

УДК 303.732.4+514.84+515.1+530.1

UDC 303.732.4+514.84+515.1+530.1

01.00.00 Физико-математические науки

Physic and mathematics

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ
ДИССОЦИАЦИИ/РЕКОМБИНАЦИИ
МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПЕРЕНОС 1:1
ЭЛЕКТРОЛИТА В МЕМБРАННЫХ
СИСТЕМАХ В ДИФфуЗИОННОМ СЛОЕ.
ЧАСТЬ 2. АСИМПТОТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**THE INFLUENCE OF REACTION OF
DISSOCIATION / RECOMBINATION OF
MOLECULES OF WATER ON TRANSPORTING
ELECTROLYTE 1: 1 IN THE MEMBRANE
SYSTEMS IN THE DIFFUSION LAYER.
PART 2. ASYMPTOTIC ANALYSIS**

Коваленко Анна Владимировна
к.э.н., доцент
Scopus Author ID: 55328224000
SPIN-код автора: 3693-4813
*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149*
savanna-05@mail.ru

Kovalenko Anna Vladimirovna
Cand.Econ.Sci., associate professor
Scopus Author ID: 55328224000
SPIN-code: 3693-4813
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Уртенев Махамет Али Хусеевич
д.ф.-м.н., профессор
Scopus Author ID: 6603363090
SPIN-код: 7189-0748
*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149,*
urtenovmax@mail.ru

Urtenov Makhamet Ali Khuseevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor
Scopus Author ID: 6603363090
SPIN-code: 7189-0748
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Сеидова Наталья Михайловна
к.ф.-м.н., доцент
Scopus Author ID: 23470572500
SPIN-код автора: 8290-7153
*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149*
natalia.seidova@gmail.com

Seidova Natalia Mikhaylovna
Cand.Phys.-Math.Sci., associate professor
Scopus Author ID: 23470572500
SPIN-code: 8290-7153
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Письменский Александр Владимирович
к.ф.-м.н., доцент
Scopus Author ID: 13004856800
SPIN-код: 9932-7747
*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149,*
archer812@mail.ru

Pismenskiy Alexander Vladimirovich
Cand.Phys.-Math.Sci., associate professor
Scopus Author ID: 13004856800
SPIN-code: 9932-7747
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Данная статья посвящена асимптотическому анализу краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для сингулярно возмущенной системы обыкновенных дифференциальных уравнений [1], зависящей еще от двух параметров. Эта краевая задача моделирует электродиффузии четырех сортов ионов одновременно в диффузионном слое в электромембранных системах с идеально селективной мембраной с учетом реакции рекомбинации двух из ионов. При этом два других иона представляют собой ионы бинарной соли. В качестве простейшего примера можно рассматривать перенос ионов натрия, хлора, водорода и гидроксидов, причем ионы водорода и гидроксидов рекомбинируют в диффузионном слое. Более сложным случаем является перенос

This article is devoted to the asymptotic analysis of boundary value problem for a system of equations of Nernst-Planck and Poisson for a singularly perturbed system of ordinary differential equations [1], based on two parameters. This boundary value problem simulates electrodiffusion of four kinds of ions at the same time in the diffusion layer in electro-membrane systems with perfectly selective membrane, taking into consideration the reaction of recombination of two ions. Meanwhile the other two ions represent ions of a binary salt. As a simple example, we consider the transport of ions sodium, chlorine, hydrogen and hydroxide, moreover, hydrogen and hydroxyl ions recombine in the diffusion layer. A more complex case is the transfer of the products of dissociation of the dihydrogen phosphate of sodium, namely, ions of sodium and dihydrogen phosphate, the latter dissociate

продуктов диссоциации дигидрофосфата натрия, а именно, ионов натрия и дигидрофосфата, причем последний диссоциирует на межфазной границе в свою очередь на ионы водорода и гидрофосфата. Таким образом, в растворе одновременно могут находиться три разных сорта ионов: натрия, водорода и гидрофосфата. В процессе переноса ионы водорода и гидрофосфата рекомбинируют с образованием фосфорной кислоты. В статье выявлена структура диффузионного слоя Нернста при токах, выше тока Харкаца. Показано, в диффузионном слое имеется два типа погранслоев: внутренний (реакционный) погранслой и погранслой на межфазной границе раствор/мембрана

