

УДК 541.13+537.362+537.364

© Б. П. Шарфарец, 2025

К ВОПРОСУ О РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА В СЛУЧАЕ НЕВЫПОЛНЕНИЯ УСЛОВИЙ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ В ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В работе приведен набор математических моделей, используемых при численном моделировании задач электрокинетики, а именно рассмотрены математические модели для вычисления электрокинетических процессов при исследовании движения несжимаемой вязкой жидкости в круговом капилляре. Приведены соответствующие уравнения гидродинамики. Рассмотрено приближение Дебая–Хюккеля в электроосмотических процессах при решении уравнения Пуассона–Больцмана, а также приведены способы его решения в случаях, когда приближение Дебая–Хюккеля неправомерно. Это позволяет значительно расширить диапазон величин дзета-потенциалов, при которых может быть решено уравнение Пуассона–Больцмана

Ключевые слова: электроосмос, вязкая несжимаемая жидкость, система уравнений Навье–Стокса, аппроксимация Дебая–Хюккеля, решение уравнения Пуассона–Больцмана в случае недоверности аппроксимации Дебая–Хюккеля

ВВЕДЕНИЕ

При моделировании электрокинетических задач на вычислительных пакетах одним из центральных вопросов является расчет характеристик электроосмотического течения вязких несжимаемых жидкостей в пористых средах. Важной задачей при этом является решение уравнения Пуассона–Больцмана, позволяющее связывать величину электрического потенциала поля в жидкости, заполняющей пористую среду, и объемную плотность электрического заряда в электрокинетических процессах. При небольших величинах дзета-потенциалов ζ ($\zeta \leq 20\text{--}25$ мВ) эта проблема решается достаточно просто с помощью применения приближения Дебая–Хюккеля [1, п. 8.3.2], однако на практике ([1, 2, 3] и др.) электрокинетический потенциал может достигать значений $\zeta \approx 100\text{--}200$ мВ и более, что делает неправомерным приближение Дебая–Хюккеля и не позволяет проводить адекватное численное моделирование электрокинетических процессов.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Для эффективного проведения численного моделирования электрокинетических процессов в случае достаточно больших величин ζ -потенциалов последовательно рассматривается система

уравнений Навье–Стокса, основы теории приближения Дебая–Хюккеля и его ограничения, а также предложенный ранее метод расчетов электрокинетических эффектов при больших значениях ζ -потенциала.

УРАВНЕНИЕ НАВЬЕ–СТОКСА ДЛЯ КАПИЛЛЯРА ДЛЯ ПОСТОЯННОЙ И ПЕРЕМЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Запишем уравнение Навье–Стокса применительно к цилиндрическому капилляру, заполненному несжимаемой вязкой жидкостью, в случае одномерного течения. Для несжимаемой жидкости в случае электроосмотического смешанного течения вдоль цилиндрического капилляра с осью, ориентированной вдоль оси Oz, имеющего постоянную скорость $\mathbf{v}_0 = (0, 0, v_0)$ и переменную скорость $\mathbf{v} = (0, 0, v_z)$, а также постоянное и переменное давления $p_z = p_0 + p$. Единственная отличная от нуля z-составляющая уравнения Навье–Стокса имеет вид ([4, с. 76], [5, т. 2, с. 395] и др.):

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + (v_z + v_0) \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + F_z / \rho. \quad (1)$$

Кроме того, должно выполняться уравнение непрерывности, которое в данном случае имеет вид [4, с. 76]:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

В (1) величина η — динамическая вязкость; величина $\nu = \eta / \rho$ — кинематическая вязкость; $\rho = \text{const}$ — плотность несжимаемой жидкости; F_z — пондеромоторная сила, равная в случае однородных электрических параметров жидкости ([1, с. 141], [6]) $F_z = \rho_{\text{el}} \mathbf{E} = \rho_{\text{el}} E_z$. Учитывая, что в электрическом поле присутствуют две составляющие $E_z = E_{z0} + E_{z\approx}$, то правая часть в (1) имеет вид $\frac{F_z}{\rho} = \frac{E_{z0}}{\rho} + \frac{E_{z\approx}}{\rho}$. Кроме того, уравнение (1) является нелинейным, вследствие чего возникает так называемый режим накачки, описанный ранее в работах [7] и др.

