
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 544.62

© Б. П. Шарфарец, В. Е. Курочкин

**К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТАЦИОНАРНОГО
ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В КАПИЛЛЯРЕ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ
В НЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА.
ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ
В ЭТОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ**

Исходя из ряда упрощающих предположений, получено аналитическое распределение стационарного температурного поля внутри капилляра. Задача сведена к решению краевой задачи для уравнения Пуассона применительно к стационарным задачам теплопроводности. В качестве краевого условия принимается значение температуры на внутренней стенке капилляра. С помощью полученного распределения температурного поля найдено стационарное распределение концентраций примесей с учетом термодиффузии, вызванной наличием градиента температуры.

Кл. сл.: ток в электролите, температурное поле в капилляре, уравнение Пуассона, термодиффузия, концентрация примесей

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность капиллярного электрофореза в существенной степени зависит от состояния температурного поля внутри капилляра, которое в свою очередь зависит, в частности, от характера протекающего в нем электрического тока. Для более стабильной работы соответствующих установок обычно применяется термостатирование капилляров, в процессе которого их внешняя граница поддерживается при постоянной температуре. Согласно [1, с. 28], внутри капилляра образуется температурный градиент, середина капилляра нагревается наиболее сильно, и температура здесь может быть значительно выше, чем на внутренней стенке капилляра. Радиальный температурный градиент вызывает градиент вязкости, который оказывает влияние на профиль потока. Поэтому вещество перемещается медленнее в зоне с высокой вязкостью (стенки капилляра), чем в зоне с меньшей вязкостью (середина капилляра). Различие в вязкости между серединой капилляра и пристеночным слоем приводит к различию переноса и, как следствие, к уширению полос и потере эффективности разделения. В связи с изложенным крайне желательно иметь точное представление о температурном поле внутри капилляра, а также его зависимость от постоянной температуры на внешней границе (поддерживаемой термостатом) и характеристик проходящего по

капиллярам электрического тока. По своему содержанию эта задача является мультифизичной, сводящейся к решению связанной системы ряда нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных для вычисления целого ряда физических полей, определяющих поле температуры. Получение этого решения в общем случае возможно только при помощи специальных вычислительных пакетов. Аналитическое решение возможно только при некоторых упрощающих допущениях.

Вопросам определения температурного поля при протекании в капиллярах электрического тока посвящено достаточно много работ. Укажем лишь некоторые из них [2–7]. Например, в работах [2, 3] решается нестационарная модель теплопереноса (см. ниже уравнение (6)). Задача решается численно путем учета системы связанных уравнений, в частности уравнения движения, уравнения материального баланса и уравнения теплопереноса. В работе [4] рассматривается распределение температурного поля по анизотропному цилиндру при набегающем на него тепловом потоке. В работах [5, 6] предлагается универсальный практический метод определения температуры электролита (UMET). Метод представляет собой подход, который требует только измерения тока в зависимости от напряжения при различных напряжениях и обработки данных с помощью итерационного алгоритма. Метод не предполагает определения тем-

пературного поля, а только определение усредненных его значений. В работе [7] и других работах этих авторов для определения температурного поля применяется компьютерное моделирование.

Отметим, что в тех случаях, когда удастся получить аналитическое выражение для температурного поля внутри капилляра, представляется возможным более тонко увидеть физику происходящих в жидкости мультифизичных процессов, например учесть влияние термодиффузии на происходящие в жидкости процессы.

Постановка проблемы: пользуясь рядом приближений, решить аналитически задачу о температурном поле в жидкости внутри капилляра при протекании в ней электрического тока. На основе полученных выражений попытаться получить выражения для равновесного состояния поля концентраций примесей с учетом действия термодиффузии.

СТАЦИОНАРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ

В настоящей работе задача ставится вначале в ее наиболее общем виде, а затем с помощью ряда упрощающих допущений получается искомое распределение температуры в поперечном сечении капилляра, зависящее и от краевых условий, и от характера плотности тока внутри капилляра.

