

*Г.Г.Асеев, докт. техн. наук (ХГАК)*

## ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ ДЛЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОЗМУЩЕННОМ СОСТОЯНИИ

*Виведено загальне рівняння безперервності для розчинів електролітів у збуреному стані, якому можна надавати різного вигляду для вивчення таких явищ, як електрична провідність, дифузія і в'язкість.*

*Выведено общее уравнение непрерывности для растворов электролитов в возмущенном состоянии, которому можно придавать различный вид для изучения таких явлений, как электрическая проводимость, диффузия и вязкость.*

*General continuity equation for electrolytes solutions in agitated state is obtained. It can be applied for studying such phenomena as electric conductivity, diffusion and viscosity.*

Ключевые слова: раствор электролитов, стационарное состояние, возмущенное состояние.

Keywords: electrolytes solution, stationary state, agitated state

При рассмотрении единичного объема раствора электролита следует обратить внимание на два фактора, имеющих существенное значение. Первым из них является распределение комплексов в растворе по отношению друг к другу, а вторым – действующие на комплексы силы, обусловленные как наличием самих комплексов, так и наложенными извне полями. Эти факторы не являются взаимно независимыми, так как силы влияют на распределение комплексов, а распределение комплексов в свою очередь определяет внутренние силы в единичном объеме. Первым шагом в построении теплофизических и др. свойств растворов электролитов будет определение функций распределения, которые должны быть применимы к раствору электролита в общем случае, независимо от того, находятся ли эти растворы в равновесном или возмущенном состоянии, причем наличие последнего обусловлено действием внешних возмущающих факторов, как, например, наложенных извне электрических полей или движения всего раствора в целом.

Если на электролит действуют внешние возмущающие силы, то функции распределения и потенциалы приобретают несимметричный вид [1]:

$$\begin{aligned}
 f_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x) &= f_{ij}^0(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x) + \\
 &+ f'_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x), \\
 \Psi_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x) &= \Psi_{ij}^0(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x) + \\
 &+ \Psi'_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $f_{ij}^0$  – функция распределения, которая представляет собой концентрацию комплексов или супермолекулярных ансамблей  $j$ -иона в единичном объеме, взаимодействующих с комплексами или супермолекулярными ансамблями  $i$ -ионов и, наоборот, для  $f_{ji}$ ;  $\vec{R}_i$  и  $\vec{R}_j$  – векторы, проведенные из какой-то произвольной точки и определяющие положение двух элементарных объемов

раствора  $dV_i$  и  $dV_j$ ;  $U_{sp}$  – супермолекулярные взаимодействия, которые рассчитываются по формуле (197) в [3];  $U_x$  – слабые химические взаимодействия, которые определяются, как  $U_x = \langle E_H \rangle + U_{ot}$  и где  $\langle E_H \rangle$  находится по (202) в [3], а  $U_{ot}$  – по (219) (202) в [3];  $\Psi^0_{ij}$  – потенциал межчастичных (супрамолекулярных) взаимодействий, вычисляемый по (222) в [3]. Члены со значком «<sup>0</sup>» обозначают стационарное состояние среды, а со штрихом – возмущения. Подобные выражения можно написать и для  $f_{ji}$  и  $\Psi_{ji}$ .

Для того чтобы выразить функции распределения  $f_{ij}^0$  и  $f_{ji}^0$  через потенциал, рассмотрим уравнение Пуассона между плотностью заряда и потенциалом, как показано в уравнении (43) [2]:

$$\nabla \cdot \nabla \Psi^0(R) = -\rho_{sr}^0 / \varepsilon_S \varepsilon_0, \quad (2)$$

откуда:

$$\rho_{sr}^0 = -\varepsilon_S \varepsilon_0 \nabla \cdot \nabla \Psi^0(R), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_S$  – диэлектрическая постоянная раствора;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Перейдем к (18) [3] и получим:

$$|z_j| e f_{ij}^0 = n_j \rho_{j sr} = n_i \rho_{i sr} = -n_j \varepsilon_S \varepsilon_0 \nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}^0 = -n_i \varepsilon_S \varepsilon_0 \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}^0 = |z_i| e f_{ji}^0, \quad (4)$$

где  $\nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}^0(R_{ij}) = \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}^0(R_{ji}) = -\nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}^0(R_{ij})$  и равно (59) [3].

