УДК 532.5

СИЛА ВЯЗКОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ТЕЛА В ЖИДКОСТИ В ПЛАЗМЕННО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Балданова Д.М., Танганов Б.Б.

[1] *ГОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», Улан-Удэ, e-mail: darbal@rambler.ru*

Главным звеном при установлении транспортных свойств в растворах электролитов в рамках предлагаемой нами плазменно-гидродинамической модели является сопряжение плазменного состояния вещества в растворах с известной задачей о колебательном режиме процесса «диссоциация-ассоциация» сферических тел в диэлектрической среде в гидродинамике. Качественное подтверждение подобной возможности следует из уравнения движения частиц под действием внешней электрической силы, согласно которому обеспечение постоянства скорости движения частиц предполагает равенство сил внешнего электрического поля и силы сопротивления среды. Тем самым, роль диссипативных процессов в данных равновесных условиях сводится к определению силы вязкости на основе адаптации уравнения Навье-Стокса и его следствий к колебаниям. Полученная таким образом сила вязкости для поступательно-колебательного движения сферических тел в жидких средах, включающая конвективную и диффузионную составляющие, позволила нам теоретически оценить электрическую проводимость растворов электролитов.

Ключевые слова: гидродинамика, уравнение Навье-Стокса, вязкость, электрическая проводимость, электролит

THE POWER OF VISCOSITY OF VIBRATIONAL-TRANSLATIONAL MOTION OF THE SPHERICALLY BODY IN THE LIQUID IN A PLASMA-HYDRODYNAMICS MODEL ELECTROLYTE SOLUTIONS

Baldanova D.M., Tanganov B.B.

East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: darbal@rambler.ru

The main element in determining the transport properties in electrolyte solutions under our proposed plasma-hydrodynamics model is the coupling of the plasma state of matter in solution with a known problem of the vibrational mode of the process of «dissociation-association» spherical bodies in a dielectric medium in hydrodynamics. Qualitative confirmation of such a possibility follows from the equations of motion of particles under the influence of external electrical power, according to which the provision of the constancy of the velocity of the particles implies the equality of the external electric field strength and the resistance of the medium. Thus, the role of dissipative processes in these equilibrium conditions is reduced to the determination of the viscous forces on the basis of the adaptation of the Navier-Stokes equations and its consequences to fluctuations. Thus obtained, the strength of the viscosity for the translational-vibrational motion of spherical bodies in liquid media, including the convective and diffusive components has allowed us to estimate theoretically the electrical conductivity of electrolyte solutions.

Keywords: hydrodynamicss, the Navier-Stokes equations, viscosity, electrical conductivity, electrolyte

В основе современного состояния теории растворов электролитов лежат электростатические представления Дебая-Хюккеля, не дающие возможности в полной мере описывать свойства растворов в широком диапазоне изменений концентраций. В связи с этим, представляет интерес плазменно-гидродинамическое приближение при изучении свойств растворов электролитов, в основе которого лежит сопряжение плазменного состояния частиц [1–3] в растворах с известной задачей гидродинамики о колебательном режиме процесса «диссоциация-ассоциация» сферических тел в диэлектрической среде. Целью данной работы является адаптация уравнения Навье-Стокса к колебаниям, которые совершают сольватированные частицы.

Рассмотрим движение некоторого сферического тела, совершающего гармонические малые колебания под действием силы давления ∇p, не учитывая при этом причины, обусловливающие данные колебания.

В качестве исходной предпосылки используем уравнение Навье-Стокса для несжимаемой жидкости при $\mathrm{div}V = 0$:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla)V = -\frac{\nabla p}{\rho} - \frac{\nabla \phi}{\rho} + \nu \Delta V, \quad (1)$$

где p – давление; $\nu = \dfrac{\eta}{\rho}$ – кинематическая вязкость; φ – гравитационный потенциал силы тяжести.

Действуя на обе части уравнения (1) оператором вихревого поля rot для колеблющихся тел в жидкости, получим выражение вида:

$$\frac{\partial}{\partial t} rotV = \nu \Delta rotV. \quad (2)$$

Видно, что данное выражение тождественно уравнению вязкости в форме:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \nu \Delta V. \quad (3)$$

Для гармонических колебаний возможно представление уравнения (2) в виде:

$$-\frac{i\omega}{\nu}=-k^2, \quad (4)$$

поскольку

$$\frac{\partial}{\partial t}=-i\omega \quad \text{и} \quad \Delta\equiv\frac{\partial^2}{\partial q^2}\equiv\left(+ik\right)^2=-k^2.$$