Ключевые слова: ДИГИДРОФОСФАТ, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ, РЕАКЦИЯ ДИССОЦИАЦИИ, РЕАКЦИЯ РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ, ОБЛАСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА, КАТИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА, АНИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА

at the interface, in turn, hydrogen ions and hydrogen phosphate. Thus, in the solution can simultaneously store three different types of ions: sodium, hydrogen, phosphate. During the transfer, hydrogen ions and ions of hydrogen phosphate recombine to produce phosphoric acid. The article has revealed the structure of the Nernst diffusion layer at currents above Harkatsa current. It is shown, that in the diffusion layer, there are two types of boundary layers: the inner (reaction) boundary layer and boundary layer at the interface solution / membrane

Keywords: DIHYDROGEN PHOSPHATE, ELECTRO CONVECTION, THE DISSOCIATION REACTION, RECOMBINATION REACTION OF MOLECULES OF WATER, ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS, SPACE CHARGE REGION, CATION EXCHANGE MEMBRANE, ANION EXCHANGE MEMBRANE

Doi: 10.21515/1990-4665-122-017

Введение

Данная статья посвящена асимптотическому анализу краевой задачи для сингулярно возмущенной системы обыкновенных дифференциальных уравнений [1], зависящей еще от двух параметров.

Эта краевая задача моделирует электродиффузии четырех сортов ионов одновременно в диффузионном слое в электромембранных системах (ЭМС) с идеально селективной мембраной с учетом реакции рекомбинации двух из ионов. При этом два других иона представляют собой ионы бинарной соли. В качестве простейшего примера можно рассматривать перенос ионов Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , причем ионы водорода и гидроксила рекомбинируют в диффузионном слое. Более сложным случаем является перенос продуктов диссоциации дигидрофосфата натрия, а именно, ионов Na^+ и дигидрофосфата $H_2PO_4^-$, причем последний диссоциирует на межфазной границе в свою очередь на ионы водорода H^+ и гидрофосфата $H_2PO_4^{2-}$. Таким образом, в растворе одновременно могут находиться три разных сорта ионов: натрия, водорода и гидрофосфата. В

процессе переноса ионы водорода и гидрофосфата рекомбинируют с образованием фосфорной кислоты.

1. Математическая постановка задачи

Краевая задача имеет следующий безразмерный вид [1]:

$$\frac{dC_1}{dx} = C_1 E - j_1, \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dx} = -C_2 E - j_2, \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dx} = C_3 E - j_3, \quad (3)$$

$$\frac{d}{dx} j_3 = K_3 (k_w - C_3 C_4), \quad (4)$$

$$\frac{dC_4}{dx} = -C_4 E - j_4, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx} j_4 = K_4 (k_w - C_3 C_4), \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{dE}{dx} = C_1 - C_2 + C_3 - C_4, \quad (7)$$

$$C_1|_{x=0} = 1, C_2|_{x=0} = 1 + d, C_3|_{x=0} = C_{30} = d, \quad j_3|_{x=0} = j_{30}, j_4|_{x=0} = j_{40} = 0 \quad (8)$$

$$C_1|_{x=1} = C_{1m}, j_3|_{x=1} = j_{3m} = 0, j_4|_{x=1} = j_{4m}, \quad (9)$$

причем $I_s + I_w = I$, $j_1 = Cons$, $j_2 = Cons$, где $I_s = D_1 j_1 - D_2 j_2$, $I_w = D_3 j_3 - D_4 j_4$, для идеально селективной мембраны $j_2 = 0$, $\varepsilon > 0$, $k_w > 0$ малые параметры, $K > 0$ большой параметр, C_{1m} равна обменной емкости катионообменной мембраны, $I_w = \gamma_1 C_{1m}^{\gamma_2}$.