В (4)  $|z_i| e$  – заряд комплекса, где  $z_i$  – заряд иона,  $e$  – заряд электрона, равный  $1,6021892 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $n_i$  и  $n_j$  – число комплексов и ионно–водных кластеров и фрагментов гидратных сфер ионов (супермолекулярных образований или ассоциаций) ионов в единичном объеме вида  $i$  и  $j$ ;  $\rho_{i sr}$  и  $\rho_{j sr}$  – средняя плотность зарядов ионных комплексов или ионно–водных кластеров и фрагментов гидратных сфер  $n_{i sr}$  и  $n_{j sr}$  соответственно.

Из (4) имеем:

$$f_{ij}^0 = -\varepsilon_0 \varepsilon_S \frac{n_j \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}^0}{|z_j| e} = -\varepsilon_0 \varepsilon_S \frac{n_j \nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}^0}{|z_i| e}. \quad (5)$$

Аналогичное выражение получается и для  $f_{ji}^0$ . Исходя из (5) для  $f'_{ij}$  также можно записать:

$$f'_{ij} = -\varepsilon_0 \varepsilon_S \frac{n_i \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi'_{ji}}{|z_j| e} = -\varepsilon_0 \varepsilon_S \frac{n_j \nabla_i \cdot \nabla_i \Psi'_{ij}}{|z_i| e}. \quad (6)$$

Используя уравнения (5) и (6) из (1) получаем функцию распределения для электролита, находящегося в возмущенном состоянии в виде:

$$f_{ij}^0 = -\frac{n_i \varepsilon_0 \varepsilon_S}{|z_j| e} \left( \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}^0 + \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi'_{ji} \right). \quad (7)$$

Подобное выражение можно получить и для  $f_{ji}^0$ .

Для общей силы, действующей на комплекс  $i$ -иона запишем соотношение:

$$\vec{F}_{ij} = \vec{F}_i - /z_i/e\nabla_i\Psi_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x), \quad (8)$$

где  $\vec{F}_i$  – возмущающая сила;  $\nabla_i$  – оператор Гамильтона для  $i$ -иона.

Член  $/z_i/e\nabla_i\Psi_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x)$  обозначает действующий на комплекс  $i$ -иона силу, обусловленную электростатическим полем комплекса  $j$ -иона и его оболочки. Подобное выражение можно записать и для  $\vec{F}_{ji}$ .

Запишем уравнение (32), базируясь на (29) [3], умножая на  $f_{ij}$  и  $f_{ji}$  и беря дивергенцию в виде:

$$\nabla_i \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij}) = \nabla_i \cdot [f_{ij} \vec{V}(R_i) + \omega_i (\vec{F}_{ij} f_{ij} - kT \nabla_i f_{ij})] + \nabla_j \cdot [f_{ji} \vec{V}(R_j) + \omega_j (\vec{F}_{ji} f_{ji} - kT \nabla_j f_{ji})] = \nabla_j \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji}), \quad (9)$$

где  $\omega_i$  – подвижность комплекса  $i$ -иона;  $T$  – температура, К.

Подставляя в (9) значение  $\vec{F}_{ij}$  и  $\vec{F}_{ji}$  из (8) получим:

$$\nabla_i \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij}) = \nabla_i \cdot \{f_{ij} \vec{V}(R_i) + \omega_i [f_{ij} \vec{F}_i - /z_i/e f_{ij} \nabla_i \Psi_{ij} - kT \nabla_i f_{ij}]\} + \nabla_j \cdot \{f_{ji} \vec{V}(R_j) + \omega_j [f_{ji} \vec{F}_j - /z_j/e f_{ji} \nabla_j \Psi_{ji} - kT \nabla_j f_{ji}]\} = \nabla_j \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji}), \quad (10)$$

Оценим, какие члены пропадают в выражении (10) при вычислении дивергенции. Члены  $\nabla_i \cdot \vec{V}(R_i)$  и  $\nabla_i \cdot \vec{F}_i$  и, соответственно, им симметричные, можно приравнять нулю, так как обычно во всех изучаемых случаях скорость раствора и внешнее электрическое поле остаются постоянными. Тогда уравнение (10), после некоторых преобразований, приобретает вид:

$$\nabla_i \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij}) = \vec{V}(R_i) \nabla_i f_{ij} + \omega_i \vec{F}_i \nabla_i f_{ij} - \omega_i /z_i/e (\nabla_i f_{ij} \nabla_i \Psi_{ij} + f_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}) - \omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i f_{ij} + \vec{V}(R_j) \nabla_j f_{ji} + \omega_j \vec{F}_j \nabla_j f_{ji} - \omega_j /z_j/e \times (\nabla_j f_{ji} \nabla_j \Psi_{ji} + f_{ji} \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}) - \omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j f_{ji} = \nabla_j \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji}). \quad (11)$$

