (макроскопическое движение при этом вполне может быть турбулентным).

Из-за малости размера КЧ  $R \ll l$  и макроскопическое поле скоростей  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  вблизи частицы можно считать функцией лишь времени. При вычислении дипольного момента одной КЧ эта функция войдет только в линейные уравнения, так как  $Re_1 \ll 1$ . Поэтому  $\mathbf{u}$  удобно представить в виде  $\mathbf{u} = \int \mathbf{u}_\omega \exp(i\omega t) d\omega$  и определить вклад в дипольный момент каждой гармоники отдельно. Другими словами, надо найти дипольный момент КЧ для  $\mathbf{u}(t) \equiv \mathbf{u}_\omega \exp(i\omega t)$ . Данная задача была решена Эндерби в [4]. Сделанные в начале этого раздела предположения позволяют использовать его результат:

$$\mathbf{P} = - \frac{B(\kappa R) M \zeta \epsilon_0 i \omega}{\eta b T (\kappa^2 + i\omega/bT)} \mathbf{u}_\omega \exp(i\omega t), \quad (1)$$

где  $\mathbf{P}$  — дипольный момент,  $M$  — масса КЧ минус масса вытесненной ею жидкости,  $\zeta$  — электрокинетический или дзета-потенциал КЧ [1] (обычно он приближенно равен равновесному потенциалу поверхности частицы),  $\kappa^{-1}$  — дебаевский радиус ионного облака,  $B(\kappa R)$  — числовой множитель, монотонно меняющийся от  $2/3$  при  $\kappa R \ll 1$  до  $1$  при  $\kappa R \gg 1$ ,  $b$  — подвижность ионов электролита,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость растворителя. Обычно  $\kappa^2 b T > 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Поэтому для не слишком больших  $\omega$  можно пренебречь вторым слагаемым в скобках в знаменателе. В этом приближении легко найти плотность дипольного момента  $\mathbf{P} = N\mathbf{P}$  ( $N$  — среднее число КЧ в единице объема) для произвольного движения раствора. Интегрируя (1) по  $\omega$ , получим

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = - N M \zeta \epsilon_0 B(\kappa R) (\eta b T \kappa^2)^{-1} \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t),$$

где  $\dot{\mathbf{u}}$  по смыслу вывода этой формулы равно полной производной макроскопической скорости по времени, т. е.

$$\dot{\mathbf{u}} = (\partial \mathbf{u} / \partial t) + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u}.$$

В растворе возникает распределенный заряд плотности  $-\text{div } \mathbf{P}$ . По теореме Гаусса  $\text{div } \mathbf{E} = (-1/\epsilon_0) \text{div } \mathbf{P}$ . Отсюда

$$\mathbf{E} = (-1/\epsilon_0) \mathbf{P} + \text{rot } \mathbf{f} + \nabla \varphi,$$

где  $f$  и  $\varphi$  — функции координат и времени, причем  $\Delta\varphi = 0$ . Так как поле  $E$  безвихревое, то  $\text{rot}f$  полностью компенсирует вихревую часть поле  $P$ . Сторонних зарядов в растворе нет, и скорость (а значит и  $P$ ) на бесконечности обращается в нуль. Поэтому  $\nabla\varphi$  на бесконечности также обращается в нуль и уравнение  $\Delta\varphi = 0$  имеет решение  $\varphi = \text{const}$ . Таким образом, поле  $E$  равно безвихревой компоненте поля  $(-1/\epsilon\epsilon_0)P$ , т. е.

$$E = -NMB(xR)\zeta(\eta bT x^2)^{-1} \dot{u}_g, \quad (2)$$

где  $\dot{u}_g$  — безвихревая компонента поля ускорений.

Пренебрегая различиями подвижностей отдельных ионов (это приближение использовано при выводе (2)), легко показать, что  $x^2 bT = \sigma/\epsilon\epsilon_0$ , где  $\sigma$  — проводимость раствора. На основании этого (2) можно представить в виде

$$E(r, t) = -NM\zeta\epsilon\epsilon_0 B(xR)(\eta\sigma)^{-1} \dot{u}_g(r, t). \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что напряженность возникающего поля пропорциональна безвихревой компоненте поля ускорений макроскопического движения жидкости. Коэффициент пропорциональности зависит только от состава раствора.

3. Перейдем к обсуждению полученных формул. Прежде всего отметим, что нестационарность движения раствора не является принципиально необходимым условием возникновения электрического поля. Если макроскопическое поле скоростей не меняется с течением времени, фигурирующее в (2) и (3)  $u_g$  представляет собой безвихревую компоненту центростремительного ускорения частиц жидкости. В этом случае смещение КЧ относительно своих ионных облаков происходит под действием центробежных сил. Простым примером является вращение раствора как целого вокруг неподвижной оси. Возникающие при таком вращении разности потенциалов — так называемые центрифугационные потенциалы — хорошо изучены теоретически и экспериментально [1]. Как и должно быть, формула (3) приводит здесь к известным результатам.