Начнем с постановки задачи в ее наиболее общем виде. Для реальной сжимаемой жидкости, находящейся в поле тяжести, общая система уравнений Навье—Стокса имеет вид [8]

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \left[\frac{\eta}{3} + \zeta \right] \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (1)$$

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) = \kappa \Delta T + D, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (3)$$

Здесь уравнение (1) — уравнение движения вязкой сжимаемой жидкости; уравнение (2) — уравнение теплопереноса; уравнение (3) — уравнение неразрывности; $\mathbf{v}$ — скорость течения; ρ — плотность; T — абсолютная температура; s — энтропия единицы массы жидкости; $\mathbf{g}$ — вектор ускорения силы тяжести; η , ζ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости соответственно

(здесь они полагаются постоянными); D — диссипативная функция:

$$D = \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \operatorname{div} \mathbf{v} \right)^2 + \zeta (\operatorname{div} \mathbf{v})^2. \quad (4)$$

В случае, когда скорость жидкости $|\mathbf{v}| \ll c$ [8, с. 41–42], где c — скорость звука в жидкости, и вариации температуры достаточно малы относительно ее равновесного значения [8, с. 277], жидкость можно считать несжимаемой. Этот факт существенно упрощает систему (1)–(3). Соответствующая система приведена, например, в [8, с. 307]. Здесь эта система в полном ее виде не выписывается по причине того, что она далее не используется, а приводится только преобразованное уравнение теплопроводности (2) для возмущенного значения температуры T относительно ее равновесного значения T_0 возмущением T' : $T = T_0 + T'$,

$$\frac{\partial T'}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T' = \chi \Delta T', \quad (5)$$

где $\chi = \frac{\kappa}{\rho_0 c_p}$ — коэффициент температуропроводности; κ — коэффициент теплопроводности; c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ_0 — равновесная плотность. При выводе уравнения теплопроводности (5) учтено, что в рамках принятых допущений диссипативная функция (4) пренебрежимо мала по сравнению с остальными членами в (5) [8, с. 307], [9, с. 192] (подробный вывод (5) см. также в [10]).

Если внутри рассматриваемого объема жидкости имеются источники (стоки) тепла, то уравнение теплопроводности (5) следует переписать так (см., например, [11, с. 26]):

$$\frac{\partial T'}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T' = \chi \Delta T' + f(\mathbf{x}), \quad (6)$$

где

$$f(\mathbf{x}) = \frac{F(\mathbf{x})}{\rho_0 c_p}, \quad (7)$$

а $F(\mathbf{x})$ — плотность тепловых источников, равная количеству поглощаемого или выделяемого тепла в единице объема за единицу времени; $\mathbf{x} = (x, y, z)$ — текущие координаты рассматриваемого объема.

Рассмотрим случай, когда такой тепловой источник порождается процессом прохождения через электролит электрического тока. В данном случае воспользуемся законом Джоуля—Ленца

о выделении тепла при прохождении тока. Мощность выделения тепла w (тепла, выделяемого в единице объема среды в единицу времени) при протекании электрического тока пропорциональна произведению плотности электрического тока $\mathbf{j}$ на величину напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ [12, с. 604–605]. Математически это записывается так:

$$w = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}.$$

Очевидно, что в случае протекания тока для плотности тепловых источников $F(\mathbf{x})$ из (6), (7) имеем

$$F(\mathbf{x}) = w(\mathbf{x}) = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (8)$$

Положим, что имеется некоторая изолированная от внешнего пространства область, тепловое состояние которой не меняется с течением времени. Тогда производной во времени можно пренебречь [11, с. 249]. В результате получаем уравнение

$$\chi \cdot \Delta T' - \mathbf{v} \cdot \nabla T' = -f. \quad (6a)$$

Допустим в (6a) либо более высокий порядок малости конвективного члена $\mathbf{v} \cdot \nabla T'$ по сравнению с остальными слагаемыми, либо вообще его отсутствие вследствие ортогональности векторов $\mathbf{v}$ и $\nabla T'$. Последнее характерно при постановке задачи применительно к осмотическому течению, где $\mathbf{v} \cdot \nabla T' = 0$ вследствие того, что вектор скорости осмотического течения направлен вдоль оси капилляра, а градиент температуры (по постановке задачи) — радиально. При этих условиях уравнение (6a) трансформируется к уравнению Пуассона. Запишем его с учетом (7), (8):

$$\Delta T' = -\frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}}{\chi \rho_0 c_p}. \quad (9)$$

Для однозначной разрешимости уравнения Пуассона (9) необходимо поставить краевое условие на границе рассматриваемой области, что будет сделано позднее применительно к конкретной задаче. Задача Пуассона о стационарном тепловом состоянии (9) с точки зрения математического моделирования при идентичных краевых условиях неразличима от электростатической задачи.

