

УДК 532.546; 533.15

О ТЕЧЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В. В. Шелухин, Ю. Амира*

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

* Университет им. Блеза Паскаля, 631177 Клермон-Ферран, Франция

E-mail: shelukhin@hydro.nsc.ru

С использованием метода гомогенизации для случая одномерных горизонтальных течений под действием градиента давления и внешнего электрического поля получена двухмасштабная модель переноса ионов в пористой среде. Стационарные уравнения электроосмотических течений в горизонтальных плоских нанощелях, разделенных тонкими диэлектрическими перегородками, осредняются по маломасштабной переменной. Полученные макроуравнения состоят из уравнения Пуассона для вертикальной составляющей электрического поля и соотношений Онзагера между потоками и силами. Установлено, что суммарный горизонтальный расход жидкости линейно зависит от градиента давления и внешнего электрического поля, а коэффициенты в данном линейном соотношении вычисляются с использованием микроуравнений.

Ключевые слова: фильтрация электролитов, двухмасштабные разложения, гомогенизация, наномасштаб, нелокальное уравнение Пуассона — Больцмана.

Введение. Явление электроосмоса, открытое Ф. Ф. Рейсом [1], проявляется в том, что в U-образной трубке, на дне которой находится песок, уровни воды становятся различными, если в трубку опустить разнозаряженные электроды (рис. 1). В 1859 г. Г. Квинке обнаружен обратный эффект, когда фильтрационный поток через мембрану индуцирует на ней разность потенциалов [1]. Объяснение этим эффектам дано в рамках теории

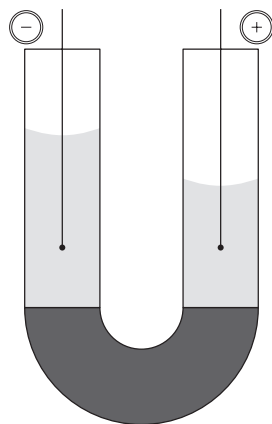


Рис. 1. Схема электроосмоса

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00131), а также в рамках Программы РАН № 14.4.2 и гранта CNRS лаборатории прикладной математики Университета им. Блеза Паскаля (Франция) (№ UMR 6620).

двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела твердых минеральных частиц и поровой жидкости [2]. Вследствие наличия химически неуравновешенных связей поверхность частицы не является электрически нейтральной, в то время как обычная вода является электролитом. Поэтому на границе возникает электрический потенциал, и заряды разделяются, образуя двойной электрический слой. Внутренний слой (слой Штерна) состоит из ионов, которые удерживаются электростатическими силами и силами Ван-дер-Ваальса. Внешний слой (слой Гюи) образован ионами, которые удерживаются упорядочивающими электрическими силами и термическими силами “беспорядка”.

Электрокинетические явления обусловлены наличием двойного электрического слоя. В присутствии внешнего электрического поля между сильно связанными ионами внутреннего слоя и подвижными ионами внешнего слоя возникает относительное движение (электрофорез и электроосмос). Вследствие вязкости объемная нейтральная жидкость также вовлекается в движение. В то же время из-за относительного движения катионов и анионов под действием градиента давления может возникать электрический потенциал.

Исследование явления электроосмоса необходимо для решения задач разделения компонентов в наноканалах [3]. В отличие от течений в микроканалах для течений в наноканалах большое значение имеет поперечное электрическое поле.

Модели переноса ионов основаны на уравнениях Навье — Стокса объемной жидкости, уравнении Пуассона для потенциала электрического поля и различных обобщениях закона Нернста для распределения ионов [4]. Ввиду сложности такие системы можно решить только численно, поэтому в большинстве работ электрические явления исследуются количественно.

В данной работе развивается асимптотический подход для теоретического анализа уравнений электроосмоса. С этой целью исследуются горизонтальные течения через вертикальную мембрану, которая трактуется как система N тонких плоских горизонтальных жидких слоев одинаковой толщины h_f , разделенных твердыми слоями одинаковой толщины h_s . Течения обусловлены горизонтальным градиентом давления и приложенным внешним горизонтальным электрическим полем, силы электроосмоса — индуцированным вертикальным электрическим полем. Полагается, что толщина мембраны $L = N(h_f + h_s)$ (N — число жидких слоев) фиксирована и отношение $\delta = (h_f + h_s)/L$ является малым параметром.

В рамках теории двойного электрического слоя поверхность раздела частица — жидкость не является математической, а представляет собой некоторый переходный слой, и вопрос о граничных условиях полностью не исследован [5]. Потенциал поверхности вблизи частицы, где скорость жидкости равна нулю, называется ζ -потенциалом. Слой Штерна неподвижен и связан с твердой частицей, которая полагается электрически нейтральной. Поэтому уравнение Пуассона переходит в уравнение Лапласа в твердом слое. Если на поверхности ζ -потенциала, где выполнено условие прилипания для скорости, концентрация свободных зарядов отсутствует, то в предположении, что диэлектрические проницаемости твердого и жидкого слоев различны, на этой поверхности выполняется условие непрерывности нормальной составляющей $\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}$ вектора индукции $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$. Вследствие этого на границе раздела твердого и жидкого слоев не задается значение потенциала, а ставится условие непрерывности величины $\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}$.

Рассматриваемый асимптотический подход представляет собой метод гомогенизации [6, 7], основанный на двухмасштабных асимптотических разложениях для уравнений, описывающих перенос ионов вблизи твердых частиц. В результате гомогенизации получаем микро- и макроуравнения, причем микроуравнения служат для определения констант, входящих в макроуравнения, включающие обобщенный закон Дарси для среды с пористостью $\Phi = h_f/(h_f + h_s)$.

