

УДК 539.3

К РАСЧЕТУ СИЛ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА СЛАБОПРОВОДЯЩУЮ ЖИДКОСТЬ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Панкратьева И. Л., Полянский В. А.

На основании асимптотического анализа уравнений, описывающих движение заряженных компонент слабопроводящей жидкости в электрическом поле, рассматривается методика расчета кулоновских сил, обусловленных объемным зарядом. Считается, что скорость образования заряженных частиц за счет процессов диссоциации зависит от напряженности поля. В сильных полях в слабопроводящих жидкостях под действием кулоновских и поляризационных сил [1] возникает, как показывают эксперименты [2—4], конвективное движение. Существующие методы расчета кулоновских сил, играющих основную роль в воздействии на жидкость, основаны на использовании для вычисления величины объемного заряда заданных зависимостей проводимости среды от термодинамических параметров и от напряженности поля, вклад индуцированных полей при этом не учитывается. Однако в слабопроводящих средах проводимость не является заданным коэффициентом переноса и должна, как показано ниже, определяться из решения уравнений движения заряженных компонент с учетом граничных условий на поверхностях раздела жидкость — твердое тело.

1. Постановка задачи. В слабопроводящую жидкость (типа трансформаторного масла с примесями молекул слабого электролита и т. п.) помещены два электрода, между которыми создается разность электрических потенциалов φ_w^* . Один из электродов — сфера малого радиуса R , второй электрод — окружающая сферу заземленная сетка, пронизываемая для жидкости. Рассмотрим случай, когда расстояние между электродами $L \gg R$.

Для расчета кулоновских сил в межэлектродном промежутке необходимо найти в этой области распределение положительно и отрицательно заряженных частиц и электрического потенциала. Будем использовать в качестве модели рассматриваемой слабопроводящей жидкости трехкомпонентную смесь из нейтральных частиц и двух сортов ионов — положительных и отрицательных, которые составляют малую примесь в несущей среде из нейтральных частиц.

Пусть в жидкости протекают объемные реакции диссоциации с образованием положительных и отрицательных ионов и рекомбинации. Пусть также на поверхности электродов протекают электрохимические реакции, в результате которых нейтральные молекулы превращаются в положительные или отрицательные ионы, а заряженные частицы, приходящие на поверхность из объема, становятся нейтральными. Не интересуясь химическим составом ионов, будем использовать для их описания эффективные параметры: плотности n_i^* , n_e^* , коэффициенты подвижности b_i^* , b_e^* , скорость ионизации w^* и коэффициент рекомбинации α^* (индексы i , e относятся, соответственно, к положительным и отрицательным ионам).

Уравнения, описывающие стационарные распределения безразмерных плотностей заряженных частиц n_i , n_e , электрического потенциала φ , напряженности поля E и плотностей электрического тока j_i , j_e , имеют вид

$$(1.1) \quad \delta b_s [r^2 (n_s' \pm \varphi_w n_s \varphi')] = r^2 (\alpha n_i n_e - w)$$

$$(1.2) \quad \kappa \varphi_w (r^2 \varphi')' = r^2 (n_e - n_i), \quad E = -\varphi'$$

$$(1.3) \quad j_s = -b_s (\varphi_w^{-1} n_s' \pm n_s \varphi'), \quad s = i, e, \quad f' \equiv df/dr$$

Здесь пренебрегается конвективным переносом заряженных частиц и принимается, в силу условия $L \gg R$, сферическая симметрия. Указанные предположения накладывают ограничения снизу на величину напряженности поля. Безразмерные переменные в (1.1) — (1.3) введены следующим образом:

$$(1.4) \quad r = \frac{r^*}{R}, \quad n_s = \frac{n_s^*}{n_0}, \quad \varphi = \frac{\varphi^*}{|\varphi_w^*|}, \quad E = \frac{E^*R}{|\varphi_w^*|}$$

$$j_s = \frac{j_s^*}{j_0}, \quad w = \frac{w^*}{w_0}, \quad \alpha = \frac{\alpha^*}{\alpha_0}, \quad b_s = \frac{b_s^*}{b_0}$$

$$n_0 = w_0^{1/2} \alpha_0^{-1/2}, \quad j_0 = e_p n_0 b_0 |\varphi_w^*| R^{-1}$$

Здесь r^* — расстояние от центра сферического электрода, e_p — заряд протона, k — постоянная Больцмана; индексом нуль обозначены характерные значения параметров, звездочкой — размерные переменные.