2. Алгоритм асимптотического решения

При запредельных плотностях тока вблизи мембраны появляется область пространственного заряда (ОПЗ) $\bar{x} < x < 1$, где уже условие локальной электронейтральности не выполняется и вместо него необходимо использовать уравнение Пуассона. В то же время в интервале $[0, \bar{x})$ выполняется условие электронейтральности. Предположим, что

центр реакционного слоя θ (точка рекомбинации ионов водорода и гидроксила) расположена в области электронейтральности $(0, \bar{x})$. В окрестности этой точки появляется внутренний погранслоем (узкий реакционный слой), где происходит рекомбинация молекул воды и находится решение в этом погранслоем, которое сращивается с решениями в областях $(0, \theta)$ и (θ, \bar{x}) . Для решения краевой задачи в $(0, \bar{x})$ используется методика работы [2], которая заключается в разбиении интервала $(0, \bar{x})$ на два интервала $(0, \theta)$ и (θ, \bar{x}) , в которых выполняется условие равновесия. В области пространственного заряда $(\bar{x}, 1]$ краевая задача решается с использованием асимптотического метода разработанного нами в работах [6]. А именно, ОПЗ $(\bar{x}, 1]$ разбивается на две подобласти: основную часть (\bar{x}, ϵ) , где решения относительно медленно меняются и квазиравновесную часть $(\epsilon, 1]$ (погранслоем), где решения экспоненциально меняются и удовлетворяют граничному условию. Вводится промежуточный слой около точки $x = \bar{x}$, который используется для сращивания решений из области электронейтральности $[0, \bar{x})$ и ОПЗ $(\bar{x}, 1]$.

3. Упрощение вне реакционного слоя

Используя малость параметра k_w можно упростить уравнения для j_3 и j_4 отбрасывая его в уравнения, тогда

$$\frac{d}{dx} j_3 = -K \cdot C_3 C_4 / D_3, \quad (10)$$

$$\frac{d}{dx} j_4 = -K \cdot C_3 C_4 / D_4 \quad (11)$$

Поделим эти уравнения на K , положим $\gamma = \frac{1}{K} \ll 1$, т.е. γ малый параметр. При $\gamma \rightarrow 0$, получаем, что оба уравнения приводятся к виду:

$$C_3 C_4 = 0. \quad (12)$$

Отсюда следует, что вне реакционного слоя в системе существует химическое равновесие. Из уравнения (12) получаем $C_3 = 0$ или $C_4 = 0$.

Пусть $C_3(\theta) = C_4(\theta)$ и $\theta \in (0,1)$, причем с достаточно хорошей точностью можно полагать, что $C_3(\theta) = C_4(\theta) = 0$, тогда с учетом краевых условий получим: $C_4(x) = 0, x \in (0,\theta)$ и $C_3(x) = 0, x \in (\theta,1)$.

3. Решение в области электронейтральности

3.1. Решение в интервале $(0,\theta)$

В интервале $(0,\theta)$ для функции $C_4(x) \equiv 0$ и неизвестных функций C_1, C_2, C_3, E получаем краевую задачу, эквивалентную задаче об экзальтации предельного тока [2,3]:

$$\frac{dC_3}{dx} = C_3E - j_3, \quad \frac{dC_1}{dx} = C_1E - j_1, \quad \frac{dC_2}{dx} = -C_2E - j_2, \quad C_1 - C_2 + C_3 = 0,$$

$$C_1|_{x=0} = 1, \quad C_2|_{x=0} = 1+d, \quad C_3|_{x=0} = C_{30} = d, \quad j_3|_{x=0} = j_{30},$$