Решим следующую конкретную задачу. Пусть задан цилиндрический капилляр бесконечной длины. Пусть ось капилляра совпадает с осью OZ , внутренний радиус капилляра r_0 , внешний — R . Внутренний объем капилляра заполнен электролитом, на внешней боковой поверхности капилляра задано краевое условие Дирихле

$$T|_{r=R} = T_0,$$

или, что то же самое,

$$T'|_{r=R} = 0. \quad (10)$$

В продольном направлении действует постоянное электрическое поле

$$\mathbf{E} = E\mathbf{k}, \quad E = |\mathbf{E}| = \text{const},$$

где $\mathbf{k}$ — единичный орт вдоль оси OZ .

Необходимо в стационарном режиме протекания тока в жидкости установить профиль температуры вдоль радиуса капилляра $T'(r)$, $r \in [0, r_0]$.

Отметим, что условие (10) может быть переписано относительно внутренней боковой поверхности капилляра. В стационарном режиме на внутренней поверхности капилляра установится постоянная температура

$$T(r_0) = T_1 = T_0 + \Delta T.$$

Введем возмущение температуры T'' относительно уровня $T_1 = T_0 + \Delta T$. Имеем, очевидно,

$$T = T_1 + T'' = T_0 + T',$$

$$T_0 + \Delta T + T'' = T_0 + T',$$

$$T' = \Delta T + T'',$$

что приводит нас к краевой задаче

$$\Delta T'' = -\frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}}{\chi \rho_0 c_p}, \quad (11)$$

$$T''|_{r=r_0} = 0. \quad (12)$$

Отметим лишь, что в случае, если величины справа в (11) зависят от температуры T , то необходимо пользоваться тождеством

$$T = T_1 + T'' = T'|_{r=r_0} + T''.$$

Согласно [1, с. 28], величина $\Delta T = T'|_{r=r_0} - T'|_{r=R}$ для рассматриваемой задачи имеет порядок $\Delta T = 0.3 \div 0.7$ °C. Согласно [7], разность температур $\Delta T = T'|_{r=r_0} - T'|_{r=R}$ монотонно растет с ростом потенциала и при 3 кВ/м достигает $0.2 \div 0.3$ °C. В качестве приближенного будем использовать [1] среднее значение $\Delta T \approx 0.5$ °C. Поэтому можно решать краевую задачу (11), (12) при условии

$$T = T_0 + \Delta T + T'' \approx T_0 + 0.5 + T''.$$

Обратимся к выражению для плотности тока. Плотность тока в растворе электролита обусловлена движением заряженных компонентов [13, с. 246]

$$\mathbf{j} = F \sum_{\alpha} z_{\alpha} \mathbf{N}_{\alpha}. \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{N}_{\alpha}$, моль/(м²с), — вектор потока α -го растворенного компонента, который описывается соответствующим уравнением Нернста—Планка [13, с. 245]:

$$\mathbf{N}_{\alpha} = -z_{\alpha} u_{\alpha} F c_{\alpha} \nabla \varphi - D_{\alpha} \nabla c_{\alpha} + c_{\alpha} \mathbf{v}; \quad (14)$$

$\mathbf{v}$ — вектор скорости жидкой смеси в целом; c_{α} , моль/м³, — соответствующая концентрация α -компоненты; D_{α} , м²/с — коэффициент диффузии; u_{α} , м²·моль/(Дж·с) — подвижность ионов; z_{α} — заряд иона вида α в единицах заряда протона (безразмерная величина, равная валентности иона с учетом знака его избыточного заряда); F — число Фарадея. После подстановки в уравнение (13) выражения (14) получается следующее выражение для плотности тока