Жидкие горизонтальные изолированные слои взаимодействуют через вертикальное электрическое поле, которое меняется по высоте. Однако макроскопический горизонтальный поток V не зависит от вертикальной координаты.

Макроскопический электрический ток J и поток V удовлетворяют обобщенному закону Дарси

$$V = -\lambda_{11}p_x - \lambda_{12}\psi_x, \quad J = -\lambda_{21}p_x - \lambda_{22}\psi_x, \quad (1)$$

где p_x — горизонтальный градиент давления; ψ_x — горизонтальный градиент электрического потенциала. В термодинамике необратимых процессов система (1), связывающая потоки и силы, называется соотношениями взаимности Онзагера [8]. Можно вычислить коэффициенты мобильности λ_{ij} и доказать соотношение симметрии Онзагера $\lambda_{12} = \lambda_{21}$. Для течений в тонких капиллярах кинетический коэффициент λ_{12} впервые оценен Л. Больцманом и М. Смолуховским [1]. Полная макроскопическая система состоит из закона Дарси (1) и уравнения Пуассона для макроскопического электрического потенциала. В данной работе асимптотический анализ проведен для малого (по сравнению с δ) коэффициента диффузии ионов.

1. Основные уравнения. Реальный водный раствор состоит из растворителя (воды) и растворенных в нем ионов различных солей (компонентов). Раствор может содержать несколько катионных и анионных компонентов в зависимости от валентности того или иного иона. В данной работе рассматривается бинарный электролит, т. е. такой раствор (не обязательно водный), который содержит один вид катионов и один вид анионов. В случае достаточно разбавленных смесей обмен импульсом между растворителем и компонентами описывается уравнением Стокса [9]

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{E} \sum_{i=\pm} \frac{q_i \rho_i}{m_i} + \rho \mathbf{g}. \quad (2)$$

Здесь ρ — плотность смеси; \mathbf{v} — скорость смеси; μ — вязкость; m_i — масса молекулы иона; p — давление; ρ_+ , ρ_- — массовая плотность положительных и отрицательных ионов; $q_i = z_i e$ — заряд иона; \mathbf{E} — электрическое поле; \mathbf{g} — ускорение свободного падения; e — элементарный заряд; z_i — валентность иона; $c_i = \rho_i/m_i$ — концентрация, т. е. количество ионов в единице объема.

Равновесное распределение ионов подчиняется уравнению Нернста [1]

$$0 = -\frac{\rho_i q_i}{m_i} d\psi - \frac{kT}{m_i} d\rho_i, \quad \mathbf{E} = -\nabla \psi, \quad (3)$$

где ψ — потенциал поля \mathbf{E} ; k — постоянная Больцмана; T — температура. Равенство (3) означает, что находящиеся в равновесии контактирующие фазы имеют одинаковые химические потенциалы. В динамическом случае уравнение (3) обобщается до равенства баланса сил следующим образом [9]:

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \mu_i \Delta \mathbf{v}_i - \alpha_i \nabla p + \frac{\rho_i q_i}{m_i} \mathbf{E} - \frac{kT}{m_i} \nabla \rho_i + \frac{\gamma_i \rho_i}{m_i} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) + \rho_i \mathbf{g}. \quad (4)$$

Здесь коэффициент сопротивления γ_i задается формулой Стокса — Эйнштейна — Сутерленда [10]

$$\gamma_i = kT/D_i, \quad (5)$$

\mathbf{v}_i , μ_i — скорость и вязкость жидкого компонента, состоящего из ионов типа i ; α_i — объемная концентрация ($\alpha_1 + \alpha_2 \leq 1$); пятый член в правой части равенства (4) является диффузионным; D_i — коэффициент диффузии. Ввиду малости фазовых концентраций α_1 , α_2 вязкостью ионов μ_i , так же как и членами $\alpha_i \nabla p$, можно пренебречь.

Уравнение Пуассона сохранения заряда имеет вид

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \sum_{\pm} \frac{\rho_i q_i}{m_i}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon_f \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = -\nabla\psi, \quad (6)$$

где \mathbf{D} — вектор электрической индукции; ε_f — диэлектрическая проницаемость электролита. Поскольку смесь полагается несжимаемой, законы сохранения массы смеси и компонентов задаются следующим образом:

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad \rho = \text{const}, \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0. \quad (7)$$

Внутри твердого диэлектрика заряды не концентрируются, поэтому в твердой области выполняются уравнения

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{D} = \varepsilon_s \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = -\nabla\psi$$

(ε_s — диэлектрическая проницаемость диэлектрика).

2. Одномерные уравнения. Данная работа мотивирована проблемой течения электролита через мембрану конечной толщины l (рис. 2), когда давление на входе (слева) p_- больше давления на выходе p_+ . В этом случае течение определяется, главным образом, градиентом давления $(p_+ - p_-)/l \equiv -\alpha$. Также течение может быть вызвано градиентом потенциала внешнего электрического поля $E = -(\psi^+ - \psi^-)/l \equiv -\beta$.

Пусть ρ_i^- — заданная на входе плотность ионов. В качестве модельной задачи рассматривается стационарное течение электролита в горизонтальном бесконечном слое толщиной L , состоящем из N горизонтальных щелей $a_n < z < b_n$ с одинаковой толщиной h_f , разделенных слоями $b_n < z < a_{n+1}$ твердого диэлектрика также с одинаковой толщиной h_s (z — вертикальная координата). В центральной точке d_n жидкой области $a_n < z < b_n$ плотности ионов ρ_i принимают заданные значения ρ_i^- , что соответствует заданию концентраций на входе в случае мембраны конечной толщины.

