

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ

*\*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*  
*\*\*Аграрный Государственный университет РМ,  
ул. Мирчеишь, г. Кишинев, MD–2049, Республика Молдова*

В работе [1] приведены результаты исследования влияния электростатического поля на процесс растворения дистиллированной воды в подсолнечном масле, суть которого ясна из рис. 1. Показателями наличия диффузии (растворения) молекул  $H_2O$  из нижнего слоя 1 в верхний 2 являлись средние по объему масла значения удельного сопротивления и концентрации воды в масле в зависимости от времени  $t$  при наличии и в отсутствии поля. Установлено, что со временем удельное сопротивление падает, а концентрация возрастает как в поле, так и без него, однако при наличии поля скорость этих изменений заметно больше.

Так же была дана физическая интерпретация наблюдаемых эффектов [1], которая сводится к тому, что поле благоприятствует массопереносу воды в масло посредством непосредственного действия как на диполи полярных молекул  $H_2O$ , так и непосредственно на ионы гидроксидов  $OH^-$  и гидроксония  $H_3O^+$ , концентрация которых в воде достаточно велика и определяет ее pH – показатель [2]. Кроме того, показано [1], что граница раздела 1 – 1' электрически заряжена поверхностной плотностью зарядов

$$\delta = j(\tau_2 - \tau_1), \quad (1)$$

где  $j$  – плотность тока через границу раздела,  $\tau \equiv \epsilon_0 \epsilon / \sigma$  – время электрической релаксации среды,  $\epsilon_0$  – универсальная электрическая постоянная,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\sigma$  – удельная электропроводность. Индексы „1” и „2” относятся к 2-м средам соответственно (рис. 1).

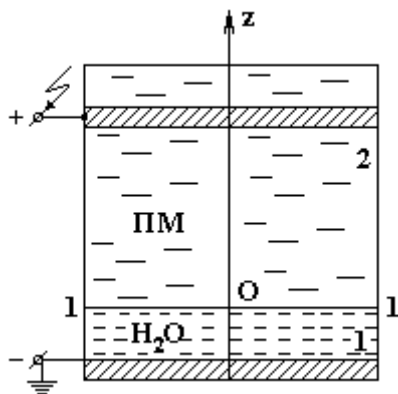


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки

Как следует из формулы (1) избыток ионов на границе 1 – 1' может состоять либо из ионов  $OH^-$ , как в случае полярности напряжения на рис.1, так и ионов гидроксония  $H_3O^+$  при противоположной полярности. В обоих случаях массоперенос осуществляется за счет нейтральных молекул благодаря диффузии и ионов как за счет диффузии, так и действия кулоновских сил на ионы.

Ниже рассматриваются эти процессы в установившемся режиме с энергетических позиций, сводящихся, в конечном итоге, к распределению Больцмана.

Будем исходить из выражения для плотности потока массы диффундирующего вещества [1, 3]:

$$\vec{i} = -\gamma D \nabla c + \gamma c b \vec{F}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – суммарная плотность среды ( $\gamma' \equiv \gamma \cdot c$  – плотность  $\text{H}_2\text{O}$  в масле);  $c$  – концентрация, как функция времени и координат;  $D, b$  – коэффициенты диффузии и подвижности соответственно;  $\vec{F}$  – сила, действующая на одиночную частицу.

Из (2) можно получить уравнение диффузии, как уравнение неразрывности плотности потока (2), то есть

$$\gamma \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \vec{i}, \quad (3)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 c - b \vec{F} \nabla c - bc \nabla \vec{F}. \quad (4)$$

В одномерном случае  $\vec{F} = (0; 0; F_z)$ ,  $c = c(t, z)$  уравнение (4) совпадает при  $D = \text{const}$  с уравнением Эйнштейна–Колмогорова для вероятности попадания частицы из точки  $M_0(\vec{r}_0, t_0)$  в точку  $M(\vec{r}, t)$  [4] при ее броуновском движении, что подчеркивает вероятностный характер процесса диффузии. При отсутствии внешнего поля, то есть  $\vec{F} = 0$ , уравнение (4) переходит в уравнение чистой диффузии, совпадающее с уравнением теплопроводности. При отыскании решений нестационарного уравнения (4) целесообразно иметь в виду, что эти решения при  $t \rightarrow \infty$  должны переходить в установившееся (стационарное) решение, которое, однако, имеет и непосредственное практическое значение.