причем $j_3 = \frac{1}{D_3} I_W$, которая имеет аналитическое решение:

$$C_1 = -\frac{1}{2D_1} I_S x + \frac{-\frac{1}{D_1} I_S (1+d)x + 2 + 2d}{-J_0 x + 2 + 2d}, \quad (13)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} (-J_0 x + 2 + 2d), \quad (14)$$

$$C_3 = -\frac{1}{2D_3} I_W x + \frac{-\frac{1}{D_3} I_W (1+d)x + 2d(1+d)}{-J_0 x + 2 + 2d}, \quad (15)$$

$$E = \frac{J_0}{-J_0 x + 2 + 2d}, \quad \text{где } J_0 = \frac{1}{D_1} I_S + \frac{1}{D_3} I_W > 0. \quad (16)$$

3.2. Определение критических токов: предельного тока, токов экзальтации и Харкаца

Из формулы (13-16) следует, что определенное выше решение справедливо в интервале, где $-J_0 x + 2 + 2d > 0$. Т.е. в интервале $[0, \tilde{x})$, где $\tilde{x} = (2 + 2d) / J_0$. Очевидно, что если положить $I_W = 0, d = 0$ и $x = 1$, то из уравнения $-I_S / D_1 + 2 = 0$ получим значение безразмерного предельного тока [4] $I_{np} = 2D_1$. Наличие в этой формуле безразмерного коэффициента

диффузии катионов связана с тем, что потоки при переходе к безразмерному виду нормируются на коэффициенты диффузии [1].

Аналогично, получаем значение тока Харкаца [5]

$$I_X = I_{np} + \frac{D_1}{D_3} I_e = (2 + 2d) D_1, \quad \text{который представляет собой сумму}$$

предельного тока I_{np} и тока экзальтации [2] $I_{ex} = D_1 I_W / D_3 = 2d D_1$. При

общих токах $I_{tot} = I_S + I_{ex}$ выше тока Харкаца, т.е. $I_{tot} > I_X$, полученное

решение существует лишь на интервале $[0, \tilde{x})$, представляющим собой

область электронейтральности, причем $\tilde{x} < 1$, т.к. $\tilde{x} = I_X / I_{tot}$.

Токи выше токов Харкаца для задач с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды аналогичны запредельным токовым режимам без учета этой реакции. Поэтому в дальнейшем под запредельным режимом в моделях с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды будем понимать именно режим с токами выше токов Харкаца. Заметим, что экзальтация предельного тока приводит к уменьшению области электронейтральности.

3.3 Определение точки θ

Значение θ находится из условия $C_3|_{x=\theta} = 0$, тогда из условия электронейтральности следует $C_1|_{x=\theta} = C_2|_{x=\theta} \geq 0$:

$$\theta = \tilde{x} - \frac{2 \sqrt{1 + d \left(1 - \frac{I_S D_3}{I_W D_1}\right) - d^2 \frac{I_W D_1 I_S D_3}{I_W^2 D_1^2}}}{J_0}, \quad (17)$$

$$C_1(\theta) = C_2(\theta) = \sqrt{1 + \left(1 - \frac{I_S D_3}{I_W D_1}\right) d - \frac{I_S D_3}{I_W D_1} d^2}. \quad (18)$$

Формулы (17,18) имеют смысл при всех d , для которых подкоренное выражение положительно. Из формулы (17) получаем $\theta < \tilde{x}$ и точка θ лежит в области электронейтральности.

3.4 Решение при $\theta < x < \tilde{x}$

В интервале (θ, \bar{x}) для функции $C_3(x) \equiv 0$ и неизвестных функций C_1, C_2, C_4, E имеем краевую задачу:

$$\frac{dC_1}{dx} = C_1 E - j_1, \quad (19)$$

$$\frac{dC_2}{dx} = -C_2 E - j_2, \quad (20)$$

$$\frac{dC_4}{dx} = -C_4 E - j_4, \quad (21)$$

$$C_1 - C_2 - C_4 = 0, \quad (22)$$

$$C_1|_{x=\theta+} = C_1|_{x=\theta-}, \quad C_2|_{x=\theta+} = C_2|_{x=\theta-}, \quad C_4|_{x=\theta} = 0, \quad (23)$$