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= F \sum_{\alpha} (-z_{\alpha}^2 u_{\alpha} F c_{\alpha} \nabla \varphi - z_{\alpha} D_{\alpha} \nabla c_{\alpha} + z_{\alpha} c_{\alpha} \mathbf{v}) = \\ &= \sigma \mathbf{E} - F \sum_{\alpha} z_{\alpha} D_{\alpha} \nabla c_{\alpha} + F \mathbf{v} \sum_{\alpha} z_{\alpha} c_{\alpha}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\sigma = F^2 \sum_{\alpha} z_{\alpha}^2 u_{\alpha} c_{\alpha} \quad (16)$$

есть удельная проводимость рассматриваемой жидкости.

В случае электронейтральности раствора справедливо соотношение [13, с. 247]

$$\sum_{\alpha} z_{\alpha} c_{\alpha} = 0, \quad (17)$$

и выражение (15) приводится к виду

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} - F \sum_{\alpha} z_{\alpha} D_{\alpha} \nabla c_{\alpha}. \quad (15a)$$

Применительно к рассматриваемой стационарной задаче следует положить наличие равновесной концентрации всех растворенных компонентов $\nabla c_{\alpha} = 0$, $\alpha = 1, 2, 3, \dots$. Тогда окончательно для плотности тока в рассматриваемой задаче получаем закон Ома

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (18)$$

С учетом выражения для плотности тока (18) краевая задача (11), (12) преобразуется к виду

$$\Delta T'' = -\frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}, \quad (19)$$

$$T''|_{r=r_0} = 0. \quad (20)$$

Решим задачу (19), (20). Отметим, что, согласно постановке задачи, мы имеем осесимметричную краевую задачу, и в случае однородности среды внутри капилляра зависящую только от радиальной переменной r . Вначале полагаем, что правая часть в (19) постоянна и не зависит от температуры

$$\Psi = \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}.$$

С учетом сказанного (19) преобразуется к виду

$$\Delta T'' = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T''}{\partial r} \right) = -\Psi.$$

Интегрирование последнего уравнения второго порядка дает

$$T'' = -\frac{\Psi}{4} r^2 + a \ln r + b,$$

где a и b — постоянные интегрирования. Для конечности решения, в частности, при $r = 0$ необходимо положить $a = 0$. Краевое условие (20) дает

$$b = \frac{\Psi}{4} r_0^2.$$

В итоге получаем

$$T''(r) = \frac{r_0^2 - r^2}{4} \Psi. \quad (21)$$

Как видно из выражения (21), внутри капилляра устанавливается параболическое распределение температуры с максимумом на оси капилляра. Перепишем (21) в окончательном виде:

$$T''(r) = \frac{r_0^2 - r^2}{4} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}. \quad (22)$$

Из (22) видно, что уровень максимума температуры, расположенного на оси капилляра, равен

$$T''(0) = \frac{r_0^2}{4} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}. \quad (23)$$

Он пропорционален квадрату радиуса капилляра, проводимости и квадрату напряженности электрического поля, а также обратно пропорционален коэффициенту температуропроводности, плотности и теплоемкости при постоянном давлении.

Следует отметить, что параметры, входящие в $\Psi = \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}$, могут быть функциями температуры.

Тогда уравнение Пуассона (19) для стационарной теплопроводности преобразуется в нелинейное уравнение, где в правой части может стоять достаточно сложная функция температуры T'' . Это, впрочем, предполагает возможность его численного решения.

Замечание 1. Отметим схожесть параболического распределения температуры, возникающей при протекании тока через капилляр (21), с распределением скорости течения Пуазейля вдоль капилляра при постоянном продольном градиенте давления [8, с. 82].

Замечание 2. При приложении постоянного продольного электрического поля в капилляре возникает электроосмотическое течение [13] с близким к поршневому распределением скорости течения. Протекание тока, по разному повышая температуру в поперечном сечении капилляра и тем самым изменяя, в частности, вязкость жидкости, способствует тем большей скорости течения, чем выше температура. А это приводит к возрастанию продольной скорости течения по мере приближения к оси капилляра.