Подставим значения  $\nabla_i \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij})$  и  $\nabla_j \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji})$  из (11) в (29) [3] и получим:

$$-\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \vec{V}(R_i) \nabla_i f_{ij} + \omega_i \vec{F}_i \nabla_i f_{ij} - \omega_i /z_i/e (\nabla_i f_{ij} \nabla_i \Psi_{ij} + f_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \Psi_{ij}) - \omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i f_{ij} + \vec{V}(R_j) \nabla_j f_{ji} + \omega_j \vec{F}_j \nabla_j f_{ji} - \omega_j /z_j/e \times (\nabla_j f_{ji} \nabla_j \Psi_{ji} + f_{ji} \nabla_j \cdot \nabla_j \Psi_{ji}) - \omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j f_{ji} = -\frac{\partial f_{ji}}{\partial t}. \quad (12)$$

Далее подставим (1) в (12) и получим выражение:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \vec{V}(R_i)\nabla_i f_{ij}^0 + \vec{V}(R_j)\nabla_j f_{ji}^0 + \omega_i \vec{F}_i \nabla_i f_{ij}^0 + \omega_j \vec{F}_j \nabla_j f_{ji}^0 - \\
& -\omega_i/z_i/e \left[ \nabla_i (f_{ij}^0 + f'_{ij}) \nabla_i (\psi_{ij}^0 + \psi'_{ij}) + (f_{ij}^0 + f'_{ij}) \nabla_i \cdot \nabla_i (\psi_{ij}^0 + \psi'_{ij}) \right] - \\
& -\omega_j/z_j/e \left[ \nabla_j (f_{ji}^0 + f'_{ji}) \nabla_j (\psi_{ji}^0 + \psi'_{ji}) + (f_{ji}^0 + f'_{ji}) \nabla_j \cdot \nabla_j (\psi_{ji}^0 + \psi'_{ji}) \right] - \\
& -\omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i (f_{ij}^0 + f'_{ij}) - \omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j (f_{ji}^0 + f'_{ji}) = -\frac{\partial f_{ji}}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{13}$$

Распишем произведения в квадратных скобках пятого слагаемого (13):

$$\begin{aligned}
& \omega_i/z_i/e \left[ \nabla_i (f_{ij}^0 + f'_{ij}) \nabla_i (\psi_{ij}^0 + \psi'_{ij}) + (f_{ij}^0 + f'_{ij}) \nabla_i \cdot \nabla_i (\psi_{ij}^0 + \psi'_{ij}) \right] = \\
& = \omega_i/z_i/e (\nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + \nabla_i f'_{ij} \nabla_i \psi'_{ij} + \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij} + \nabla_i f'_{ij} \nabla_i \psi_{ij}^0 + \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij} + \\
& + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi'_{ij} + f'_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + f'_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \psi'_{ij}).
\end{aligned} \tag{14}$$

Аналогично будет выглядеть и шестое слагаемое в квадратных скобках (13).

Членами  $\nabla_i f'_{ij} \nabla_i \psi'_{ij}$  и  $f'_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \psi'_{ij}$  в (14), а также  $\nabla_j f'_{ji} \nabla_j \psi'_{ji}$  и  $f'_{ji} \nabla_j \cdot \nabla_j \psi'_{ji}$  шестого слагаемого в квадратных скобках (13) за малым значением по сравнению с остальными можем сразу пренебречь.

Рассмотрим оставшиеся члены в круглых скобках правой части (14):

$$\begin{aligned}
& \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + \nabla_i f'_{ij} \nabla_i \psi'_{ij} + \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij} + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + \\
& + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi'_{ij} + f'_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 = \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + \\
& + \nabla_i (f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij}) + \nabla_i (f'_{ij} \nabla_i \psi_{ij}^0) = \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + \\
& + \nabla_i (f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij} + f'_{ij} \nabla_i \psi_{ij}^0)
\end{aligned} \tag{15}$$

Аналогичное выражение можно записать и для комплекса  $j$ -иона.