В этой связи в данной работе ограничимся рассмотрением стационарного случая, положив  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ , то есть  $c = c(\vec{r})$ . В состоянии термодинамического равновесия плотность потока массы обращается в нуль, то есть из (2) получим

$$\nabla \ln c = \frac{b}{D} \vec{F}. \quad (5)$$

Очевидно, при выполнении этого равенства уравнение (4), как следствие (2) и (3), тождественно должно выполняться.

Из (5) вытекает важное следствие о том, что гетерогенная система частиц во внешнем силовом поле может находиться в равновесии лишь при условии, что это поле потенциально, то есть  $\text{rot} \vec{F} = 0$ . Это позволяет с самого начала положить  $\vec{F} = -\nabla W$ , где  $W$  ни что иное как потенциальная энергия частицы в рассматриваемом поле. Учитывая это из (5) следует

$$c = c^0 e^{-\frac{bW}{D}}, \quad (6)$$

где  $c^0 = c|_{W=0}$  – концентрация в местах, где потенциальная энергия принята за начало отсчета.

Если принять во внимание соотношение Эйнштейна между коэффициентами диффузии  $D$  и подвижности  $b$  [3]

$$D = kTb, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура среды, то (6) переходит в распределение Больцмана

$$c = c^0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad (8)$$

Таким образом, не вступая в противоречия с нестационарными уравнениями переноса, в стационарном случае распределение концентрации можно искать, исходя из общего классического распределения Больцмана (8).

Рассмотрим частные случаи

а) Электрическое поле отсутствует ( $E = 0$ )

В этом случае

$$c_0 = c_0^0 \cdot e^{-\frac{m_0gz}{kT}} \quad (9)$$

где  $m_0 = M/N_A$  – масса молекулы,  $M$  – ее молярная масса,  $N_A$  – число Авогадро;  $c_0^0 = c_0|_{z=0}$  – концентрация молекул (воды) на границе  $z = 0$ . Переходя в (9) к другим константам получим

$$c_0 = c_0^0 \cdot e^{-\frac{Mgz}{RT}}, \quad (10)$$

где  $R = k \cdot N_A$  – универсальная газовая постоянная.

Положив  $M = 18 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $T = 3 \cdot 10^2$  К с учетом  $R = 8,31$  Дж/моль·К из (10) найдем

$$c_0 \cong c_0^0 \cdot e^{-0,7 \cdot 10^{-4} z} \quad (11)$$

Эта формула показывает, что лишь при  $z \geq 10^4$  м распределение молекул может ощутимо отклониться от постоянного. Следовательно, в отсутствие поля ( $E = 0$ ) при достаточно больших  $t$  (практически, как показывает опыт,  $t \geq 12$  ч) влажность масла должна быть постоянной по высоте. Это, однако, не означает, что  $c_0^0$  должна равняться концентрации молекул в слое воды. Величина  $c_0^0$  определяет значение концентрации воды при насыщении масла (раствор). Согласно экспериментальным данным [1]  $c_0^0 \cong (6 - 8) \cdot 10^{-2} \%$ .

б) Нейтральные молекулы при наличии поля ( $E \neq 0$ )

Потенциальная энергия поляризованной молекулы в электрическом поле дается формулой [5]

$$W_p = -\vec{P}\vec{E} = -PE \cos \theta, \quad (12)$$

где  $\vec{P}$  – дипольный момент молекулы,  $\theta$  – угол между векторами  $\vec{P}$  и  $\vec{E}$ . Ввиду теплового движения молекул формулу (12) при подстановке в (8) следовало бы усреднить по углам  $\theta$  (см., например, [6]), однако пока рассматриваем полукачественную картину растворения в (12) можно опустить  $\cos \theta$ , подразумевая под дипольным моментом  $P$  его среднее значение.