Пусть Q_f, Q_s — жидкая и твердая области соответственно:

$$Q_f = \{x, z: -\infty < x < +\infty, z \in \Omega_f\}, \quad Q_s = \{x, z: -\infty < x < +\infty, z \in \Omega_s\},$$

$$\Omega_f = \bigcup_{n=0}^{N-1} \{a_n < z < b_n\}, \quad \Omega_s = \bigcup_{n=0}^{N-1} \{b_n < z < a_{n+1}\}, \quad \Omega = \Omega_f \cup \Omega_s \equiv \{0 < z < L\},$$

$$a_n = n(h_f + h_s), \quad b_n = a_n + h_f, \quad d_n = a_n + h_f/2.$$

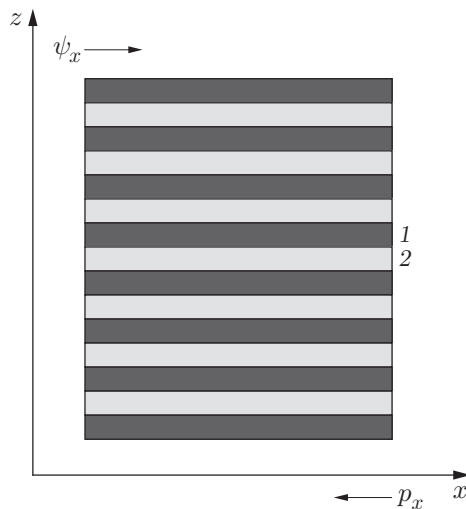


Рис. 2. Схема течения через мембрану:
1 — твердый слой; 2 — жидкий слой

В жидкой области Ω_f решение уравнений (2)–(7) будем искать в виде

$$\mathbf{v} = (v(z), 0, 0), \quad \mathbf{v}_i = (v_i(z), 0, 0), \quad \rho_i = \rho_i(z), \quad p = \alpha x + P(z), \quad \psi = \beta x + \varphi(z)$$

($\alpha = \text{const}$; $\beta = \text{const}$). В этом случае система (2)–(7) сводится к уравнениям

$$\mu v_{zz} - \alpha - \beta \sum_{\pm} c_i q_i = 0, \quad c_i = \frac{\rho_i}{m_i}; \quad (8)$$

$$-P_z - \varphi_z \sum_{\pm} c_i q_i - \rho g = 0; \quad (9)$$

$$-\beta c_i q_i + \frac{kT c_i}{D_i} (v - v_i) = 0; \quad (10)$$

$$-c_i q_i \varphi_z - kT c_{iz} - g c_i m_i = 0; \quad (11)$$

$$\varepsilon_l \varphi_{zz} = -4\pi \sum_{\pm} c_i q_i. \quad (12)$$

В твердой области Ω_s потенциал φ удовлетворяет уравнению

$$\varepsilon_s \varphi_{zz} = 0. \quad (13)$$

Условия непрерывности потенциала φ и индукции D имеют вид

$$[\varphi] = [\varepsilon \varphi_z] = 0 \quad \text{при} \quad z = a_n \quad \text{и} \quad z = b_n, \quad c_i = c_i^- \quad \text{при} \quad z = d_n, \quad (14)$$

где $n = 1, \dots, N - 1$; выражение $[\varphi]|_{z=z_0}$ обозначает скачок разрывной функции φ в точке разрыва z_0 :

$$[\varphi]|_{z=z_0} = \lim_{\sigma \rightarrow 0} (\varphi(z_0 + \sigma) - \varphi(z_0 - \sigma)).$$

Условия прилипания можно записать в виде

$$v = 0 \quad \text{при} \quad z = a_n \quad \text{и} \quad z = b_n \quad (n = 0, \dots, N). \quad (15)$$

Внешние значения потенциала φ предполагаются заданными:

$$\varphi|_{z=0} = \zeta_0, \quad \varphi|_{z=L} = \zeta_L. \quad (16)$$

Таким образом, одномерные течения описываются уравнениями (8)–(13) с граничными условиями (14)–(16). Приведем некоторые следствия полученных уравнений.

Введем разрывную функцию диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \begin{cases} \varepsilon_f, & z \in \Omega_f, \\ \varepsilon_s, & z \in \Omega_s, \end{cases}$$

которую будем считать продолженной периодически для всех значений z .

Для того чтобы исключить концентрации c_i , уравнение (11) запишем в виде

$$\frac{d}{dz} (q_i \varphi + kT \ln c_i + m_i g z) = 0.$$

Интегрируя от точки d_n до точки $z \in (a_n, b_n)$, получаем

$$c_i = c_i^- \exp \left\{ \frac{q_i}{kT} [\varphi(d_n) - \varphi(z)] + \frac{g m_i}{kT} (d_n - z) \right\}. \quad (17)$$

Таким образом, на интервале (a_n, b_n) потенциал φ является решением уравнения Пуассона — Больцмана [1]

$$\varepsilon_f \varphi_{zz} = -4\pi \sum_{\pm} c_i^- q_i \exp \left\{ \frac{q_i}{kT} [\varphi(d_n) - \varphi(z)] + \frac{g m_i}{kT} (d_n - z) \right\}. \quad (18)$$

Введем функцию $[z]_e$, которая принимает значение целой части числа z . Тогда при $a_n < z < a_{n+1}$ функции

$$H_a(z) = h \left[\frac{z}{h} \right]_e, \quad H_d(z) = \frac{h_f}{2} + h \left[\frac{z}{h} \right]_e, \quad H_b(z) = h_f + h \left[\frac{z}{h} \right]_e, \quad h \equiv h_f + h_s \quad (19)$$

принимают постоянные значения a_n, d_n, b_n . Для того чтобы определить φ на всем интервале $0 < z < L$, необходимо решить уравнение

$$(\varepsilon\varphi_z)_z = -4\pi\chi(z) \sum_{\pm} c_i^- q_i \exp \left\{ \frac{q_i}{kT} [\varphi(H_d(z)) - \varphi(z)] + \frac{gm_i}{kT} (H_d(z) - z) \right\}$$

с краевыми условиями (14) и (16) (χ — характеристическая функция жидкой области Ω_f).