В уравнения (1.1) — (1.3) входят три безразмерных параметра

$$(1.5) \quad \delta = \frac{kT^*b_0}{e_p R^2 (w_0 \alpha_0)^{1/2}}, \quad \kappa = \frac{\varepsilon kT^*}{4\pi e_p^2 n_0 R^2}, \quad \varphi_w = \frac{e_p |\varphi_w^*|}{kT^*}$$

В сильном поле эффективная скорость ионизации может зависеть не только от температуры T^* и плотности диссоциирующих частиц n_a^* (эти величины считаются постоянными), но и от напряженности поля [5, 6]. Запишем величину w в виде [6]

$$(1.6) \quad w = w(n_a, T, 0) \exp(2\beta |E|^{1/2}), \quad \beta = e_p \varphi_w^{1/2} (\varepsilon kT^* R)^{-1/2}$$

Здесь $w(n_a, T, 0)$ — безразмерная скорость ионизации в отсутствие поля (эта величина считается заданной), ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Граничные условия для уравнений (1.1), (1.2) на поверхности сферического электрода запишем в виде ($s = i, e$)

$$(1.7) \quad r = 1, \quad \varphi = \pm 1$$

$$\lambda_s \delta^{-1} (k_s - v_s k_{rs} n_s) = b_s (-n_s' \mp \varphi_w n_s \varphi')$$

$$k_s = \frac{k_s^*}{k_{s0}}, \quad k_{rs} = \frac{k_{rs}^*}{k_{rs0}}, \quad \lambda_s = \frac{k_{s0}}{w_0 R}, \quad v_s = \frac{k_{rs0} n_0}{k_{s0}}$$

Здесь k_s^* , k_{rs}^* — эффективные параметры поверхностных электрохимических реакций типа $A^+ + e \rightleftharpoons A$, $B^- - e \rightleftharpoons B$. Величины k_s , k_{rs} в дальнейшем считаются заданными. Верхний знак в левой части (1.1), в правых частях (1.3) и третьего соотношения (1.7) соответствует положительным ионам ($s = i$). Выбор знака во втором соотношении (1.7) определяется знаком φ_w^* .

Условия на внешнем электроде, в силу предположения $L \gg R$, заменим асимптотическими условиями

$$(1.8) \quad r \rightarrow \infty, \quad \varphi \rightarrow 0, \quad n_i \rightarrow (w/\alpha)^{1/2}, \quad n_e \rightarrow (w/\alpha)^{1/2}$$

Здесь считается, что достаточно далеко от электродов среда квазинейтральна, электрическое поле мало (вследствие сферической геометрии задачи), плотности заряженных частиц определяются условиями химического равновесия.

Уравнения (1.1) — (1.3) и граничные условия (1.7), (1.8) дают возможность найти распределения плотностей заряженных частиц, электрического потенциала и напряженности поля в окрестности сферического электрода и рассчитать по этим распределениям величину кулоновской силы, действующей на жидкость в межэлектродном промежутке.

Физический механизм, приводящий к появлению объемного заряда (ОЗ) в первоначально нейтральной диссоциирующей среде при протекании тока через области с неоднородным распределением электрического поля, рассмотрен в [7]. Там же в общем виде были проведены оценки границ применимости соотношений, используемых для расчета кулоновских сил по заданной зависимости проводимости среды от поля и других параметров.

Асимптотический анализ сформулированной задачи в случае, когда параметры $\delta \ll 1$, $\varphi_w \gg 1$, $\delta\varphi_w \gg 1$, $\kappa\varphi_w \gg 1$, а скорость ионизации не зависит от поля, проводилась в [8]. Было показано, что при определенном соотношении между параметрами поверхностных электрохимических реакций задача имеет решения, описывающие биполярную структуру области ОЗ вблизи электрода, которая наблюдалась в эксперименте [9] (знак ОЗ в диффузионном пограничном слое совпадает со знаком заряда электрода, кулоновская сила направлена от электрода; вне диффузионного слоя образуется ОЗ противоположного знака, плотность которого монотонно убывает до нуля при удалении от электрода, кулоновская сила действует в этой области в направлении электрода).

Ниже проводится асимптотический анализ задачи в условиях, когда параметры $\delta \ll 1$, $\varphi_w \gg 1$, $\delta\varphi_w \ll 1$, $w = w(E)$. Показано, что область вне диффузионного пограничного слоя также обладает биполярной структурой — ОЗ среды при удалении от границы диффузионного слоя изменяет знак, возникает область, заряженная одноименно с электродом. В этой области кулоновская сила снова направлена от электрода. Получено также численное решение задачи в полной постановке для значений параметров, соответствующих реальным слабопроводящим жидкостям.