Согласно [1] волновое число k в виде:

$$k=\frac{1+i}{\delta}=\frac{1}{\delta}+\frac{i}{\delta} \quad (4\text{-a})$$

является комплексным. Реальным же физическим процессам отвечает его действительная часть

$$k=\frac{1}{\delta}, \quad (5)$$

где δ – глубина проникновения вихревого поля от тела в глубь жидкости:

$$\delta=\frac{1}{k}=\sqrt{\frac{2\nu}{\omega}}. \quad (6)$$

Далее для решения проблемы вязкости необходимо в уравнении (2) определить вид скорости V. Представим скорость движения сферического тела с радиусом R в виде [1]:

$$U=U_0\cdot e^{-it\omega}, \quad (7)$$

а движение жидкости, обусловливающее (7) в форме:

$$V=e^{-it\omega}rotrotUf_0 \quad (8)$$

где U_0 – величина постоянная, зависящая только от координат; f – площадь поверхности тела, обтекаемая жидкостью. Тогда равенство (2) с учетом выражений (4) и (8) примет вид:

$$\frac{i\omega}{\nu}rotrotrotU_0f=\Delta\, rotrotrotU_0f. \quad (9)$$

Рассматривается стационарное движение тела, для которого $\frac{\partial V}{\partial t}=0$ (например, для средней скорости движения V, не зависящей от времени). При малых числах Рейнольдса, когда скорости V малы: $\left(V\cdot\nabla\right)V=0$. Тогда уравнение Навье-Стокса в форме (1) приводится к виду $\eta\Delta V-\nabla p=0$. Действуя оператором rot на данное равенство, получим:

$$\eta\Delta rotV-rotgradp=0.$$

Согласно правилам векторного анализа [1]:

$$rotgradp=0 \quad \text{и} \quad rotV=rotrotrotfU_0=\left(graddiv-\Delta\right)rotfU_0=-\Delta rotfU_0. \quad (10)$$

Подставим значение

$$rotrotrotfU_0=-\Delta\, rotfU_0$$

в уравнение (9):

$$\Delta^2f+\frac{i\omega}{\nu}\Delta f=0. \quad (11)$$

Учитывая, что одной из форм оператора Лапласа Δ является $\Delta=\frac{1}{r^2}\left(\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right)$, то равенство (11) можно представить в виде:

$$\Delta^2f=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d\Delta f}{dr}=-\frac{i\omega}{\nu}\Delta f, \quad (12)$$

где величина Δf имеет для данной задачи экспоненциально затухающее решение, вследствие δ (6):

$$\Delta f=\text{const}\cdot\frac{e^{ikr}}{r}. \quad (13)$$

В уравнении (12) величины ω и ν не зависят явно от расстояния r. Поэтому введем общую константу A в форме

$$A=-\frac{i\omega}{\nu}\cdot\text{const}.$$

Тогда выражение (12) с учетом (13) примет вид:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Delta f}{dr}\right)=-\frac{i\omega}{\nu}\Delta f\cdot r^2=-\frac{i\omega}{\nu}\cdot\text{const}\cdot\Delta f\cdot r^2=A\frac{e^{ikr}}{r}r^2$$

или

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Delta f}{dr}\right)=A\cdot e^{ikr}\cdot rdr. \quad (14)$$

Интегрирование данного уравнения по частям приводит к виду:

$$r^2\frac{d\Delta f}{dr}=A\left(r\frac{e^{ikr}}{ik}-\frac{e^{ikr}}{\left(ik\right)^2}\right);$$

$$\frac{d\Delta f}{dr}=grad\Delta f=\frac{A}{r}e^{ikr}\cdot\frac{1}{ik}\left(ik-\frac{1}{r}\right). \quad (15)$$

Далее, раскрывая в уравнении (15) значение $A=-\frac{i\omega}{\nu}\cdot\text{const}$ и учитывая выражение (4), устанавливаем значение const. Эта величина должна приводить равенство (15), при отсутствии колебаний, к уравнению Стокса $F_в = 6\pi\eta RU$. Иначе имеет место нормирование по уравнению Стокса.

Данному требованию удовлетворяет $\mathrm{const} = e^{-ikr}$. Определим в равенстве (15) величину *ik* в скобке. Согласно (4-а):

$$iki= \frac{1+i}{\delta} = \frac{i}{\delta} - \frac{1}{\delta} = -\frac{1}{\delta}.$$

Таким образом, с учетом приведенных рассуждений, выражение (15) можно представить в форме

$$\frac{d\Delta f}{dr} = -\frac{1}{r}\left(1+\frac{r}{\delta}\right). \qquad (16)$$

Используем полученный результат в формуле для определения давления [1]:

$$p = p_0 + a \cdot \eta U grad\,\Delta f, \qquad (17)$$

где $a = \frac{3}{4}r$; p_0 – давление жидкости на бесконечном расстоянии от шара:

$$p = p_0 - \frac{3}{2}\frac{\eta U}{r}\left(1+\frac{r}{\delta}\right). \qquad (18)$$