К уравнениям (1) и (2) необходимо добавить краевые условия. В работе [3] краевые условия на боковых границах капилляра и на его оси записываются следующим образом:

$$v_z(r=r_0) = 0, \quad \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (3)$$

Из уравнения (1) видно, что при наличии постоянного течения вдоль оси z присутствует режим накачки, заключающийся во влиянии постоянной скорости течения v_0 на переменную скорость течения и переменное давление [7].

ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ В ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В электрокинетических явлениях, имеющих место в жидкостях, приходится одновременно учитывать электростатическую и гидродинамическую природу явлений. Гидродинамические эффекты вкратце описаны выше. Здесь будут затронуты электростатические аспекты явления.

Связь между потенциалом напряженности электростатического поля ψ и объемной плотностью электрического заряда ρ_{el} в системе СИ (в дальнейшем придерживаемся системы СИ) определяется уравнением Пуассона [1, с. 141]:

$$\Delta \psi = -\frac{\rho_{\text{el}}}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4)$$

где ψ — электростатический потенциал; ε_0 — диэлектрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; ρ_{el} — объемная плотность заряда.

Примем допущение о том, что электролит, где реализуются электрокинетические процессы, яв-

ляется бинарным Z–Z-валентным. Тогда для объемной плотности электрического заряда в электролите ρ_{el} имеет место следующее выражение [1, с. 147]

$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = -2Zec_0 \sinh \left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}) \right]. \quad (5)$$

Подстановка (5) в уравнение Пуассона (4) приводит к уравнению Пуассона–Больцмана

$$\Delta \psi(\mathbf{r}) = 2 \frac{Zec_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh \left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}) \right]. \quad (6)$$

Выше присутствуют обозначения: e — элементарный электрический заряд

$$e = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ Кл};$$

Z — валентность ионов электролита; k_B — постоянная Больцмана; T — температура Кельвина.

Уравнение Пуассона–Больцмана (6) в общем случае не имеет аналитического решения для электрического потенциала ψ , а имеет таковое только в эксклюзивных случаях (в работе [1, с. 147] представлено одно из таких решений — решение Гуи–Чепмена для случая электролита, занимающего полуплоскость $z > 0$ с границей $z = 0$). Поэтому в общем случае решение уравнения (3) получают с помощью приближения Дебая–Хюккеля. Ниже приведем идеологию этого приближения [1, с. 147].

В уравнении (6) в правой части принимается допущение о том, что электрическая энергия много меньше тепловой энергии, а именно [1, с. 147]

$$Ze\zeta \ll k_B T. \quad (7)$$

Здесь ζ — дзета-потенциал; k_B — постоянная Больцмана; T — температура Кельвина.

В случае справедливости (7) имеет место приближенное равенство

$$\sinh \left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}) \right] \approx \frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}),$$

и уравнение (6) записывается в виде

$$\Delta \psi(\mathbf{r}) = 2 \frac{(Ze)^2 c_0}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\lambda_D^2} \psi(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2(Ze)^2 c_0}}$ — длина Дебая [1, с. 147].

Запись уравнения Пуассона–Больцмана (6) в виде (8) носит название приближения Дебая–Хюккеля.

Уравнение (8) уже является линейным и позволяет достаточно просто получать его решения во многих случаях. Здесь приведем решение уравнения (8) для цилиндрического капилляра радиусом $r = r_0$ [1, с. 148, 149]. Уравнение (8) в этом случае записывается в виде:

$$\left[\frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \right] = \frac{1}{\lambda_D^2} \psi(r), \quad r \in [0, r_0]. \quad (9)$$

Решение уравнения (9) ищется при краевых условиях [3]

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \psi(r) \Big|_{r=r_0} = \zeta \quad (10)$$

и имеет следующий вид:

$$\psi(r) = \zeta \frac{I_0(r / \lambda_D)}{I_0(r_0 / \lambda_D)}, \quad r \in [0, r_0]. \quad (11)$$

Из (11) видно, что при $r = r_0$ действительно справедливо граничное $\psi(r = r_0) = \zeta$.

ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ

В электрокинетических процессах наблюдаются величины дзета-потенциалов до сотен милливольт [2, 3]. Однако в работе [2] было показано, что уже при $\zeta \geq 25$ мВ для одно–одно валентного электролита приближение Дебая–Хюккеля не выполняется. В работе [1, с. 147] и вовсе утверждается, что приближение $\sinh \left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(r) \right] \approx \frac{Ze}{k_B T} \psi(r)$ при комнатной температуре выполняется только при $\zeta \ll 26$ мВ.

Таким образом, наличие на практике больших значений ζ -потенциала (до 100–200 мВ и более) не позволяет пользоваться приближением Дебая–Хюккеля, что сильно осложняет теоретические расчеты. Эта проблема рассмотрена и решена в работе [3] и др.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ БОЛЬШИХ ЗНАЧЕНИЯХ ζ -ПОТЕНЦИАЛОВ ([3] и др.)

В работе [3] и др. предложен метод для обхода ограничения Дебая–Хюккеля, описанного выше, при решении уравнения Пуассона–Больцмана (6). Ниже приведем его смысл (см. также [8, гл. 5]).

Для этого в [3] и др. размерное уравнение (6) приводится к безразмерному виду. Для этого в [3] вводятся следующие безразмерные величины:

– вместо электрического потенциала $\psi(r)$, образованного двойным слоем, вводится электрический потенциал

$$\Psi(r) = e\psi(r)/kT, \quad (12)$$

обозначающий безразмерный потенциал, обусловленный исключительно эффектами двойного слоя (здесь по-прежнему e — элементарный электрический заряд (заряд протона);

– вместо радиальной координаты r вводится безразмерная координата $R = \kappa r$, где $\kappa = 1/\lambda_D$ — величина, обратная длине Дебая λ_D ;

– вместо электрокинетического потенциала ζ вводится безразмерный дзета-потенциал $\Psi_s = \Psi(\kappa a) = e\zeta/kT$, где a — радиус капилляра.

После этого уравнение Пуассона–Больцмана в новых обозначениях переписывается в виде:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi(R)}{dR} \right) = \sinh \Psi(R) \quad (13)$$

со следующими краевыми условиями

$$\Psi(\kappa a) = \Psi_s, \quad (14)$$

$$\left. \frac{d\Psi}{dR} \right|_{R=0} = 0. \quad (15)$$

В [3] утверждается, что нет простого аналитического решения уравнения (13), однако известно, что математическое приближение

$$\sinh \Psi(R) = \Psi, \quad \Psi \in [0, 1], \quad (16)$$

$$\sinh \Psi(R) = \frac{1}{2} \exp(\Psi), \quad \Psi > 1 \quad (17)$$

обеспечивает хорошее приближение функции $\sinh \Psi(R)$ в диапазоне $\Psi(R) \geq 0$.

Далее предлагается вместо уравнения (13) решать пару следующих уравнений

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi_L(R)}{dR} \right) = \Psi_L(R), \quad 0 \leq R \leq R^*, \quad (18)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi_H(R)}{dR} \right) = \frac{1}{2} \exp[\Psi_H(R)], \quad (19)$$

$$R^* \leq R \leq \kappa a,$$

при соблюдении дополнительных краевых условий

$$\Psi_L(R^*) = \Psi_H(R^*) = 1, \quad (20)$$

$$\left. \frac{d\Psi_L(R)}{dR} \right|_{R=R^*} = \left. \frac{d\Psi_H(R)}{dR} \right|_{R=R^*}, \quad (21)$$

(в (18, 19) через R^* обозначено такое R , для которого справедливо (20)), которые гарантируют гладкость рассчитываемой из (18), (19) кривой $\Psi(R)$. Индекс L обозначает низкопотенциальную (внутреннюю) область R , а индекс H — высокопотенциальную область R . Внутри области L можно эффективно применять приближение Дебая–Хюккеля. Если $\Psi_s \leq 1$, то регион L охватывает все поперечное сечение капилляра. Если $\Psi(0) \geq 1$, то регион H охватывает все поперечное сечение капилляра. Величина $R = R^*$ в выражениях (20), (21) определяется условием (20).

Всего в [3] выделено 4 подобласти, в которых различными способами так или иначе решаются уравнения Пуассона–Больцмана типа (18), (19).

– Подобласть I. Она характеризуется условием $\Psi_s \leq 1$. Это означает, что во всей подобласти (для всех R внутри этой подобласти) выполняется обычное условие Дебая–Хюккеля и можно пользоваться приближением Дебая–Хюккеля типа (18).