2. Асимптотический анализ задачи в бездиффузионном приближении. Исследуем поведение решений сформулированной выше задачи в области вне диффузионного пограничного слоя в условиях, когда параметры $\delta \ll \ll 1$, $\varphi_w \gg 1$. Рассмотрим для упрощения вычислений случай, когда коэффициенты подвижности заряженных частиц одинаковы ($b_i^* = b_e^*$), коэффициент рекомбинации вычисляется по формуле Ланжевена, величины $w(n_a, T, 0)$, k_s^* , k_{rs}^* постоянны. При соответствующем выборе характерных значений параметров можно, очевидно, положить $b_i = b_e = 1$, $\alpha = 1$, $k_s = k_{rs} = 1$, $w = \exp(2\beta |E|^{1/2})$. Введем новые переменные

$$(2.1) \quad q = n_i - n_e, \quad \sigma = n_i + n_e$$

Величины q и σ представляют собой безразмерные плотность объемного заряда и проводимость среды. Запишем с использованием этих переменных уравнения (1.1) — (1.3), пренебрегая в них слагаемыми, описывающими диффузионный перенос заряженных частиц

$$(2.2) \quad \mu\sigma' = -\frac{\sigma q}{2E}, \quad \mu E' = \frac{1}{2} q \frac{2\mu E}{r} \\ \mu q' = \frac{1}{E} \left[2 \exp(2\beta |E|^{1/2}) - \frac{\sigma^2}{2} \right], \quad \mu' = \delta\varphi_w$$

Уравнения (2.2) дают в нулевом приближении по малому параметру $\delta^{1/2}$ распределения параметров среды в области вне диффузионного пограничного слоя.

Рассмотрим, для определенности, случай отрицательно заряженного электрода ($\varphi_w^* < 0$). Граничные условия для уравнений (2.2) имеют вид [8]

$$(2.3) \quad r = 1, \quad 1/2 \mu (\sigma - q) E = \lambda_e [1/2 v_e (\sigma - q) - 1] \\ r \rightarrow \infty, \quad E \rightarrow 0, \quad q \rightarrow 0, \quad \sigma \rightarrow 2$$

$$(2.4) \quad \int_1^{\infty} E dr = -1$$

Во втором соотношении (2.3) опущено диффузионное слагаемое, считается при этом, что параметр $\lambda_e > \delta$. Из первых двух уравнений (2.2) следует, что

$$(2.5) \quad r^2 \sigma E = j = \text{const}$$

Постоянная интегрирования j представляет собой в рассматриваемом приближении плотность полного тока на электрод. После решения задачи (2.2), (2.3) при помощи условия (2.4) можно найти связь между током на электрод j и приложенной разностью потенциалов φ_w — вольтамперную характеристику электрода.

Параметр μ , входящий в систему (2.2), можно представить в виде отношения $\mu = \tau_{ch}/\tau_E$, где $\tau_{ch} = (w_0 \alpha_0)^{-1/2}$ — характерное время изменения плотности заряженных частиц за счет объемных химических реакций, $\tau_E = R^2 (b_0 |\varphi_w^*|)^{-1}$ — характерное время дрейфа ионов в электрическом поле. Проведем асимптотический анализ задачи для условий, когда движение заряженных частиц под действием поля слабо возмущает химическое равновесие, при этом $\mu \ll 1$. Параметр μ содержится в уравнениях как множитель перед производными, при малых μ задача является сингулярно возмущенной, поэтому можно воспользоваться методом погранслойных разложений [10].

Введем погранслойную (ПС) переменную $\tau = (r - 1) \mu^{-1}$ и будем искать решение в виде разложений по параметру μ , состоящих из гладкой (зависящей от переменной r) и ПС (зависящей от переменной τ) частей

$$f = f_0(r) + \mu f_1(r) + \dots + F_0(\tau) + \mu F_1(\tau) + \dots$$

где $f = q, \sigma, E$. Подставим эти разложения в уравнения (2.2) и приравняем слагаемые при одинаковых степенях μ , причем слагаемые, зависящие от r и τ , согласно [10], приравниваются отдельно. Нелинейные слагаемые, содержащие произведения гладких и ПС функций, относятся к ПС уравнениям, входящие в них гладкие функции раскладываются в ряд Тейлора в окрестности точки $r = 1$.

Для начальных приближений гладкой части разложений после вычислений будем иметь

$$(2.6) \quad q_0 = 0, \quad r^2 E_0 = \frac{1}{2} j_{w0} \exp(-\beta |E_0|^{1/2})$$

$$\sigma_0 = 2 \exp(\beta |E_0|^{1/2}), \quad q_1 = \frac{2\beta E_0 |E_0|^{1/2}}{r(1 + 1/2\beta |E_0|^{1/2})}$$

Здесь j_{w0} — постоянная интегрирования, представляющая нулевой член разложения плотности полного тока на электрод по параметру μ . Из второго уравнения (2.6) видно, что E_0 — монотонно убывающая по модулю с ростом r функция. Величина $\sigma_0 \rightarrow 2$ при $r \rightarrow \infty$. Знак q_1 совпадает со знаком E_0 и не меняется во всей области, при этом $q_1 \rightarrow 0$ для $r \rightarrow \infty$. Видно, что функции нулевого и первого приближений гладкой части решения удовлетворяют асимптотическим условиям (2.3) при $r \rightarrow \infty$.