3. Переход к безразмерным величинам и сравнение параметров. Введем периодическую функцию $\xi_d = H_d(z) - z$, которая на участке периодичности $0 < z < h$ принимает значение $\xi_d = h_f/2 - z$. Будем искать асимптотическое решение задачи (8)–(16), полагая параметр

$$h/L = 1/N = \delta$$

малым (N — некоторое натуральное число). В рамках метода гомогенизации интервал $\Omega = \{0 < z < L\}$ фиксирован, а параметр δ меняется в интервале $(0, 1)$. В этом случае

$$h(\delta) = \delta L, \quad h_f = \delta \bar{h}_f, \quad h_s = \delta \bar{h}_s, \quad \bar{h}_f + \bar{h}_s = L, \quad \Phi = \bar{h}_f/L$$

(Φ — пористость).

Наряду с медленной переменной $z \in \Omega$ введем быструю переменную $y = z/(\delta L)$. При малом значении δ периодические функции $\varepsilon(z), \chi(z)$ быстро осциллируют и допускают представление в виде функции быстрой переменной

$$\varepsilon(z) = \tilde{\varepsilon}\left(\frac{z}{\delta L}\right), \quad \chi(z) = \tilde{\chi}\left(\frac{z}{\delta L}\right),$$

где

$$\tilde{\varepsilon}(y) = \begin{cases} \varepsilon_f, & 0 < y < \Phi, \\ \varepsilon_s, & \Phi < y < 1, \end{cases} \quad \tilde{\chi}(y) = \begin{cases} 1, & 0 < y < \Phi, \\ 0, & \Phi < y < 1 \end{cases}$$

представляют собой периодические функции с периодом 1. Функции

$$\tilde{\xi}_a(y) = -Ly, \quad \tilde{\xi}_d(y) = L(\Phi/2 - y), \quad \tilde{\xi}_b(y) = L(\Phi - y), \quad 0 < y < 1$$

полагаются продолженными периодически для всех значений $y \in \mathbb{R}$. Введенные в (19) функции $H_a(z), H_d(z), H_b(z)$ запишем в виде

$$H_a(z) = z + \delta \tilde{\xi}_a\left(\frac{z}{\delta L}\right), \quad H_d(z) = z + \delta \tilde{\xi}_d\left(\frac{z}{\delta L}\right), \quad H_b(z) = z + \delta \tilde{\xi}_b\left(\frac{z}{\delta L}\right).$$

В принятых обозначениях функция $\varphi(z)$ на интервале $0 < z < L$ является решением задачи

$$\left(\tilde{\varepsilon}\left(\frac{z}{\delta L}\right) \varphi_z \right)_z = f(\varphi) \quad (20)$$

с граничными условиями (16), где

$$f = -4\pi \tilde{\chi}\left(\frac{z}{\delta L}\right) \sum_{\pm} c_i^- q_i \exp \left\{ \frac{q_i}{kT} \left[\varphi\left(z + \delta \tilde{\xi}_d\left(\frac{z}{\delta L}\right)\right) - \varphi(z) \right] + \frac{\delta gm_i}{kT} \tilde{\xi}_d\left(\frac{z}{\delta L}\right) \right\}.$$

Поскольку жидкая область Ω_f зависит от δ , вместо Ω_f будем писать Ω_f^δ , а вместо Ω_s — Ω_s^δ . Из уравнений (8), (12) следует, что объемная скорость удовлетворяет уравнению

$$z \in \Omega_f^\delta: \quad \mu v_{zz} + (4\pi)^{-1} \beta \varepsilon_f \varphi_{zz} = \alpha, \quad z \in \partial\Omega_f^\delta: \quad v = 0. \quad (21)$$

Если c_i заданы формулами (17), то скорость иона находится как решение задачи

$$z \in \Omega_f^{\delta}: \quad -\beta c_i q_i + (kT c_i / D_i)(v - v_i) = 0. \quad (22)$$

Используя для характерного значения размерной величины f символ \bar{f} , а для безразмерного значения этой величины — символ f' , перейдем к безразмерным переменным $f = \bar{f} f'$. Введем следующие обозначения:

$$z = Lz', \quad x = Lx', \quad c_i = \bar{c}c'_i, \quad q_i = \bar{q}q'_i, \quad v = \bar{v}v', \quad v_i = \bar{v}v'_i, \quad D_i = \bar{D}D'_i, \\ \alpha = \bar{p}\alpha'/L \equiv \bar{p}p'_{x'}/L, \quad \beta = \bar{\varphi}\beta'/L \equiv \bar{\varphi}\psi'_{x'}/L, \quad H_d(z) = LH'_d(z').$$