Используя данные формулы, можно получить искомую силу *F* в виде [1]:

$$F_в = \frac{3}{2}\frac{\eta U}{r}\left(1+\frac{r}{\delta}\right)\int df. \qquad (19)$$

Здесь интегрирование проводится по поверхности сферического тела с $r = R$. Учитывая, что площадь шара $f = 4\pi r^2$, получим окончательный результат:

$$F_в = 6\pi\eta RU\left(1+\frac{R}{\delta}\right). \qquad (20)$$

Таким образом, сила сопротивления, испытываемая сферическим телом при колебательно-поступательном движении, определяется формулой Стокса. Данный вывод позволил нам развить концепцию плазменно-гидродинамического состояния ионов в растворах электролитов [5].

Далее рассмотрим два эквивалентных представления плотности тока

$$j = \rho\upsilon = \lambda E, \qquad (21)$$

где $\rho = ne$ – плотность зарядов; *n* – плотность числа ионов в 1 см^3 раствора, обеспечивающих удельную проводимость; *E* – напряженность внешнего поля, под действием которой ионы приобретают направленное движение со скоростью υ.

Отсюда следует $\lambda = \rho\upsilon / E$. Эта величина связана с молярной (или эквивалентной) проводимостью Λ следующим стандартным выражением при молярной концентрации эквивалента электролита *C* в виде $\Lambda = 1000 \cdot \lambda / C$. Учитывая здесь предыдущее выражение для λ, можно получить $\Lambda = \frac{1000\upsilon\rho}{CE}$. Согласно [6], плотность числа ионов *n* равна:

$$n = en_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{k_Б\ T}\right),$$

и равновесная плотность числа ионов n_0 в 1 см^3 раствора связана с молярной концентрацией эквивалента электролита С следующим известным соотношением $n_0 = CN_A/1000$. Тогда

$$\Lambda = \frac{F\upsilon \cdot \exp(-e\varphi / k_Б T)}{E},$$

где $eN_A = F$ – число Фарадея; N_A – число Авогадро. Если умножить и разделить правую часть на величину элементарного заряда *e*:

$$\Lambda = \frac{eF\upsilon \exp(-e\varphi / k_Б T)}{eE}, \qquad (22)$$

то появляется возможность связать скорость движения зарядов υ *с* силой внешнего электрического поля *eE* и с силой сопротивления в виде силы вязкости среды $F_в$ посредством уравнения движения:

$$m \cdot \frac{d\upsilon}{dt} = eE - F_в.$$

Здесь $F_в$ – сила сопротивления и потому имеет знак (–). В условиях стационарного тока в растворе, средняя скорость υ = cconst, имеет место $eE = F_в$. Тогда выражение (22) приводится к виду:

$$\Lambda = \frac{eF\upsilon \exp(-e\varphi / k_Б T)}{F_в},$$

где значение силы вязкости $F_в$ может быть представлено в виде:

$$F_в = 6\pi\eta\upsilon R_S\left(1+\frac{R_S}{r_D}\right),$$

где η – динамическая вязкость в *пуаз* (*пуаз* = *г·сек*$^{-1}$*см*$^{-1}$), R_S – приведенный радиус сольватированных ионов;

$r_D = \left(\varepsilon 1000 k_Б T / 4\pi z_i^2 e^2\ CN_A\right)^{1/2}$ – дебаевский радиус экранирования зарядов (ε – диэлектрическая постоянная растворителя, например, для воды ε = 78 при 25 °C).

Таким образом, молярная электропроводность эквивалента электролита приобретает следующий вид:

$$\Lambda = eF\exp\left(-\frac{e\varphi}{k_Б T}\right) \Big/ 6\pi\eta R_s\left(1+\frac{R_s}{r_D}\right). \quad (23)$$

Учитывая, что $e\varphi = \hbar\omega$, где $\hbar\omega$ – полная энергия плазменных колебаний и значение числа Фарадея в виде $F = N_A$, получим уравнение для расчета электропроводности:

$$\Lambda = \frac{N_A e^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_Б T}\right)\cdot 1{,}11\cdot 10^{-12}}{6\pi\eta R_s\left(1+\frac{R_s}{r_D}\right)}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}. \quad (24)$$

Результаты теоретических оценок эквивалентных электрических проводимостей растворов электролитов в рамках плазменно-гидродинамической модели приведены в табл. 1, 2. Литературные значения $\Lambda_{лит}$ взяты из [7].