Второе уравнение (2.6) дает $j_{w0} = 2E_{01} \exp(\beta |E_{01}|^{1/2})$, где $E_{01} = E_0(1)$. В нулевом приближении по μ для функции $E_0(r)$ получается соотношение, совпадающее с (2.4), следовательно, $E_0(r) < 0$, $j_{w0} < 0$. Подставляя $E_0(r)$ в (2.4) и производя интегрирование с использованием второго уравнения (2.6), получим

$$(2.7) \quad 4\beta^{-1}t + t^2 - 4\beta^{-1}t \exp(1/2\beta t) = -1, \quad t = |E_{01}|^{1/2}$$

Из (2.7) видно, что величина $|E_{01}|$ монотонно убывает с увеличением β , при этом $|j_{w0}|$ растет. При $\beta = 0$ величина $j_{w0} = -2$, при $\beta \rightarrow \infty$ асимптотика плотности тока дается соотношением $j_{w0} = -\beta^2/8$. В размерных

переменных имеем

$$(2.8) \quad j_{w0}^* = \frac{2e_p n_0 b_0 \Phi_w^*}{R}, \quad \beta \ll 1$$

$$j_{w0} = -\frac{e_p^4 n_0 b_0 \Phi_w^{*2}}{8\varepsilon (kT^*)^2 R^2}, \quad \beta \gg 1$$

Отметим, что этот результат качественно совпадает с экспериментальными данными, согласно которым при малых напряженностях поля плотность тока пропорциональна приложенной разности потенциалов, а в сильных полях зависимость тока от разности потенциалов квадратичная [11].

Уравнения для функций F_0 , Q_0 , S_0 , представляющих, соответственно, нулевое приближение ПС части разложений величин E , q , σ , имеет вид

$$(2.9) \quad \frac{dF}{d\tau} = \frac{1}{2} Q_0, \quad \frac{dQ_0}{d\tau} = \frac{1}{F} \left[2 \exp(2\beta |F|^{1/2}) - \frac{j_{w0}^2}{2F^2} \right]$$

$$(2.10) \quad S_0 = j_{w0} \left(\frac{1}{F} - \frac{1}{E_{01}} \right), \quad F = F_0 + E_{01}$$

Существование решений ПС типа (асимптотически стремящихся к нулю при $\tau \rightarrow \infty$) следует из анализа картины интегральных кривых уравнений (2.9) в фазовой плоскости (F, Q_0) . Точка $(E_{01}, 0)$, координаты которой соответствуют асимптотическим значениям искомых функций, является особой точкой типа седла для уравнения

$$(2.11) \quad \frac{dQ_0}{dF} = \frac{4F^2 \exp(2\beta |F|^{1/2}) - j_{w0}^2}{Q_0 F^3}$$

Следовательно, существуют две особые интегральные кривые, которые проходят через точку $(E_{01}, 0)$. Величины Q_0 и F связаны на этих кривых соотношением

$$(2.12) \quad \frac{Q_0}{4} = \frac{j_{w0}^2}{4} \left(\frac{1}{F^2} - \frac{1}{E_{01}^2} \right) + 2 \int_{E_0}^F \frac{1}{F} \exp(2\beta |F|^{1/2}) dF$$

Особые интегральные кривые имеют только одну точку пересечения с линией $Q_0 = 0$, так как на них $dQ_0/dF \neq 0$. Поэтому в ПС области величина Q_0 не меняет знак.

Рассмотрим граничные условия на поверхности электрода. Второе соотношение (2.3) содержит параметры λ_e и ν_e , порядок которых, вообще говоря, может быть различным по отношению к параметру μ . В соответствии с этим различную форму принимают граничные условия для ПС функций. Рассмотрим, например, случай, когда параметры $\lambda_e \sim \mu$, $\nu_e \sim 1$. В нулевом приближении по μ имеем

$$(2.13) \quad \tau = 0, \quad \frac{\eta_e}{2} \left[\frac{j_{w0}}{F(0)} - Q_0(0) \right] F(0) =$$

$$= -1 + \frac{\nu_e}{2} \left[\frac{j_{w0}}{F(0)} - Q_0(0) \right], \quad \eta_e = \frac{\mu}{\lambda_e}$$

Соотношение (2.12), записанное в точке $\tau = 0$, вместе с (2.13) дает граничные условия для уравнений (2.9).

Рассмотрим качественную картину распределения параметров в окрестности электрода. В случае отрицательно заряженного электрода ($\Phi(1) = -1$) величина $F(0) < 0$, при этом из условия существования ПС решений уравнений (2.9) следует, что должно быть $Q_0 > 0$. При $\mu \ll \ll 1$ основной вклад в q в ПС области вносит Q_0 . Следовательно, вблизи

электрода в слое толщиной порядка μ образуется положительный объемный заряд (ОЗ). Этот заряд возникает под действием поля, притягивающего положительные заряды к электроду. Заметим, что на величину ОЗ в положительно заряженном слое оказывают влияние поверхностные электрохимические процессы, в которых участвуют отрицательные ионы, так как распределение q здесь зависит от значений $Q_0(0)$ и $F(0)$. Вне ПС области $Q_0, Q_1 \rightarrow 0$ и основной вклад в объемный заряд среды вносит q_1 . Как уже отмечалось, знак q_1 совпадает со знаком E_0 . В свою очередь, знак E_0 одинаков со знаком электрода. Образование отрицательного ОЗ вне ПС области связано с протеканием электрического тока в диссоциирующей среде при наличии неоднородного поля.