Величина

$$l_d = \{\varepsilon_f kT / (2\bar{c}\bar{q}^2)\}^{1/2} \quad (23)$$

имеет размерность длины и известна в качестве радиуса Дебая. В безразмерных переменных уравнения (8)–(12) в жидкой области принимают вид

$$\left(\frac{\mu\bar{v}/L^2}{\bar{p}/L}\right)_4 v'_{z'z'} + \frac{\beta'}{\pi} \left(\frac{l_d^2}{L^2}\right)_2 \left(\frac{\bar{q}\bar{\varphi}}{kT}\right)_1 \left(\frac{\bar{q}\bar{\varphi}\bar{c}}{\bar{p}}\right)_3 \varphi'_{z'z'} = \alpha', \\ -\beta' q'_i D'_i \left(\frac{\bar{q}\bar{\varphi}}{kT}\right)_1 + \left(\frac{\bar{v}L}{\bar{D}}\right)_5 (v' - v'_i) = 0,$$

$$\left(\frac{l_d^2}{L^2}\right)_2 \left(\frac{\bar{q}\bar{\varphi}}{kT}\right)_1 \varphi'_{z'z'} = \\ = -2\pi \sum_{\pm} c'_i q'_i \exp \left\{ q'_i \left(\frac{\bar{q}\bar{\varphi}}{kT}\right)_1 [\varphi'(H'_d(z')) - \varphi'(z')] + \left(\frac{gm_i L}{kT}\right)_7 (H'_d(z') - z') \right\}.$$

В твердой области уравнение (13) эквивалентно уравнению $(\varepsilon_s)_6 \varphi'_{z'z'} = 0$.

В предположении, что безразмерные параметры $(\cdot)_i$ подчиняются ограничениям

$$(\cdot)_i = \delta^{n_i}, \quad i = 1, \dots, 6, \quad (\cdot)_7 = 0,$$

приходим к иерархии задач. В данной работе ограничимся случаем, когда все степени n_i равны нулю, т. е. $(\cdot)_i = O(1)$. Равенство $(\cdot)_1 = O(1)$ означает, что силы электроосмоса и термические силы являются величинами одного порядка. Заметим, что соотношение $(\cdot)_1 = O(1)$ справедливо, например, для водного раствора симметричного электролита (т. е. когда $z_+ = z_-$, $c_+^- = c_-^-$) при $T = 298$ К, $z = 1$ и значении ζ -потенциала, равного 25 мВ [3]. В случае если параметр $(\cdot)_1$ не является малым, линеаризация Дебая — Хаккеля уравнения Пуассона — Больцмана неприменима. При $(\cdot)_1 = O(1)$ радиус Дебая l_d может быть большим по сравнению с двойным электрическим слоем, в этом случае может иметь место перекрытие двойных слоев. Действительно, как правило, принимается, что $l_d = 9,6/(z\sqrt{\bar{c}})$ [3]. Для указанного выше электролита с молярной концентрацией противоионов $\bar{c} = 0,01$ ммоль радиус Дебая $l_d = 100$ нм, в то время как характерная толщина двойного электрического слоя составляет всего несколько нанометров [3], а размер пор в нанокapиллярных мембранах равен 15 нм [11]. Для таких случаев предположение $(\cdot)_2 = O(1)$ является естественным. Гипотеза $(\cdot)_3 = O(1)$ означает, что горизонтальный градиент давления и горизонтальное электрическое поле сравнимы по порядку. Соотношение $(\cdot)_4 = O(1)$ выполняется, если силы вязкости соизмеримы с приложенным градиентом давления. Поскольку безразмерный параметр $(\cdot)_5$ представляет собой число Пекле Pe , равенство $Pe = O(1)$ означает, что конвекция и диффузия — величины одного порядка. Если концентрация электролита \bar{c} в воде мала, то справедлива гипотеза $(\cdot)_6 = O(1)$, эквивалентная равенству $\varepsilon_s/\varepsilon_f = O(1)$. Так как массой m_i можно пренебречь, далее всегда полагается, что $(\cdot)_7 = 0$.

Подход Дебая — Хаккеля к анализу уравнения Пуассона — Больцмана (18) для полуплоскости $z > 0$ с граничными условиями $\varphi \rightarrow 0$, $\varphi_z \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$ и с условием $\varphi = \zeta_0$ при $z = 0$ заключается в следующем. В случае симметричного электролита линеаризованное уравнение (18) в системе единиц СИ (в которой 4π необходимо заменить на единицу) принимает вид $l_d^2 \varphi_{zz} = -\varphi$, так как при $d \rightarrow \infty$ нелокальный член $\varphi(d)$ исчезает. В данном случае решение дается формулой $\varphi(z) = \zeta_0 e^{-z/l_d}$, из которой следует, что радиус Дебая определяется формулой (23).

4. Асимптотический анализ уравнения Пуассона — Больцмана. Вновь перейдем к размерным переменным. Используя метод двухмасштабных разложений [6, 7], решение уравнения (20) будем искать в виде ряда

$$\varphi(z) = \sum_0^{\infty} \delta^k \varphi^k(z, y) \Big|_{y=z/(\delta L)}, \quad (24)$$

где при каждом $z \in \Omega$ функции $\varphi^k(z, y)$ являются периодическими по y с периодом, равным единице. Введем поток

$$F(z) = \tilde{\varepsilon} \left(\frac{z}{\delta L} \right) \frac{d}{dz} \varphi(z), \quad \frac{d}{dz} F = f(\varphi) \quad (25)$$

и представим его в виде ряда

$$F(z) = \sum_0^{\infty} \delta^k F^k(z, y) \Big|_{y=z/(\delta L)} \quad (26)$$

($F^k(z, y)$ — периодические по y функции при любом $z \in \Omega$).