Пренебрегая членами для комплекса  $i$ -иона  $f'_{ij} \nabla_i \psi'_{ij}$  в (15) и, соответственно, для  $j$ -иона  $f'_{ji} \nabla_j \psi'_{ji}$  за малым значением по сравнению с другими в (15), подставим (15) в (13) и получим такое соотношение:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \vec{V}(R_i)\nabla_i f_{ij}^0 + \vec{V}(R_j)\nabla_j f_{ji}^0 + \omega_i \vec{F}_i \nabla_i f_{ij}^0 + \omega_j \vec{F}_j \nabla_j f_{ji}^0 - \omega_i/z_i/e \times \\
& \times \left[ \nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0 + \nabla_i (f_{ij}^0 \nabla_i \psi'_{ij}) \right] - \omega_j/z_j/e \left[ \nabla_j f_{ji}^0 \nabla_j \psi_{ji}^0 + \right. \\
& \left. + f_{ji}^0 \nabla_j \cdot \nabla_j \psi_{ji}^0 + \nabla_j (f_{ji}^0 \nabla_j \psi'_{ji}) \right] - \omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i (f_{ij}^0 + f'_{ij}) - \\
& - \omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j (f_{ji}^0 + f'_{ji}) = -\frac{\partial f_{ji}}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Далее подвергнем анализу в правой части (16) слагаемые  $-\omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i (f_{ij}^0 + f'_{ij})$  и  $-\omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j (f_{ji}^0 + f'_{ji})$ . Рассмотрим (11) и учтем,

что для состояния равновесия  $\vec{v}_{ij} = \vec{V}(\vec{R}_i) = \vec{F} = 0$ . При этих допущениях имеем право записать  $f \approx f^0$  и  $\Psi \approx \Psi^0$ . Для комплекса  $i$ -иона получим:

$$\omega_i / z_i / e (\nabla_i f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0 + f_{ij}^0 \nabla_i \cdot \nabla_i \psi_{ij}^0) = -\omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i f_{ij}^0. \quad (17)$$

Аналогично, подобное выражение можно получить и для  $j$ -иона.

Подставим выражение (17) для  $i$ -иона и аналогичное для  $j$ -иона в (16) и получим уравнение непрерывности (13) для нестационарных полей в окончательном виде:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = & \vec{V}(\vec{R}_i) \nabla_i f_{ij}^0 + \vec{V}(\vec{R}_j) \nabla_j f_{ji}^0 + \omega_i \vec{F}_i \nabla_i f_{ij}^0 + \omega_j \vec{F}_j \nabla_j f_{ji}^0 - \\ & - \omega_i / z_i / e [\nabla_i (f_{ij}^0 \nabla_i \psi_{ij}^0)] - \omega_j / z_j / e [\nabla_j (f_{ji}^0 \nabla_j \psi_{ji}^0)] - \\ & - \omega_i kT \nabla_i \cdot \nabla_i f_{ij}^0 - \omega_j kT \nabla_j \cdot \nabla_j f_{ji}^0 = -\frac{\partial f_{ji}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (18)$$

Для случая стационарных полей:

$$\frac{\partial f_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_{ij}, U_{sp}, U_x)}{\partial t} = \frac{\partial f_{ji}(\vec{R}_j, \vec{R}_{ji}, U_{sp}, U_x)}{\partial t} \equiv 0. \quad (19)$$

В уравнении (18) первые четыре члена содержат возмущающие факторы, а остальные шесть – ассиметричные составляющие части потенциала. Для решения тех или иных частных задач уравнению (18) можно придавать различный вид. Так, в случае приложения к явлениям вязкости, члены скорости движения всего раствора в целом  $\vec{V}(\vec{R}_i)$  и  $\vec{V}(\vec{R}_j)$ , сохраняются, в то время как члены, содержащие внешние возмущающие силы  $\vec{F}_i$  и  $\vec{F}_j$  исчезают.

При изучении таких вопросов, как электрическая проводимость и диффузия, могут быть опущены первые два члена уравнения (18), содержащие скорости движения всего раствора в целом.

### Литература

1. Асеев Г.Г. Теория необратимых процессов, протекающих в растворах электролитов // ОИ. Сер. Общественные вопросы. Вып. 2 (304). – М.: НИИТЭХИМ, 1991. – 72 с.
2. Асеев Г.Г. Термодинамика взаимодействий электростатических сил в концентрированных растворах электролитов // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, вып. 11. – С. 1767–1773.
3. Асеев Г.Г. Электролиты. Дальне- и близкодействующие взаимодействия / Монография. – Харьков: С.А.М., 2013. – 288 с.