Таким образом, в рамках бездиффузионной модели в условиях, когда скорость диссоциации зависит от E , можно описать следующую структуру приэлектродной области. Вблизи поверхности электрода имеется слой положительного ОЗ, который при удалении от электрода сменяется более протяженной областью с отрицательным ОЗ, при этом максимальная величина q в положительно заряженной области существенно больше, чем максимальное значение $|q|$ в области отрицательного ОЗ. Кулоновская сила в области, где $q < 0$, направлена от электрода.

Отметим, что возможна ситуация, когда в силу соотношений (2.12), (2.13) на поверхности электрода величина $Q_0(0) = 0$. ПС часть решения при этом отсутствует и область отрицательного ОЗ, определяемая гладкой частью решения, распространяется вплоть до поверхности электрода (точнее, до границы диффузионного слоя). Только для такого рода ситуаций справедливы представления, развиваемые в [12].

Вычислим суммарный ОЗ Q , возникающий в жидкости под действием рассматриваемых механизмов. Интегрируя q по всему объему, занимаемому средой, будем иметь с точностью до μ^2

$$(2.14) \quad \begin{aligned} Q &= Q_p + Q_n, \quad Q_p = -8\pi\mu F_0(0) \\ Q_n &= 8\pi\mu E_{01} [\exp(\beta |E_{01}|^{1/2}) - 1] \end{aligned}$$

Величина Q_p дает суммарный положительный ОЗ, возникающий в среде под действием направленного к электроду поля и поверхностных электрохимических реакций с участием отрицательных ионов. Величина Q_n дает суммарный отрицательный ОЗ, который образуется при протекании тока через области с неоднородным E в условиях, когда поле ускоряет объемный процесс диссоциации. Оба заряда порядка μ . Это объясняется тем, что положительно заряженный слой, где $q \sim 1$, имеет толщину порядка μ , а протяженность отрицательно заряженного слоя, где $|q| \sim \mu$, имеет порядок единицы.

Спроектируем кулоновскую силу qE , действующую на среду в каждой точке вдоль радиуса, на какое-либо выделенное направление и проинтегрируем по соответствующему полупространству. С точностью до членов порядка μ^2 для суммарной силы P можно получить выражение

$$(2.15) \quad \begin{aligned} P &= P_a + P_r, \quad P_a = -2\pi\mu F_0(0) [F_0(0) + 2E_{01}] \\ P_r &= 4\pi\mu [|j_{w0}| \beta^{-2} - |E_{01}| (|E_{01}| + 2|E_{01}|^{1/2}\beta^{-1} + \\ &+ 2\beta^{-2})] \end{aligned}$$

Величина P_a дает силу, которая действует в слое положительного ОЗ и прижимает жидкость к электроду. Величина P_r описывает отталкивающую силу, действующую в отрицательно заряженном слое. Обе части силы порядка μ . Видно, что отталкивающая сила P_r определяется только значением β . При $\beta = 0$, когда поле не влияет на диссоциацию, $P_r = 0$. При

$\beta \gg 1$ асимптотическое значение $P_r = 1/2 \mu$. В размерных переменных эта величина $P_r^* = \varepsilon \varphi_w^{*2} / 16$. Отметим, что зависимость P_r от β немонотонная. Максимальное значение $P_r \approx 0,7 \mu$ достигается при $\beta \approx 10$.

Оценим величину скорости, которую может вызвать в жидкости отталкивающая сила P_r . В размерных переменных протяженность области с отрицательным ОЗ порядка радиуса электрода R . При достаточно малых R силу P_r можно рассматривать как точечную. Используя решение задачи о течении под действием точечной силы, запишем

$$v^* = \frac{P_r^*}{4\pi\eta^*z^*} \approx \frac{\varepsilon\varphi_w^{*2}}{64\pi\eta^*z^*}, \quad \beta \gg 1$$

Здесь v^* — скорость жидкости в направлении действия точечной силы P_r^* , η^* — динамическая вязкость жидкости, z^* — расстояние от точки приложения силы. Полученная оценка для v^* качественно согласуется с экспериментальными данными [2, 11], где также наблюдалась квадратичная зависимость скорости от приложенной разности потенциалов при больших напряженностях поля.