Используя формулу

$$\frac{d}{dz} \varphi^k \left(z, \frac{z}{\delta L} \right) = \varphi_z^k \left(z, \frac{z}{\delta L} \right) + \frac{1}{\delta L} \varphi_y^k \left(z, \frac{z}{\delta L} \right)$$

и подставляя ряды (24), (26) в первое равенство (25), получаем

$$\sum_{-1}^{\infty} \delta^k (\cdot)_k = 0.$$

Таким образом, для всех $k = -1, 0, 1, \dots$ $(\cdot)_k = 0$. В частности, три первых равенства можно записать в виде

$$\varphi_y^0(z, y) = 0, \quad F^0(z, y) = \tilde{\varepsilon}(y)(\varphi_z^0(z, y) + \varphi_y^1(z, y)/L); \quad (27)$$

$$F^1(z, y) = \tilde{\varepsilon}(y)(\varphi_z^1(z, y) + \varphi_y^2(z, y)/L). \quad (28)$$

Подставляя ряды (24), (26) во второе равенство (25) и ограничиваясь степенями δ^{-1} и δ^0 , получаем

$$\frac{\partial}{\partial y} \{ \tilde{\varepsilon}(y)[\varphi_z^0(z, y) + L^{-1} \varphi_y^1(z, y)] \} = 0; \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \{ \tilde{\varepsilon}(y)[\varphi_z^0(z, y) + L^{-1} \varphi_y^1(z, y)] \} + L^{-1} \frac{\partial}{\partial y} \{ \tilde{\varepsilon}(y)[\varphi_z^1(z, y) + L^{-1} \varphi_y^2(z, y)] \} = \\ = -4\pi\chi(y) \sum_{\pm} c_i^- q_i. \end{aligned} \quad (30)$$

Уравнения (29), (30) позволяют однозначно определить функции $\varphi^0(z, y)$, $\varphi^1(z, y)$, $\varphi^2(z, y)$. Действительно, из первого соотношения системы (27) следует, что функция $\varphi^0(z, y)$ не зависит от переменной y . При заданной функции $\varphi^0(z)$ уравнение (29)

для $\varphi^1(z, y)$ можно решить методом разделения переменных, предполагая, что найдется некоторая функция $w_1(y)$, такая что $\varphi^1(z, y) = \varphi_z^0(z)w_1(y)$. Подставляя это представление в (29), получаем $w_1(y)$ — периодическое решение задачи

$$\frac{d}{dy} \left(\tilde{\varepsilon}(y) \left(1 + \frac{1}{L} \frac{dw_1}{dy} \right) \right) = 0, \quad \int_0^1 w_1(y) dy = 0. \quad (31)$$

Очевидно, что w_1 находится однозначно и

$$\tilde{\varepsilon}(y) \left(1 + \frac{1}{L} \frac{dw_1}{dy} \right) = \varepsilon_h(\Phi) = \text{const}, \quad \varepsilon_h(\Phi) = \left(\int_0^1 \frac{dy}{\tilde{\varepsilon}(y)} \right)^{-1} = \frac{1}{\Phi/\varepsilon_f + (1-\Phi)/\varepsilon_s}. \quad (32)$$

Интегрируя равенство (30) по y , получаем уравнение для $\varphi^0(z)$:

$$\varepsilon_h(\Phi) \varphi_{zz}^0 = -4\pi\Phi \sum_{\pm} c_i^- q_i, \quad \varphi^0(0) = \zeta_0, \quad \varphi^0(L) = \zeta_L. \quad (33)$$

При известных функциях $\varphi^0(z)$, $\varphi^1(z, y) = \varphi_z^0(z)w_1(y)$ уравнение (30) для $\varphi^2(z, y)$ можно решить также методом разделения переменных, предполагая, что найдется функция $w_2(y)$, такая что $\varphi^2(z, y) = \varphi_{zz}^0(z)w_2(y)$. Подставляя это представление в формулу (30), получаем $w_2(y)$ — периодическое решение уравнения

$$\varepsilon_h \varphi_{zz}^0 + L^{-1} \varphi_{zz}^0 \frac{d}{dy} \left\{ \tilde{\varepsilon}(y) \left[w_1(y) + L^{-1} \frac{d}{dy} w_2(y) \right] \right\} = -4\pi\chi(y) \sum_{\pm} c_i^- q_i. \quad (34)$$

При $\int_0^1 w_2 dy = 0$ уравнение (34) имеет единственное решение.

Отметим, что представление для макроскопического параметра ε_h совпадает с известной формулой Максвелла для смеси двух диэлектриков [12].

5. Асимптотический анализ скорости. Интегрируя уравнение (21), получаем следующую формулу для скорости в каждой жидкой области $a_n < z < b_n$:

$$\mu v(z) = \frac{1}{b_n - a_n} \int_{a_n}^z dr \int_{a_n}^{b_n} ds \int_s^r G(\lambda) d\lambda, \quad G = \alpha - \frac{\beta \varepsilon_f}{4\pi} \varphi_{zz}. \quad (35)$$

Продолжим функцию v нулем в твердую область Ω_s^δ , вводя для продолжения обозначение $\hat{v}(z)$. Из (35) следует, что для любого $z \in \Omega$

$$\mu \hat{v}(z) = \frac{\tilde{\chi}(z/(\delta L))}{\delta \bar{h}_l} \int_{z+\delta \tilde{\xi}_a(z/(\delta L))}^z dr \int_{z+\delta \tilde{\xi}_a(z/(\delta L))}^{z+\delta \tilde{\xi}_b(z/(\delta L))} ds \int_s^r G(\lambda) d\lambda, \quad G = \alpha - \frac{\beta \varepsilon_f}{4\pi} \varphi_{zz}. \quad (36)$$

Учитывая, что функция $\varphi(z)$ представлена рядом (24), $\hat{v}(z)$ будем искать в виде

$$\hat{v}(z) = \sum_2^\infty \delta^k v^{k-2}(z, y) \Big|_{y=z/(\delta L)}, \quad (37)$$