Замечание 3. С изменением температуры меняются параметры системы, в частности вязкость жидкости, подвижность ионов и т. д. Эти факторы могут вести к прямой зависимости между проводимостью и температурой. А это может приводить к положительной обратной связи между температурой и плотностью тока: при росте температуры растет проводимость, что в свою очередь ведет к росту температуры (см. (22)) и т. д. Очевидно, что при некотором распределении плотности тока должно наступить насыщение и плотность тока примет некоторое стационарное значение.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ВЫЗВАННОЕ ТЕРМОДИФФУЗИЕЙ

Согласно (22), в капилляре устанавливается радиальный градиент температуры

$$\nabla T''(r) = \frac{\partial T''(r)}{\partial r} = -\frac{r}{2} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}, \quad (24)$$

и он растет абсолютно по мере смещения от оси к поверхности капилляра. Наличие градиента температуры предполагает возникновение термодиффузии [14, с. 93], что означает, что в уравнении потока N_α (14) возникает дополнительное векторное слагаемое

$$N_{\alpha T} = -\frac{D_{\alpha T}}{T} \nabla T,$$

где $D_{\alpha T}$ — коэффициент термодиффузии. С учетом последней добавки вектор потока N_α (14) преобразуется

$$N_{\alpha \Sigma} = N_\alpha - \frac{D_{\alpha T}}{T} \nabla T = -z_\alpha u_\alpha F c_\alpha \nabla \varphi - D_\alpha \nabla c_\alpha + c_\alpha \mathbf{v} - \frac{D_{\alpha T}}{T} \nabla T. \quad (25)$$

Отметим, что вектор $N_{\alpha T}$ имеет поперечную направленность, т. е. смещает ионы в поперечном направлении. Вектор $-\nabla T$ направлен от оси к боковой поверхности, а это значит, что частицы под действием температуры сносит к боковой поверхности.

Предположим, что вектор $-D_\alpha \nabla c_\alpha$ обычного диффузионного потока носит поперечный характер. Если в (25) вектора миграционного и конвекционного потоков носят продольный характер, а вектора диффузионного и термодиффузионного потоков — поперечный характер, то в стационарном состоянии вектор поперечного (диффузионного) потока равен нулю и можно записать

$$-D_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial r} - \frac{D_{\alpha T}}{T} \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (26)$$

что равносильно

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} = -\frac{D_{\alpha T}}{D_\alpha T} \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (26a)$$

Замечание 4. Последнее уравнение можно решить относительно температурного поля T , что приводит к выражению

$$\ln T(r) = -\frac{D_\alpha}{D_{\alpha T}} c_\alpha(r) + C_\alpha,$$

которое преобразуется к виду

$$T(r) = C_\alpha \exp\left(-\frac{D_\alpha}{D_{\alpha T}} c_\alpha(r)\right).$$

Здесь C_α — постоянная интегрирования. Далее, однако, будем разрешать (26a) относительно концентрации, имея в виду, что температурное поле уже известно.

Подставим в уравнение (26a) выражение $T = T_0 + 0.5 + T''$, а также представление (24) для $\frac{\partial T''(r)}{\partial r}$, после чего получаем

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} = -\frac{D_{\alpha T}}{D_\alpha T} \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{D_{\alpha T}}{2D_\alpha (T_0 + 0.5 + T'')} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p} r =$$

$$= \frac{D_{\alpha T}}{2D_{\alpha} \left(T_0 + 0.5 + \frac{r_0^2 - r^2}{4} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p} \right)} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p} r.$$

Используя обозначения

$$\Psi = \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p}, \quad k_{\alpha T} = \frac{D_{\alpha T}}{D_{\alpha}}, \quad A = 2k_{\alpha T},$$

$$B = 4T_0 + 2 + r_0^2 \Psi,$$

последнее выражение приводим к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial r} &= \frac{D_{\alpha T}}{2D_{\alpha} \left(T_0 + 0.5 + \frac{r_0^2 - r^2}{4} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p} \right)} \frac{\sigma E^2}{\chi \rho_0 c_p} r = \\ &= \frac{k_{\alpha T}}{2 \left(T_0 + 0.5 + \frac{r_0^2 - r^2}{4} \Psi \right)} \Psi r = \\ &= \frac{2k_{\alpha T}}{(4T_0 + 2 + r_0^2 \Psi - r^2 \Psi)} \Psi r = \\ &= \frac{2k_{\alpha T} \Psi}{(4T_0 + 2 + r_0^2 \Psi - r^2 \Psi)} r = \\ &= \frac{A \Psi}{(B - r^2 \Psi)} r = \frac{A \Psi}{\Psi \left(\frac{B}{\Psi} - r^2 \right)} r = \frac{A}{\left(\frac{B}{\Psi} - r^2 \right)} r. \end{aligned}$$