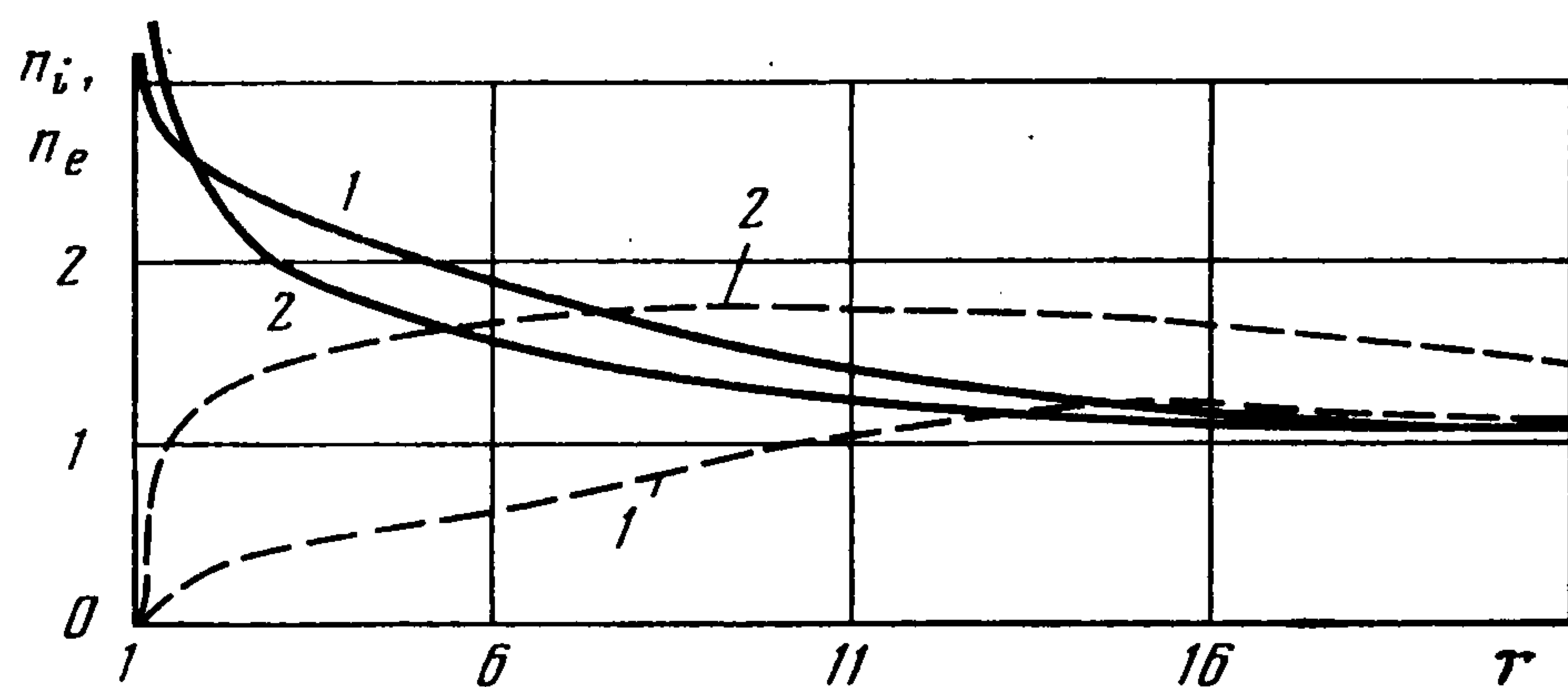
3. Решение задачи (1.1)–(1.3), (1.7), (1.8) при промежуточных значениях параметров. Описанную выше качественную картину распределения параметров среды в окрестности электрода подтверждает численное решение задачи (1.1)–(1.3), (1.7), (1.8) в полной постановке, полученное методом установления по неявной разностной схеме с использованием векторной прогонки для решения линеаризованных с помощью итераций разностных уравнений. Расчеты проводились при следующих значениях входящих в задачу величин: $R = 10^{-4}$ м, $b_0 = 3,87 \cdot 10^{-8}$ м²В⁻¹с⁻¹, $b_i = 1$, $b_e = 2$, $w_0 = 2,7 \cdot 10^{16}$ м⁻³с⁻¹, $\alpha_0 = 7 \cdot 10^{-15}$ м³с⁻¹, $w(n_a, T, 0) = 1$, $\alpha = 1$, $T^* = 300$ К, $n_0 = 1,96 \cdot 10^{15}$ м⁻³, $\varepsilon = 2$, $\beta\varphi_w^{-1/2} = 0,033$. Эти значения соответствуют жидкости с характерной проводимостью $1,03 \cdot 10^{-9}$ См·см⁻¹ (типа трансформаторного масла, не подвергнувшегося специальной очистке). Характерное значение коэффициента подвижности соответствует коэффициенту диффузии 10^{-9} м²с⁻¹, значение α_0 вычислено по формуле Ланжевена. Характерное значение скорости диссоциации w_0 принято на основе данных, полученных в [13] путем обработки экспериментальных вольт-амперных характеристик. Безразмерные параметры $\delta = 10^{-2}$, $\kappa = 6,8 \cdot 10^{-2}$. Параметр $\mu = \delta\varphi_w$ изменялся в диапазоне $10^{-2} \leq \mu \leq 780$ при варьировании потенциала электрода φ_w^* от значений порядка -1 В до $-2 \cdot 10^3$ В. Выбранное малое значение R моделирует игольчатый электрод.]