С учетом (12) получим

$$c_p = c_p^0 \cdot e^{-\frac{m_0gz - \vec{P}\vec{E}}{kT}}, \quad (13)$$

здесь  $c_p^0 = c_p|_{W=0}$  – концентрация, где полная энергия равна нулю.

Так как (рис. 1)  $\vec{P} \cdot \vec{E} \approx \text{const}$ , то из (13) следует, что вклад поляризованных молекул в общую концентрацию постоянен по высоте. Оценим его, сравнивая слагаемые дроби в (13). При  $z = 10^1$  м;  $m_0 = 3 \cdot 10^{-26}$  кг;  $p \sim e \cdot d \sim 10^{-29}$  Клм ( $d$  – диаметр молекулы);  $E \cong 10^5$  В/м получим  $\vec{P}\vec{E} / m_0gz \sim 30$ , то есть потенциальная дипольная энергия более чем на порядок превышает потенциальную гравитационную, которая пренебрежимо мала. Из (13) следует

$$c_p = c_p^0 \cdot e^{-\frac{\vec{P}\vec{E}}{kT}} \quad (14)$$

Оценим экспоненциальный множитель в (14)

$$e^{-\frac{10^{-29} \cdot 10^5}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^2}} \sim e^{-10^{-3}} = 1,001,$$

то есть во столько раз увеличится концентрация молекул воды за счет поляризационных сил, и с помощью чувствительных методов эффект может быть уловлен.

в) *Заряженные частицы.* В принципе в любой системе заряженных частиц можно выделить электронейтральную часть, которой по определению можно приписать дипольный момент, и заряженную часть, обладающую избыточным зарядом. Поэтому применительно к ионам можно написать

$$W_q = -\vec{P}\vec{E} + q\phi, \quad (15)$$

где  $q$  – заряд иона,  $\phi$  – потенциал внешнего поля в точке, где находится ион. Таким образом, пренебрегая гравитационной энергией, для ионов ( $\text{OH}^-$ ) можно написать

$$c_- = c_-^0 \cdot e^{\frac{q\phi - \vec{P}\vec{E}}{kT}}, \quad (16)$$

здесь  $c_-^0 = c_- \Big|_{W_q=0}$  – концентрация в местах, где полная энергия равна нулю.

Дадим оценку  $c_-$  при следующих условиях  $\phi \sim 10^3$  В,  $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, предварительно оценив  $q\phi / \vec{P}\vec{E} \sim (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^3) / (10^{-29} \cdot 10^5) \sim 10^5$ , то есть как и следовало ожидать, для ионов кулоновские силы неизмеримо больше дипольных, поэтому для ионов непосредственно можно считать

$$c_- = c_-^0 \cdot e^{\frac{q\phi}{kT}} \quad (17)$$

При тех же числовых данных будем иметь

$$q\phi/kT \sim (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^3) / (1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^2) \sim 4 \cdot 10^4.$$

Следовательно,

$$\frac{c_-}{c_-^0} = e^{\frac{q\phi}{kT}} \sim e^{10^4} \gg 1,$$

то есть даже при очень малых концентрациях  $c_-^0 = c_- \Big|_{z=0}$  на границе раздела  $z = 0$  электрическое поле может привести к существенному увеличению концентрации ионов в слое масла. С другой стороны, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$  характеризует pH – показатель среды. Следовательно, по pH – показателю среды можно экспериментально судить о степени влияния поля на растворимость воды в масле. Аналогично можно поступать и в случае других веществ.

Таким образом, установлено, что ответственным за эффект влияния электрического поля на интенсивность растворения воды в масле является чисто кулоновский механизм переноса зарядов через границу раздела.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А., Поликарпов А.А., Кожевников И.В. Влияние электростатического поля на растворимость диэлектрических жидкостей и газов // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 53 – 57.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 2. М., 1973.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Т. VI. М., 1986.
4. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М., 1972.
5. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики М., 1989.

Поступила 04.07.03

## Summary

The processes of admixture concentration distribution in weakly conducting liquid in an external electric field are considered. The obtained distribution is in accordance with Boltzman distribution.