– Подобласть II. Она характеризуется тем, что в ней частично нужно пользоваться уравнением (18), а частично (19) в зависимости от радиуса R .

– Подобласть III. Она характеризуется отсутствием региона, где бы было справедливо приближение Дебая–Хюккеля (другими словами величины κa и Ψ_s таковы, что потенциал Ψ на оси капилляра всегда больше единицы).

Отметим, что все эти случаи подробно рассмотрены в [3], где и приведены полные решения уравнений (18), (19) с краевыми условиями (20), (21).

ВЫВОДЫ

В работе приведены имеющиеся на настоящий момент сведения для моделирования на вычислительных пакетах электроосмотических процессов при произвольных значениях ζ -потенциалов с использованием вычислительных пакетов типа COMSOL MULTIPHYSICS. Это обстоятельство позволяет проводить такое моделирование при величинах ζ -потенциалов, равных или больших 200 мВ, что существенно больше 25, максимум 50 мВ, доступных при использовании приближения Дебая–Хюккеля.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01157-23-00 от 29.12.2022 г.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bruus H. Theoretical Microfluidics. Oxford master series in condensed matter physics. 346 p.
2. Rice C.L. Whitehead R. Electrokinetic Flow in Narrow Cylindrical Capillary // The Journal of Physical Chemistry. 1965. Vol. 69, no. 11. P. 4017–4024. DOI: 10.1021/j100895a062
3. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. Theory of Electrokinetic Flow in Fine Cylindrical Capillaries at High Zeta-Potentials // Journ. Of Colloid and Interface Sc. 1975. Vol. 52, iss. 1. P. 136–149. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90310-0
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, гл. редакция физ.-мат. литературы, 1986. 736 с.
5. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидродинамика. Ч. 2. ГИФ-МЛ, 1963. 728 с.
6. Шарфарец Б.П. Система уравнений электрогидродинамики применительно к электроосмотическим процессам // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 1. С. 135–142. URL: <http://iairas.ru/mag/2019/abst1.php#abst20>
7. Шарфарец Б.П., Курочкин В.Е., Сергеев В.А., Гуляев Ю.В. О методе электроакустического преобразования, основанном на электрокинетических явлениях // Акуст. журн. 2020. Т. 66, № 4. С. 453–462. URL: http://www.akzh.ru/pdf/2020_4_453-462.pdf
8. Введение в молекулярную электронику / под ред. Н.С. Лидоренко. М.: Энергоиздат, 1984. 320 с.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович,
sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 07.03.2025

REGARDING THE PROBLEM OF SOLVING THE POISSON–BOLZMANN EQUATION WHEN THE DEBYE–HUCKEL APPROXIMATION CONDITIONS IN ELECTROKINETIC PROCESSES ARE NOT MET

B. P. Sharfarets

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The paper presents a set of mathematical models used in the numerical modeling of electrokinetic problems, namely, mathematical models for calculating electrokinetic processes during the study of the motion of an incompressible viscous fluid in a circular capillary. The corresponding hydrodynamic equations are given. The Debye–Huckel approximation in electroosmotic processes is considered when solving the Poisson–Boltzmann equation, and methods for solving it in cases where the Debye–Huckel approximation is invalid are given. This allows us to significantly expand the range of zeta potential values at which the Poisson–Boltzmann equation can be solved.

Keywords: electroosmosis, viscous incompressible fluid, Navier–Stokes equations system, Debye–Huckel approximation, solution of Poisson–Boltzmann equation in case of invalidity of Debye–Huckel approximation