Перепишем его в окончательном виде:

$$\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial r} = \frac{A}{\left(\frac{B}{\Psi} - r^2 \right)} r.$$

Решение имеет вид

$$c_{\alpha}(r) = \int \frac{Ar}{\left(\frac{B}{\Psi} - r^2 \right)} dr + C_{\alpha}. \quad (27)$$

Вычисление интеграла в (27) дает

$$\begin{aligned} c_{\alpha}(r) &= \int \frac{Ar}{\left(\frac{B}{\Psi} - r^2 \right)} dr = \frac{A}{2} \int \frac{dr^2}{\frac{B}{\Psi} - r^2} = \\ &= \frac{A}{2} \int \frac{dt}{\frac{B}{\Psi} - t} = -\frac{A}{2} \ln \left| \frac{B}{\Psi} - t \right| + C_{\alpha} = \\ &= -\frac{A}{2} \ln \left| \frac{B}{\Psi} - r^2 \right| + C_{\alpha}. \end{aligned} \quad (28)$$

Величину C_{α} будем искать из предположения о сохранении доли α -й примеси в растворе, что означает равенство средней концентрации (28) по объему капилляра $\bar{c}_{\alpha}$ с равновесным значением концентрации $c_{\alpha 0}$ в растворе

$$\bar{c}_{\alpha} = c_{\alpha 0}. \quad (29)$$

Очевидно, что среднее значение величины $c_{\alpha}(r) = -\frac{A}{2} \ln \left| \frac{B}{\Psi} - r^2 \right| + C_{\alpha}$ в объеме единичной длины капилляра равно

$$\begin{aligned} \bar{c}_{\alpha} &= \frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{r_0} c_{\alpha}(r) r dr = \\ &= -\frac{1}{\pi r_0^2} \frac{A}{2} \int_0^{r_0} \ln \left| \frac{B}{\Psi} - r^2 \right| r dr + C_{\alpha}. \end{aligned} \quad (30)$$

Вычисление (30) дает

$$\begin{aligned} \bar{c}_{\alpha} &= \\ &= -\frac{1}{\pi r_0^2} \frac{A}{4} \left(r^2 \left(\ln \left| \frac{B}{\Psi} - r^2 \right| - 1 \right) - \frac{B}{\Psi} \ln |B - \Psi r^2| \right) \Bigg|_0^{r_0} + C_{\alpha}, \end{aligned}$$

откуда для C_{α} с учетом (29) получаем

$$\begin{aligned} C_{\alpha} &= c_{\alpha 0} + \frac{1}{\pi r_0^2} \frac{A}{4} \times \\ &\times \left(\left(r_0^2 \left(\ln \left| \frac{B}{\Psi} - r_0^2 \right| - 1 \right) - \frac{B}{\Psi} \ln |B - \Psi r_0^2| \right) + \frac{B}{\Psi} \ln B \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Окончательно из (28) и (31) имеем:

$$c_{\alpha}(r) = -\frac{A}{2} \ln \left| \frac{B}{\Psi} - r^2 \right| + \underbrace{c_{\alpha 0} + \frac{1}{\pi r_0^2} \frac{A}{4} \left(\left(r_0^2 \left(\ln \left| \frac{B}{\Psi} - r_0^2 \right| - 1 \right) - \frac{B}{\Psi} \ln |B - \Psi r_0^2| \right) + \frac{B}{\Psi} \ln B \right)}_{C_{\alpha}}. \quad (32)$$

В связи с полученными выражениями для концентрации примесей при наличии термодиффузии

необходимо отметить следующее. В основу было положено условие (26) в предположении о том,