Ниже приводятся распределения параметров среды для случая, когда на поверхности электрода заряженные частицы рекомбинируют с бесконечной скоростью ($v_s = \infty$), при этом значения $n_i(1) = n_e(1) = 0$. Граничное значение $\varphi(1) = -1$ (отрицательно заряженный электрод).

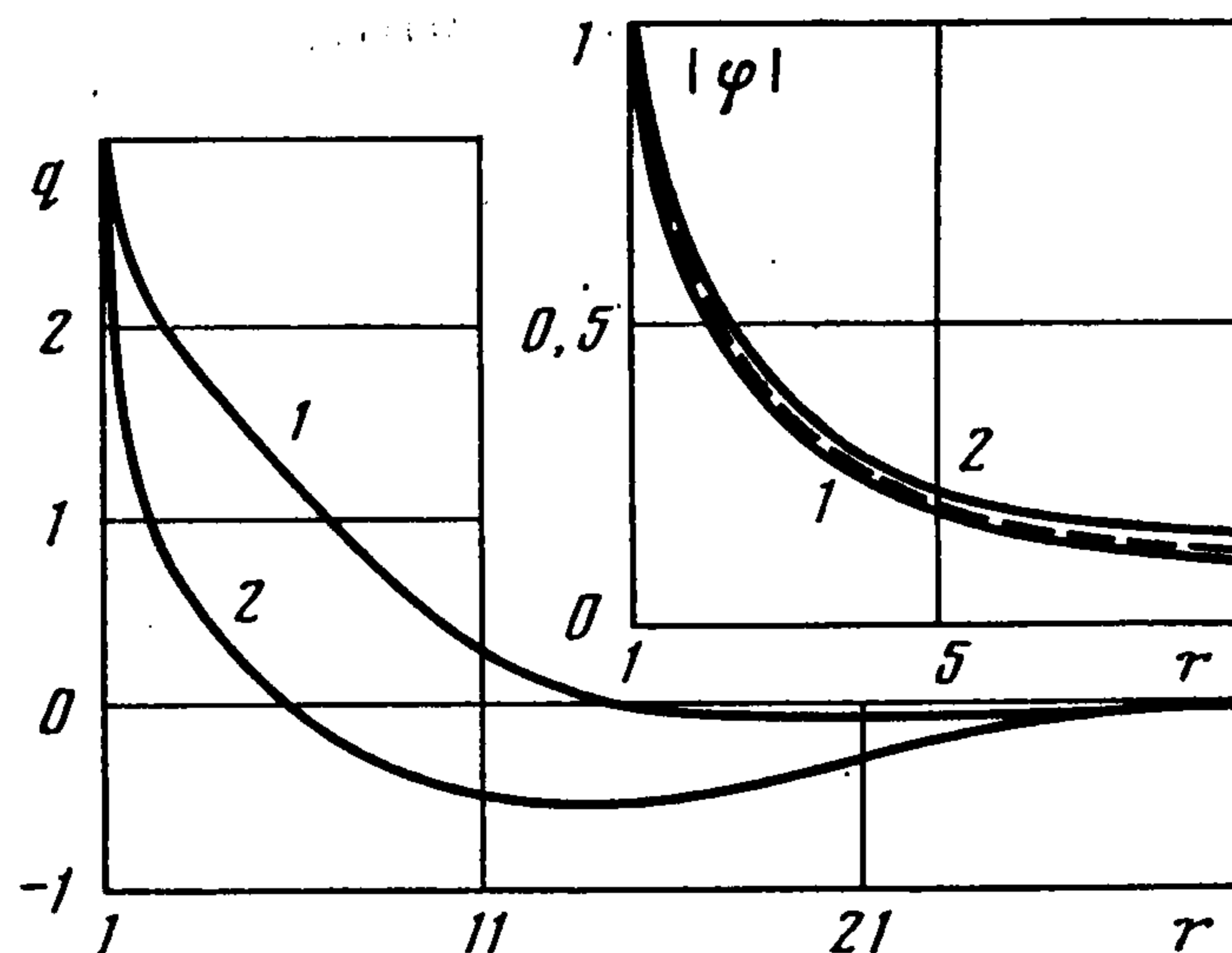
На фиг. 1 представлены профили плотностей ионов n_i (сплошные линии) и n_e (штриховые линии) для значений параметра $\varphi_w = 3,8 \cdot 10^4$ (кривые 1) и $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ (кривые 2). Значение параметра $\mu \gg 1$, при этом в окрестности электрода поле сильно возмущает равновесие объемной химической реакции.