REFERENCES

1. Bruus H. *Theoretical Microfluidics. Oxford master series in condensed matter physics*. 346 p.
2. Rice C.L Whitehead R. Electrokinetic Flow in Narrow Cylindrical Capillary. *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, vol. 69, no. 11, pp. 4017–4024. DOI: 10.1021/j100895a062
3. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. Theory of Electrokinetic Flow in Fine Cylindrical Capillaries at High Zeta-Potentials. *Journ. Of Colloid and Interface Sc.*, 1975, vol. 52, no. 1, pp. 136–149. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90310-0
4. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika* [Theoretical Physics. Vol. 6. Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 736 p. (In Russ.).
5. Kochin N.E., Kibel' I.A., Roze N.V. *Teoreticheskaya gidrodinamika. Ch. 2* [Theoretical hydrodynamics. Part 2]. GIF-ML Publ., 1963. 728 p. (In Russ.).
6. Sharfarets B.P. [System electrohydrodynamics equations applied to electroosmotic processes]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2019, vol. 29, no. 1, pp. 135–142. DOI: 10.18358/np-29-1-i135142 (In Russ.).
7. Sharfarets B.P., Kurochkin V.E., Sergeev V.A., Gulyaev Yu.V. [On the electroacoustic transformation method based on electrokinetic phenomena]. *Akusticheskii zhurnal* [Acoustical Physics]. 2020, vol. 66, no. 4, pp. 453–462. DOI: 10.31857/S0320791920030053 (In Russ.).
8. Lidorenko N.S., ed. *Vvedenie v molekulyarnuyu ehlektroniku* [Introduction to molecular electronics]. Moscow, Ehnergoizdat Publ., 1984. 320 p. (In Russ.).

Contacts: *Sharfarets Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article received by the editorial office on 07.03.2025

INTRODUCTION

When modeling electrokinetic problems using computational packages, one of the central issues is the calculation of the characteristics of the electroosmotic flow of viscous incompressible fluids in porous media. An important task here is to solve the Poisson-Boltzmann equation, which allows us to relate the magnitude of the electric potential of the field in the fluid filling the porous medium and the volume density of the electric charge in electrokinetic processes. At small values of zeta potentials ζ ($\zeta \leq 20\text{--}25$ mV), this problem is solved quite simply by applying the Debye-Huckel approximation [1, ch. 8.3.2] but in practice ([1, 2, 3], etc.) the electrokinetic potential can reach values of $\zeta \approx 100\text{--}200$ mV and more, which makes the Debye-Huckel approximation invalid and does not allow for adequate numerical modeling of electrokinetic processes.

STATEMENT OF THE PROBLEM

For efficient numerical modeling of electrokinetic processes in the event of sufficiently large values of ζ -potentials, we focus successively on the system of Navier-Stokes equations, the fundamentals of the theory of the Debye-Huckel approximation and its limitations, as well as the previously proposed method for calculating electrokinetic effects at large values of ζ -potential.

NAVIER-STOKES EQUATION FOR A CAPILLARY
FOR A CONSTANT AND VARIABLE
COMPONENTS

Let us write the Navier-Stokes equation as applied to a cylindrical capillary filled with an incompressible viscous fluid in the case of one-dimensional flow. In the case of electroosmotic mixed flow, for an incompressible fluid with a constant velocity $\mathbf{v}_0 = (0, 0, v_0)$ and a variable velocity $\mathbf{v} = (0, 0, v_z)$, constant and variable pressure $p_z = p_0 + p$ along a cylindrical capillary with an axis oriented along the Oz axis, the only non-zero z -component of the Navier-Stokes equation has the form ([4, p. 76], [5, v. 2, p. 395], etc.):

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + (v_z + v_0) \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + F_z / \rho. \quad (1)$$

In addition, the continuity equation has the form [4, p. 76] and must be satisfied

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

In (1), η is the dynamic viscosity, $\nu = \eta / \rho$ is the kinematic viscosity; $\rho = \text{const}$ is the density of the incompressible fluid; F_z is the ponderomotive force, equal to in the case of homogeneous electrical parameters of the fluid ([1, p. 141], [6]) $F_z = \rho_{\text{el}} \mathbf{E} = \rho_{\text{el}} E_z$. Considering that there are two components $E_z = E_{z0} + E_{z\approx}$, in the electric field, the right-hand side in (1) has the form. In addition, $\frac{F_z}{\rho} = \frac{E_{z0}}{\rho} + \frac{E_{z\approx}}{\rho}$. equation (1) is nonlinear, which results in the so-called pumping mode, described earlier in [7], etc.

It is necessary to add boundary conditions to equations (1) and (2). In [3], the boundary conditions on the lateral boundaries of the capillary and on its axis are written as follows

$$v_z(r=r_0) = 0, \quad \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (3)$$

From equation (1), it is clear that the constant flow along the axis z , a pumping mode is present, consisting in the influence of a constant flow velocity v_0 on a variable flow velocity and variable pressure [7].