Характер зависимости напряженности электрического поля от концентрации ионов в растворе качественно можно определить из следующих простых соображений. Известно, что с ростом концентрации уменьшаются и дзета-потенциал и дебаевский радиус КЧ [8]. При этом уменьшается и дипольный момент каждой КЧ, так как ускоренное движение приводит теперь к меньшей деформации ионного облака. Следовательно, напряженность макроскопического поля  $E(r, t)$  также становится меньше.

Изменение концентрации ионов означает изменение проводимости раствора. В соответствии со сказанным выше возникновения особенно сильных электрических полей следует ожидать в жидкостях с очень малой проводимостью. Это видно и из формулы (3). Особенно малых значений  $\sigma$  достигает в неводных растворах. Отмеченное в разд. 1 возникновение сильных электрических полей в углеводородных жидкостях, керосине, бензине связано с очень малой проводимостью последних ( $\sigma \approx 10^{-16}$  См/м) [1].

Чтобы получить представление о величинах полей, которые могут быть вызваны рассматриваемым в этой статье эффектом, проделаем численные оценки для конкретных растворов. Оценим, например, коэффициент пропорциональности  $E$  и  $u_g$  для коллоидного раствора, использованного в эксперименте, описанном в [5] ( $x^{-1} = 1,4 \cdot 10^{-8}$  м,  $\zeta = 0,04$  В,  $NM = 70$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta = 10^{-3}$  кг/м·с,  $T = 4,2 \cdot 10^{-21}$  Дж (300 К),

$b^{-1} = 0,2 \cdot 10^{-11}$  кг/с). Из (2) получим  $E = -300 \dot{u}_g$ , где  $E$  берется в мкВ/м, а  $\dot{u}_g$  — в м/с<sup>2</sup>.

Обратимся к указанному в разд. 1 примеру, когда в качестве коллоидного раствора взята кровь человека. Пользуясь данными о составе и свойствах крови из [9, 10] и формулой (2), получим  $E = 0,41 \dot{u}_g$ . Размерности  $E$  и  $\dot{u}_g$  здесь по-прежнему остаются равными соответственно мкВ/м и м/с<sup>2</sup>. Приведенное выражение является лишь грубой оценкой, так как концентрация эритроцитов (играющих роль КЧ) в крови настолько велика, что условие 3) (см. начало разд. 2) вывода формулы (2) здесь нарушается.

Прodelать аналогичные вычисления для другого указанного в разд. 1 примера — возникновения электрических полей в океане — гораздо сложнее. Дело в том, что в морской воде присутствует огромное число самых разнообразных взвешенных частиц [11]. В настоящее время, по видимому, еще нет достаточно подробной информации о составе этих частиц, для того чтобы можно было сделать сколько-нибудь достоверную оценку с помощью формул (2) и (3).

Автор благодарен А. Н. Малахову за внимание к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев О. Н. Электрокинетические явления.— Л.: Гос. ун-т, 1973.
2. Rutgers A.—Physica, 1938, 5, p. 46.
3. Hermans J.—Phil. Mag. (7), 1938, 25, p. 426; 26, p. 674.
4. Enderby J.—Proc. Roy Soc, 1951, A207, p. 329.
5. Yeager E., Dietrick H., Novorka F.—JASA, 1953, 25, p. 456.
6. Beck U., Zana R., Rohlf E.—TAPPI, 1978, 61, № 9.
7. Акиндинов В. В., Нарышкин В. И., Рязанцев А. М.—Радиотехника и электроника, 1976, 21, вып. 5, с. 913.
8. Киреев В. А. Краткий курс физической химии.— М.: Химия, 1978.
9. Чижевский А. Л. Электрические и магнитные свойства эритроцитов.— Киев: Наукова думка, 1973.
10. Регирер С. А. Лекции по биологической механике. Ч. I — М.: Гос. ун-т, 1980.
11. Океанология. Химия океана. Химия вод океана./Под ред. О. К. Бордовского и В. Н. Иваненкова.— М.: Наука, 1979.— Т. 1.

Институт прикладной физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 апреля 1981 г.,  
после переработки  
3 декабря 1981 г.

#### ELECTRIC FIELD OF A MOVING COLLOIDAL SOLUTION

A. L. Virulyanskiy

A correct hydrodynamic motion of a colloidal solution is considered. It is shown that an electric field occurs in the solution which is proportional to vortexless part of the fluid acceleration field. The proportionality coefficient has been found. Concrete examples are considered.