что стационарность поперечного потока определяется только молекулярной диффузией и термодиффузией. При этом не учитывалось возможное влияние поперечной составляющей миграционного потока, который обычно учитывают при изучении природы двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз (см., например, [13], [15, с. 15]). Это правомерно в случае, когда миграционный поток пренебрежимо мал по сравнению с диффузионными потоками. В случае же, если это условие не выполняется, уравнение (26) должно быть дополнено вектором поперечного миграционного потока. Выражение для поперечного миграционного потока следует из (25)

$$N_{\alpha \text{ migr}} = -z_{\alpha} u_{\alpha} F c_{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial r}. \quad (33)$$

Тогда, если учесть в выражении (26) влияние поперечного миграционного потока, оно преобразуется к виду

$$-D_{\alpha} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial r} - \frac{D_{\alpha T}}{T} \frac{\partial T}{\partial r} - z_{\alpha} u_{\alpha} F c_{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0. \quad (34)$$

Решение последнего уравнения можно получить приближенно, подставив в него полученное выше выражение для температурного поля $T = T_0 + \Delta T + T'' \approx T_0 + 0.5 \Delta T + T''$, где T'' определяется из (22). Точное же решение уравнения (34) необходимо осуществлять в рамках решения системы уравнений для отыскания всех необходимых связанных физических полей, присутствующих в описываемых процессах (см. [13, § 69], [9], [16] и др.): уравнения Навье—Стокса, уравнение материального баланса, уравнение теплопереноса, уравнение Пуассона, а также уравнения типа (34) для плотности стационарных и нестационарных потоков вещества, называемых уравнениями Нернста—Планка.

ВЫВОДЫ

В работе, исходя из ряда упрощающих предположений, получено аналитическое распределение температурного поля внутри капилляра. Задача свелась к решению краевой задачи для уравнения Пуассона применительно к стационарным задачам теплопроводности. В качестве краевого условия оказалось достаточным задание значения температуры на внутренней стенке капилляра.

С помощью полученного распределения температурного поля найдено стационарное распределение концентраций примесей с учетом термодиффузии, вызванной градиентом температуры.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Белову за полезные обсуждения по изложенной тематике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. А.М. Волощука. М.: Научный совет Российской академии наук по хроматографии, 1996. 232 с.
2. Shim J., Dutta P. Joule heating effect in constant voltage mode isotachopheresis in a microchannel // Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2012. Vol. 13, No. 5. P. 333–344.
3. Horiuchi K., Dutta P. Joule heating effects in electroosmotically driven microchannel flows // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2004. Vol. 47, No. 14–16. P. 3085–3095.
4. Sarkar D., Shah K., Haji-Sheikh A., Jain A. Analytical modeling of temperature distribution in an anisotropic cylinder with circumferentially-varying convective heat transfer // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. Vol. 79. P. 1027–1033.
5. Evenhuis C.J., Musheev M.U., Krylov S.N. Universal method for determining electrolyte temperatures in capillary electrophoresis // Anal. Chem. 2011. Vol. 83. P. 1808–1814.
6. Patel K.H., Evenhuis C.J., Cherney L.T., Krylov S.N. Simplified universal method for determining electrolyte temperature in a capillary electrophoresis instrument with forced-air cooling // Electrophoresis. 2012. Vol. 33, No. 6. P. 1079–1085.
7. Wilkowski D., Lysko J., Karczewska A. Joule heating effects in capillary electrophoresis — designing electrophoretic microchips // J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2009. Vol. 37, No. 2. P. 592–597.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
9. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959. 700 с.
10. Шарфарец Е.Б., Шарфарец Б.П. Свободная конвекция. Учет некоторых физических особенностей при моделировании конвективных течений с помощью вычислительных пакетов // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 2. С. 43–51.
11. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970. 712 с.
12. Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. 699 с.
13. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
14. Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1998. 760 с.
15. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 332 с.
16. Князьков Н.Н., Шарфарец Б.П., Шарфарец Е.Б. Базовые выражения, используемые в электрокинетических явлениях. Обзор // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 4. С. 13–21.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович, sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 9.04.2015