где при $0 < y < \Phi$ функции $v^k(z, y)$ периодичны по y и $v^k(z, y) = 0$. Проводя простые вычисления, имеем

$$\int_{z+\delta \tilde{\xi}_a(z/(\delta L))}^z dr \int_{z+\delta \tilde{\xi}_a(z/(\delta L))}^{z+\delta \tilde{\xi}_b(z/(\delta L))} ds \int_s^r \alpha d\lambda = \frac{\delta^3 \alpha \bar{h}_l}{2} \tilde{\xi}_a \left(\frac{z}{\delta L} \right) \tilde{\xi}_b \left(\frac{z}{\delta L} \right).$$

Используя свойства функций $\varphi_z^0(z, y)$, $\varphi_z^1(z, y)$, $\varphi_z^2(z, y)$, получаем

$$\begin{aligned}\varphi(\lambda) &= \varphi^0(z) + \delta\varphi_z^0(z)w_1(y) + \delta^2\varphi_{zz}^0(z)w_2(y) + \dots, \quad z = \lambda, \quad y = \lambda/(\delta L); \\ \varphi''(\lambda) &= \left\{ \frac{\varphi_z^0(z)w_1''(y)}{\delta L^2} + \varphi_{zz}^0 \left(1 + \frac{2w_1'(y)}{L} + \frac{w_2''(y)}{L^2} \right) \right\} \Big|_{z=\lambda, y=\lambda/(\delta L)} + \delta(\cdot).\end{aligned}\quad (38)$$

В силу наличия множителя $\tilde{\chi}$ в правой части (36) можно считать, что $z \in (H_a(z), H_b(z))$. Тогда переменные r , s также меняются в этом интервале. Так как λ находится между r и s и, следовательно,

$$0 < \frac{\lambda}{\delta L} - \left[\frac{\lambda}{\delta L} \right]_e < \Phi,$$

производные $w_1''(\lambda)$, $w_2''(\lambda)$ в (38) имеют смысл. Кроме того, из (30), (32) следует, что при $0 < y < \Phi$ функции $w_1(y)$, $w_2(y)$ удовлетворяют равенствам

$$w_1''(y) = 0, \quad \varphi_{zz}^0 \varepsilon_f \left(1 + \frac{2}{L} w_1'(y) + \frac{1}{L^2} w_2''(y) \right) = -4\pi \sum_{\pm} c_i^- q_i.$$

Таким образом,

$$\varphi''(\lambda) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_f} \sum_{\pm} c_i^- q_i + \delta(\cdot).\quad (39)$$

Подставляя (37), (39) в (36) и принимая во внимание только степень δ^2 , можно показать, что функция $v^0(z, y)$ не зависит от переменной z и имеет вид

$$\mu v^0(y) = \frac{1}{2} \tilde{\chi}(y) \tilde{\xi}_a(y) \tilde{\xi}_b(y) \left(\alpha + \beta \sum_{\pm} c_i^- q_i \right).\quad (40)$$

Интегрируя равенство (40) по ячейке периодичности, получаем макроскопическое уравнение для скорости

$$V \equiv \int_0^1 v^0(y) dy = -\lambda_{11}\alpha - \lambda_{12}\beta,\quad (41)$$

где гидродинамическая и электрохимическая мобильности задаются формулами

$$\lambda_{11} = \frac{L^2 \Phi^3}{12\mu}, \quad \lambda_{12} = \frac{L^2 \Phi^3}{12\mu} \sum_{\pm} c_i^- q_i.$$

6. Асимптотический анализ скорости ионов. Поскольку $Pe = O(1)$, $v = O(\delta^2)$, будем полагать, что коэффициенты диффузии ионных компонентов являются малыми: $D_i = \delta^2 \tilde{D}_i$. Обозначив нулевое продолжение функции v_i в твердую область Ω_s^δ через \hat{v}_i , из (22) получаем

$$\hat{v}_i(z) = \hat{v}(z) - \beta q_i \delta^2 \tilde{D}_i \chi(z) / (kT).$$

Представив \hat{v}_i в виде

$$\hat{v}_i(z) = \sum_2^\infty \delta^k v_i^{k-2}(z, y) \Big|_{y=z/(\delta L)},$$

имеем

$$v_i^0(z, y) = v^0(y) - \beta q_i \tilde{D}_i \chi(y) / (kT).\quad (42)$$

Введем полный электрический ток:

$$j = \sum_{\pm} c_i q_i \hat{v}_i, \quad j(z) = \sum_0^{\infty} \delta^k j^k(z, y) \Big|_{y=z/(\delta L)}.$$

Поскольку из (42) следует

$$j^0(z, y) = \sum_{\pm} c_i^- q_i v_i^0(y), \quad (43)$$

макроскопический электрический ток равен

$$J \equiv \int_0^1 j^0(y) dy = -\lambda_{21} \alpha - \lambda_{22} \beta, \quad (44)$$

где

$$\lambda_{21} = \frac{L^2 \Phi^3}{12\mu} \sum_{\pm} c_i^- q_i, \quad \lambda_{22} = \frac{L^2 \Phi^3}{12\mu} \left(\sum_{\pm} c_i^- q_i \right)^2 + \frac{\Phi}{kT} \sum_{\pm} q_i^2 \tilde{D}_i c_i^-.$$

7. Макроскопические электроосмотические мобильности. Полученные макроскопические законы электроосмоса

$$V = -\lambda_{11} p_x - \lambda_{12} \psi_x, \quad J = -\lambda_{21} p_x - \lambda_{22} \psi_x \quad (45)$$

удовлетворяют важному условию: мобильности λ_{ij} подчиняются известному в неравновесной термодинамике условию Онзагера $\lambda_{12} = \lambda_{21}$.