DEBYE-HUCKEL APPROXIMATION
IN ELECTROOSMOTIC PROCESSES

In electrokinetic phenomena occurring in liquids, it is necessary to take into account both the electrostatic and hydrodynamic nature of the phenomena. The hydrodynamic effects have been briefly described above. Here, the electrostatic aspects of the phenomenon are touched upon.

The relationship between the potential of the electrostatic field strength ψ and the volume density of the electric charge ρ_{el} in the SI system (hereinafter, we adhere to the SI system) is determined by the Poisson equation [1, p. 141]:

$$\Delta \psi = -\frac{\rho_{\text{el}}}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4)$$

where ψ is the electrostatic potential; ε_0 is the permittivity; ε is the relative permittivity; ρ_{el} is the volume density of the charge.

Let us assume that the electrolyte in which the electrokinetic processes occur is a $Z\text{--}Z$ binary-valent type. Then, the following expression is true for the volume density of the electric charge in the electrolyte ρ_{el} [1, p. 147]

$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = -2Zec_0 \sinh \left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}) \right]. \quad (5)$$

Substituting (5) into the Poisson equation (4) leads to the Poisson–Boltzmann equation

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = 2 \frac{Zec_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh\left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r})\right]. \quad (6)$$

The following notations are present above: e is elementary electric charge

$$e = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C};$$

Z is the valence of electrolyte ions; k_B is the Boltzmann constant; T is the Kelvin temperature.

The Poisson–Boltzmann equation (6) in the general case does not have an analytical solution for the electric potential ψ but has one only in exceptional cases (one of such solutions is presented in [1, p. 147] — the Gouy–Chapman solution for the case of an electrolyte occupying a half-plane $z > 0$ with the boundary $z = 0$). Therefore, in the general case, the solution to equation (3) is obtained using the Debye–Huckel approximation. Below we present the ideology of this approximation [1, p. 147].

In equation (6), on the right-hand side, an assumption is made that electrical energy is much less than thermal energy, namely [1, p. 147]

$$Ze\zeta \ll k_B T. \quad (7)$$

Here ζ is the zeta potential; k_B is Boltzmann constant; T is Kelvin temperature.

In the case of the validity of (7), there is an approximate equality

$$\sinh\left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r})\right] \approx \frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r}),$$

and equation (6) is written as

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = 2 \frac{(Ze)^2 c_0}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\lambda_D^2} \psi(\mathbf{r}), \quad (8)$$

where $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2(Ze)^2 c_0}}$ is the Debye length [1, p. 147].

Writing the Poisson–Boltzmann equation (6) in the form (8) is called the Debye–Huckel approximation.

Equation (8) is already linear and allows one to obtain its solutions quite simply in many cases. Here we present the solution of equation (8) for a cylindrical capillary of radius $r = r_0$ [1, p. 148, 149]. In this case, equation (8) is written as

$$\left[\frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r)}{\partial r}\right] = \frac{1}{\lambda_D^2} \psi(r), \quad r \in [0, r_0]. \quad (9)$$

The solution of equation (9) is sought under the following boundary conditions [3]

$$\left.\frac{\partial \psi}{\partial r}\right|_{r=0} = 0, \quad \psi(r)\big|_{r=r_0} = \zeta \quad (10)$$

and has the following form:

$$\psi(r) = \zeta \frac{I_0(r/\lambda_D)}{I_0(r_0/\lambda_D)}, \quad r \in [0, r_0]. \quad (11)$$

From (11) it is clear that for $r = r_0$, the boundary condition $\psi(r = r_0) = \zeta$ is indeed valid.

LIMITATIONS IN THE APPLICATION OF THE DEBYE–HUCKEL APPROXIMATION

In electrokinetic processes, zeta potentials up to hundreds of millivolts are observed [2, 3]. However, in [2] it was shown that even at $\zeta \geq 25$ mV for a monovalent electrolyte, the Debye–Huckel approximation is not satisfied. In [1, p. 147], it is even stated that

the approximation $\sinh\left[\frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r})\right] \approx \frac{Ze}{k_B T} \psi(\mathbf{r})$ at room temperature is satisfied only at $\zeta \ll 26$ mV.

Thus, the presence of large values of the ζ — potential in practice (up to 100–200 mV and more) does not allow the use of the Debye–Huckel approximation, which greatly complicates theoretical calculations. This problem is considered and solved in [3] et al.