TO THE QUESTION ABOUT THE DEFINITION OF A STATIONARY TEMPERATURE FIELD IN THE CAPILLARY DURING THE PASSAGE OF ELECTRIC CURRENT AND THE CHANGE IN WATER CONCENTRATION OF IMPURITIES IN THE TEMPERATURE FIELD

B. P. Sharfarets, V. E. Kurochkin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

Based on several simplifying assumptions, an analytical stationary distribution of the temperature field inside the capillary. The problem is reduced to solving a boundary value problem for the Poisson equation applied to stationary problems of heat conduction. As boundary conditions the value of the temperature on the inner wall of the capillary. Using the obtained distribution of the temperature field was found stationary distribution of concentrations of impurities taking into account the thermal diffusion caused by the presence of the temperature gradient.

Keywords: the current in the electrolyte, temperature field in the capillary, Poisson equation, thermodiffusion, the concentrations of impurities

REFERENCES

1. Voloschuk A.M., ed. *Rukovodstvo po kapillyarnomu elektroforezu* [Guide to a capillary electrophoresis]. Moscow, Scientific council of the Russian Academy of Sciences on a chromatography Publ., 1996. 232 p. (In Russ.).
2. Shim J., Dutta P. Joule heating effect in constant voltage mode isotachopheresis in a microchannel. *Int. J. Nonlinear Sci., Numer. Simul.*, 2012, vol. 13, no. 5, pp. 333–344.
3. Horiuchi K., Dutta P. Joule heating effects in electroosmotically driven microchannel flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, vol. 47, no. 14-16, pp. 3085–3095.
4. Sarkar D., Shah K., Haji-Sheikh A., Jain A. Analytical modeling of temperature distribution in an anisotropic cylinder with circumferentially-varying convective heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 79, pp. 1027–1033.
5. Evenhuis C.J., Musheev M.U., Krylov S.N. Universal method for determining electrolyte temperatures in capillary electrophoresis. *Anal. Chem.*, 2011, vol. 83, pp. 1808–1814.
6. Patel K.H., Evenhuis C.J., Cherney L.T., Krylov S.N. Simplified universal method for determining electrolyte temperature in capillary electrophoresis instrument with forced-air cooling. *Electrophoresis*, 2012, vol. 33, no. 6, pp. 1079–1085.
7. Wilkowski D., Lysko J., Karczemska A. Joule heating effects in capillary electrophoresis — designing electrophoretic microchips. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2009, vol. 37, no. 2, pp. 592–597.
8. Landau L.D., Lifshiz E.M. *Teoreticheskaya fizika, T VI, Gidrodinamika* [Theoretical physics. Vol. VI. Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 736 p.
9. Левич В.Г. *Fiziko-chimicheskaya gidrodinamika* [Physical and chemical hydrodynamics]. Moscow, GIFML Publ., 1959. 700 p.
10. Sharfarez E.B., Sharfarez B.P. [Free convection. The accounting of some physical features when modeling convective currents by means of computing packages]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2014, vol. 24, no. 2, pp. 43–51. (In Russ.).
11. Koshlyakov N.S., Gliner E.B., Smirnov M.M. *Uraveneniya v chastnykh proizvodnykh matematicheskoy fiziki* [The equations in private derivatives of mathematical physics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1970. 712 p. (In Russ.).
12. *Fizicheskaya ensiklopediya, T. 1* [Physical encyclopedia, Vol. 1]. Moscow, Sovetskaya ensiklopediya Publ., 1988. 699 p. (In Russ.).
13. N'yumen Dzh. *Elektrochimicheskie sistemy* [Electrochemical systems]. Moscow, Mir Publ., 1977. 464 p.
14. *Fizicheskaya ensiklopediya, T. 1* [Physical encyclopedia, Vol. 1]. Moscow, Sovetskaya ensiklopediya Publ., 1998. 760 p. (In Russ.).
15. Duchin S.S., Deryagin B.V. *Elektroforez* [Electrophoresis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 332 p. (In Russ.).
16. Knyaz'kov N.N., Sharfarets B.P., Sharfarets E.B. [The basic expressions used in the electrokinetic phenomena (review)]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2014, vol. 24, no. 4, pp. 13–21. (In Russ.).