Расчеты показывают, что непосредственно вблизи поверхности электрода имеется тонкий диффузионный пограничный слой с толщиной, меньшей $10^{-3} R$, где плотность положительных ионов резко возрастает (при $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ величина n_i достигает в этом слое значения 5,45), а плотность отрицательных ионов меняется слабо. Далее располагается слой положительного ОЗ (обычный двойной слой на отрицательно заряженном электроде) с толщиной порядка $14R$ при $\varphi_w = 3,8 \cdot 10^4$ и $5R$ при $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$. Отметим, что в сильных полях толщина двойного слоя существенно превышает дебаевскую длину R_d (в рассматриваемом случае $R_d = 0,26 R$). Уменьшение толщины двойного слоя с ростом поля связано с сильной зависимостью скорости ионизации от поля. Далее расположен слой отрицательного ОЗ, толщина которого растет с увеличением напряженности поля. При $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ толщина этого слоя достигает примерно $20 R$.

Распределение ОЗ и электрического потенциала показано на фиг. 2 для $\varphi_w = 3,8 \cdot 10^4$ (кривые 1) и $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ (кривые 2). Видно, что с увеличением φ_w растут максимальные значения $|q|$ в двойном слое и в слое отрицательного ОЗ. Штриховая



Фиг. 1



Фиг. 2

линия дает распределение потенциала в случае, когда $q \equiv 0$ (внешнее поле). При $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ ($\varphi_w^* = -2$ кВ) максимальное значение напряженности поля достигает $1,6 \cdot 10^4$ кВм⁻¹.

Вольт-амперная характеристика электрода при $\varphi_w \leq 3 \cdot 10^4$ линейна ($j \sim \varphi_w$), с дальнейшим увеличением φ_w начинает проявляться слабая нелинейность ($j \sim \varphi_w^{1,12}$ при $\varphi_w \leq 7,8 \cdot 10^4$).

При помощи уравнений гидростатики можно вычислить перепад давления, который должен уравновешивать отталкивающую силу, чтобы жидкость оставалась неподвижной. Для $\varphi_w = 7,8 \cdot 10^4$ перепад давления составляет 0,03 Па. В трубке тока несжимаемой жидкости такая величина перепада давления может вызвать скорость течения порядка 10^{-2} мс⁻¹. Течения с такими скоростями наблюдались в эксперименте [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1983. 528 с.
2. Gibbins J. C., Mackey A. N. Charge convection in electrically stressed, low-conductivity liquids. Pt 1. Onset of flow between plane electrodes.— J. Electrostatics, 1981, v. 9, No. 4, p. 355—366.
Pt 2. The steady flow between plane electrodes.— J. Electrostatics, 1981, v. 10, p. 257—265.
Pt 3. Sharp electrodes.— J. Electrostatics, 1981, v. 11, No. 2, p. 119—134.
3. Стишков Ю. К. Электрокондуктивная конвекция в слабопроводящих жидкостях.— Электронная обработка материалов, 1975, № 4, с. 29—33.
4. Стишков Ю. К., Остапенко А. А. Границы существования ЭГД-течений в гомогенных жидкостях.— Электронная обработка материалов, 1981, № 4, с. 62—66.
5. Onsager L. Deviation from Ohm's law in weak electrolytes.— J. Chem. Phys., 1934, v. 2, No. 9, p. 599—615.
6. Френкель Я. Н. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках.— ЖЭТФ, 1938, т. 8, № 12, с. 1292—1301.
7. Анфельбаум М. С., Полянский В. А. Об образовании объемного заряда в слабопроводящих средах.— Магнитн. гидродинамика, 1982, № 1, с. 71—76.
8. Полянский В. А. Задача о сферическом электроде в диссоциирующем электролите.— В кн.: Современные проблемы электрогидродинамики. М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 78—83.
9. Рычков Ю. М., Стишков Ю. К. Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических «жидких диэлектриках».— Коллоидн. ж., 1978, т. 15, № 6, с. 1204—1206.
10. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973, 272 с.

11. *Стишков Ю. К., Остапенко А. А.* Зависимость интенсивности и к.п.д. электрогидродинамических течений от низковольтной проводимости жидкости.— *Магнитн. гидродинамика*, 1979, № 1, с. 74—79.
12. *Янтовский Е. И., Анфельбаум М. С.* О силе, действующей от игольчатого электрода на слабопроводящий жидкий диэлектрик, и вызываемых ею течениях.— *Магнитн. гидродинамика*, 1977, № 4, с. 73—80.
13. *Гогосов В. В., Полянский В. А., Шапошникова Г. А., Шихмурзаев Ю. Д.*, Определение констант электрохимических реакций и коэффициентов подвижности ионов в слабопроводящих жидкостях из анализа вольт-амперных характеристик.— *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1984, № 6, с. 113—120.

Москва

Поступила в редакцию
27.IX.1984