METHOD FOR CALCULATING ELECTROKINETIC EFFECTS AT LARGE ζ -POTENTIAL VALUES ([3] et al.)

In [3] et al. a method for bypassing the Debye–Huckel limitation described above when solving the Poisson–Boltzmann equation (6) is proposed. Below we present its meaning (see also [8, Ch. 5]). For this purpose, in [3] et al., the dimensional equation (6) is reduced to a dimensionless form. For this purpose, the following dimensionless quantities are introduced in [3]:

— instead of the electric potential $\psi(r)$ formed by the double layer, the electric potential is introduced

$$\Psi(r) = e\psi(r)/kT, \quad (12)$$

denoting the dimensionless potential caused exclusively by the effects of the double layer (here, as before, e is the elementary electric charge (proton charge));

– instead of the radial coordinate r , the dimensionless coordinate $R = \kappa r$ is introduced, where $\kappa = 1/\lambda_D$ is the reciprocal of the Debye length λ_D ;

– instead of the electrokinetic potential ζ , the dimensionless zeta potential $\Psi_s = \Psi(\kappa a) = e\zeta/kT$ is introduced.

After this, the Poisson–Boltzmann equation is rewritten in the new notation as:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi(R)}{dR} \right) = \sinh \Psi(R) \quad (13)$$

with the following boundary conditions

$$\Psi(\kappa a) = \Psi_s, \quad (14)$$

$$\left. \frac{d\Psi}{dR} \right|_{R=0} = 0. \quad (15)$$

It is stated in [3] that there is no simple analytical solution to equation (13), however, it is known that the mathematical approximation

$$\sinh \Psi(R) = \Psi, \quad \Psi \in [0, 1], \quad (16)$$

$$\sinh \Psi(R) = \frac{1}{2} \exp(\Psi), \quad \Psi > 1 \quad (17)$$

provides a good approximation of the function $\sinh \Psi(R)$ in the range $\Psi(R) \geq 0$.

Next, it is proposed to solve the following pair of equations instead of equation (13)

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi_L(R)}{dR} \right) = \Psi_L(R), \quad 0 \leq R \leq R^*, \quad (18)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi_H(R)}{dR} \right) = \frac{1}{2} \exp[\Psi_H(R)], \quad (19)$$

$$R^* \leq R \leq \kappa a,$$

following additional boundary conditions

$$\Psi_L(R^*) = \Psi_H(R^*) = 1, \quad (20)$$

$$\left. \frac{d\Psi_L(R)}{dR} \right|_{R=R^*} = \left. \frac{d\Psi_H(R)}{dR} \right|_{R=R^*}, \quad (21)$$

which guarantee the smoothness of the curve $\Psi(R)$ calculated from (18), (19). The index L denotes the low-potential (internal) region R , and the index H denotes the high-potential region R . Inside the region L, the Debye–Huckel approximation can be effectively applied. If $\Psi_s \leq 1$, then the region L covers the entire cross section of the capillary. If $\Psi(0) \geq 1$, then the region H covers the entire cross section of the capillary. The value $R = R^*$ in expressions (20), (21) is determined by condition (20).

In total, 4 subregions are distinguished in [3], in which the Poisson–Boltzmann equations of type (18), (19) are solved in one way or another.

– Subregion I. It is characterized by the condition $\Psi_s \leq 1$. This means that in the entire subregion (for all R , inside this subregion) the usual Debye–Huckel condition is satisfied and the Debye–Huckel approximation of type (18) can be used.

– Subregion II. It is characterized by the fact that in it it is partially necessary to use equation (18), and partially (19), depending on the radius R .

– Subregion III. It is characterized by the absence of a region where the Debye–Huckel approximation would be valid (in other words, the quantities κa and Ψ_s are such that the potential Ψ on the capillary axis is always greater than unity).

Note that all these cases are considered in detail in [3], where complete solutions of equations (18), (19) with boundary conditions (20), (21) are given.

CONCLUSIONS

The paper presents the currently available data for modeling electroosmotic processes using computational packages such as COMSOL MULTIPHYSICS for arbitrary values of ζ -potentials. This circumstance allows such modeling to be carried out at ζ -potential values equal to or greater than 200 mV, which is significantly greater than 25, maximum 50 mV, available when using the Debye–Huckel approximation.