Таблица 1

Эквивалентная электропроводность (Λ, Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$) NaCl в зависимости от концентрации при 298 K;

μ = 13,92; r_s^{Kt} = 1,75·10^{-8} см; r_s^{An} = 1,34·10^{-8} см; $r_s^{прив}$ = 0,76·10^{-8} см

C, моль/л	0	0,1	0,5	2	4	5
$X = (z_{kt}\, z_{an}\cdot C/\mu)^{1/2}$	0	0,083	0,190	0,378	0,535	0,600
$\exp(-0{,}82\cdot X)$	1,000	0,930	0,850	0,730	0,640	0,610
$r_D = 0{,}02814\cdot(\varepsilon T/C)^{1/2}$	∞	13,510	6,068	3,034	2,145	1,915
$\Lambda_{теор}$	121	107	92	71	58	53
$\Lambda_{эксп}$	124	106	93	75	57	49

Таблица 2

Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности (Λ, Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$) MgCl2 при 298 K; μ = 8,96; r_s^{Kt} = 3,25·10^{-8} см; r_s^{An} = 1,34·10^{-8} см; $r_s^{прив}$ = 0,73·10^{-8} см

C, моль/л	0	0,005	0,025	0,25	1	2,5
$X = (z_{kt}\, z_{an}\cdot C/\mu)^{1/2}$	0	0,047	0,105	0,334	0,668	1,056
$\exp(-0{,}82\cdot X)$	1,000	0,962	0,917	0,760	0,578	0,421
$r_D = 0{,}02814\cdot(\varepsilon T/C)^{1/2}$	∞	60,670	27,151	8,580	4,292	2,715
$\Lambda_{теор}$	126	119	113	88,27	62,25	30,5
$\Lambda_{эксп}$	129	114	103	83	59	32

Выводы

1. На основании уравнения Навье-Стокса и его следствий формализуется сила вязкости F для поступательно-колебательного движения сферических тел в жидких средах, имеющая ряд следствий в гидродинамике и электродинамике для систем зарядов. Это обеспечивается адаптацией уравнения Стокса к колебаниям.

2. Показана возможность применения силы вязкости для определения электропроводности растворов электролитов в рамках плазменно-гидродинамической модели.

3. Рассчитанные величины электрических проводимостей с использованием силы вязкости находятся в хорошем соответствии с литературными данными.

Список литературы

1. Балданов М.М., Мохосоев М.В. Состояние ионов в растворах электролитов в приближении ионной плазмы // ДАН СССР. – 1985. – Т.284, №6. – С. 1384–1387.

2. Балданов М.М. Приближение ионной плазмы и теории растворов электролитов // Химия и химическая технология. – 1986. – Т.29, №8. – С. 38–44.

3. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Плазмоподобное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, №2. – С. 397–401.

4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука,1986. – 736 с.

5. Плазменно-гидродинамическая теория растворов электролитов и электропроводность / М.М. Балданов, Д.М. Балданова, С.Б. Жигжитова, Б.Б. Танганов // Доклады АН ВШ РФ. – 2006. – №1(6). – С. 25–33.

6. Debye P., Hückel E.Gefrierpunktserniedrigung and verwandte ercheinungen // Phys.Z. – 1923. – V.24, №9. – P.185–206.

7. Справочник химика. Т.III. – М.: Химия, 1969. – 1005 с.

References

1. Baldanov M.M, Mokhosoev M.V. The state of ions in the electrolyte solutions in the approximation of the ion plasma. Reports of the Academy of Sciences of USSR, 1985, T.284, no 6, pp. 1384–1387.

2. Baldanov M.M. Approximation theory and the ion plasma electrolyte solutions.Chemistry and chemical technology, 1986, T.29, no. 8, pp. 38–44.

3. Badanov M.M., Tanganov B.B., Mokhosoev M.V. Plasma-state solutions of electrolytes and dissipative processes. Reports of the Academy of Sciences of USSR, 1989, T.308, no. 2, pp. 397–401.

4. Landau L.D., Lifshitz E.M. Hydrodynamics. Moscow, Nauka, 1986, 736 p.

5. Baldanov M.M., Baldanova D.M., Zhigzhitova S.B., Tanganov B.B. The plasma-hydrodynamic theory of electrolyte solutions and electrical. Reports of the Academy of Higher Education of the Russian Federation, 2006, no.1, pp.25–33.

6. Debye P., Hückel E. Gefrierpunktserniedrigung and verwandte ercheinungen. Phys.Z., 1923, V.24, no. 9, pp. 185–206.

7. Reference chemist. V.III. Moscow, Chemistry, 1969, 1005 p.

Рецензенты:

Сандитов Д.С., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ;

Базарова Ж.Г., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией оксидных систем Байкальского института рационального природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ.

Работа поступила в редакцию 28.03.2012.