Уравнения (45) объясняют эффект электроосмоса (см. рис. 1) и позволяют вычислить разность уровней воды в трубках. Действительно, в состоянии равновесия полная скорость равна нулю, а перепад давления можно вычислить из равенства

$$p_x = -(\lambda_{12}/\lambda_{11}) \psi_x.$$

Уравнения (45) также позволяют ответить на вопрос, почему фильтрационный поток через мембрану (см. рис. 2) индуцирует электрическое поле. В нейтральном электролите $J = 0$, поэтому из второго уравнения (45) следует, что градиент давления p_x вызывает электрическое поле, такое что

$$\psi_x = -(\lambda_{21}/\lambda_{22}) p_x. \quad (46)$$

Возникающее электрическое поле приводит к уменьшению гидродинамической проницаемости. С учетом (46) из первого уравнения системы (45) следует, что

$$p_x = -\lambda_{ef} \psi_x, \quad \lambda_{ef} = \lambda_{11} - \lambda_{12}^2/\lambda_{22}.$$

Несмотря на то что ζ -потенциалы ζ_0 и ζ_L определяют макроскопическое электрическое поле, мобильности λ_{ij} не зависят от этих потенциалов. Полученные результаты можно сформулировать следующим образом. На всем интервале $0 < z < L$ электроосмотические течения описываются глобальными переменными, включающими макропоток V , макроскопический электрический ток J и макроскопический потенциал φ^0 . Локальные переменные, определенные на ячейке периодичности $0 < y < 1$, включают микропоток $v^0(y)$, микроскорости ионов $v_+^0(y)$, $v_-^0(y)$ и микропотенциалы $w_1(y)$, $w_2(y)$. Макроскопические уравнения представляют собой уравнения (45) и (33), а уравнения (31), (34), (40), (42) — систему микроуравнений. Глобальные и локальные переменные связаны равенствами (41), (43), (44). Отметим также существенную роль микроуравнений в вычислении макрокоэффициентов λ_{ij} .

В силу асимптотических разложений

$$\begin{aligned}\hat{v}(z) &= \delta^2 v^0(y)|_{y=z/(\delta L)} + o(\delta^2), & \hat{v}_i(z) &= \delta^2 v_i^0(y)|_{y=z/(\delta L)} + o(\delta^2), \\ \varphi(z) &= \varphi^0(z) + \delta \varphi_z^0(z) w_1(y)|_{y=z/(\delta L)} + \delta^2 \varphi_{zz}^0(z) w_2(y)|_{y=z/(\delta L)} + o(\delta^2)\end{aligned}$$

$(\hat{v}(z), \hat{v}_i(z), \varphi(z))$ — решения уравнений (8)–(13); знак “ \wedge ” означает нулевое продолжение в твердую область) рассмотренная двухмасштабная модель является эффективной приближенной моделью для точных нелинейных уравнений (8)–(13).

Заключение. Для осмотических нанотечений в тонких горизонтальных щелях под действием градиента давления и внешнего электрического поля предложена двухмасштабная одномерная модель, полученная путем введения двух масштабов и применения метода гомогенизации к уравнению Стокса для течений ионных компонентов и уравнению Пуассона — Больцмана для индуцированного электрического поля. Введение быстрой переменной и использование двухмасштабных асимптотических разложений позволило получить макроуравнения, в которых коэффициенты вычисляются на основе микроуравнений. Осредненная макро модель представляет собой обобщение уравнения Дарси и уравнения Больцмана — Смолуховского. В рамках этой модели средний гидродинамический поток и средний электрический ток линейно зависят от градиента давления и внешнего электрического поля, при этом коэффициенты подчиняются условиям симметрии Онзагера.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шукин Е. Д.** Коллоидная химия / Е. Д. Шукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина. М.: Высш. шк., 1992.
2. **Поверхностные силы и граничные слои жидкости** / Под ред. Б. В. Дерягина. М.: Наука, 1983.
3. **Kirby B. J., Hasselbrink E. F. (Jr.)** Zeta potential of microfluidic substrates. 1. Theory, experimental techniques and effect on separations // *Electrophoresis*. 2004. V. 25. P. 187–202.
4. **Rubinstein I.** Electrodiffusion of ions. Philadelphia: SIAM, 1990.
5. **Reiter G., Demirel A. L., Granick S.** From static to kinetic friction in confined liquid films // *Science*. 1994. V. 263. P. 1741–1744.
6. **Бахвалов П. С.** Осреднение процессов в периодических средах / П. С. Бахвалов, Г. П. Панасенко. М.: Наука, 1984.
7. **Санчес-Паленсия Э.** Неоднородные среды и теория колебаний. М.: Мир, 1984.
8. **Groot S. R. de.** Non-equilibrium thermodynamics / S. R. de Groot, P. G. Mazur. Amsterdam: North-Holland, 1962.
9. **Тихомолова К. П.** Электроосмос. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1989.
10. **Probstein R. F.** Physicochemical hydrodynamics. N. Y.: Wiley, 1994.
11. **Chatterjee A. N., Cannon D. M., Gatimu E. N., et al.** Modelling and simulation of ionic currents in three-dimensional microfluidic devices with nanofluidic interconnects // *J. Nanopart. Res.* 2005. V. 7. P. 507–516.
12. **Браун В.** Диэлектрики. М.: Иностр. лит., 1961.

*Поступила в редакцию 16/VII 2007 г.,
в окончательном варианте — 11/X 2007 г.*