причем $j_4 = -\frac{1}{D_4} I_W$, которая имеет аналитическое решение:

$$E = \frac{J_2}{-J_1(x - \theta) + a}, \quad (24)$$

$$C_1(x) = \frac{I_S(-J_1x + J_1\theta + a)}{D_1(J_1 + J_2)} - \frac{\left(-C_{10} + \frac{aI_S}{D_1(J_1 + J_2)}\right) a^{\frac{J_2}{J_1}}}{(-J_1x + J_1\theta + a)^{\frac{J_2}{J_1}}} \quad (25)$$

$$C_2 = (-J_1(x - \theta) + a)^{-\frac{J_2}{J_1}} \frac{J_2}{a^{\frac{J_2}{J_1}}} C_2(\theta) \quad (26)$$

$$C_4(x) = -\frac{I_W(-J_1x + J_1\theta + a)}{D_4(J_1 - J_2)} + \frac{aI_W(-J_1x + J_1\theta + a)^{\frac{J_2}{J_1}}}{D_4(J_1 - J_2)a^{\frac{J_2}{J_1}}}, \quad (27)$$

где $J_1 = \frac{1}{D_1} I_S - \frac{1}{D_4} I_W$, $J_2 = \frac{1}{D_1} I_S + \frac{1}{D_4} I_W$, $a = C_1(\theta) + C_2(\theta) = J_0(\bar{x} - \theta)$.

Из (24-27) следует, что решение существует лишь на интервале $[\theta, \bar{x})$, где $\bar{x} = \theta + \frac{a}{J_1} = \theta + \frac{J_0}{J_1}(\bar{x} - \theta)$. Так как, $J_1 > 0$, то $\bar{x} > \theta$.

С другой стороны, поскольку $J_1 < J_0$, то $\bar{x} > \tilde{x}$, т.е. реакция рекомбинации увеличивает область электронейтральности, что объясняется уменьшением общего тока.

Замечание 1. Если ограничиться плотностями тока ниже плотности тока Харкаца, то можно полагать выполненным условие локальной электронейтральности практически во всем интервале $(0,1)$, т.е. $\bar{x}=1$ и заменять уравнение Пуассона условием локальной электронейтральности. Такая модель для 1:1 электролита для ЭМС является аналогом модели Сокирко-Харкаца для электродных систем [2].

4. Нахождение напряженности электрического поля в области пространственного заряда $\bar{x} < x < 1$

В интервале $\bar{x} < x < 1$ имеем систему уравнений, отличающуюся от системы (19-22) в интервале $0 < x < \bar{x}$, только тем, что вместо условия электронейтральности (22) используется уравнение Пуассона:

$$\varepsilon \frac{dE}{dx} = C_1 - C_2 - C_4 \quad (28)$$

Для системы уравнений (19- 21, 28) ставятся краевые условия:

$$C_1|_{x=\bar{x}+} = C_1|_{x=\bar{x}-}, \quad C_2|_{x=\bar{x}+} = C_2|_{x=\bar{x}-}, \quad C_4|_{x=\bar{x}} = 0, \quad (29)$$

$$C_1|_{x=1} = C_{1m}. \quad (30)$$

4.1. Вывод уравнения для E

Несложно показать, что система (19-21, 28) имеет первый интеграл:

$$C_1 + C_2 + C_4 = \frac{1}{2} \varepsilon E^2 - J_1 x + \alpha, \quad (31)$$

где $\alpha = C_1(\bar{x}) + C_2(\bar{x}) + C_4(\bar{x}) + O(\varepsilon)$. В дальнейшем полагаем $\alpha \approx C_1(\bar{x}) + C_2(\bar{x}) + C_4(\bar{x})$. Используя (31) несложно получить для E :

$$\varepsilon \frac{d^2 E}{dx^2} = \frac{1}{2} \varepsilon E^3 - (J_1 x - \alpha) E - J_2. \quad (32)$$

4.2 Асимптотическое решение уравнения для E в $(\bar{x}, 1)$

Основной идеей решения является разбиение интервала $(\bar{x}, 1)$ на три отрезка $[\bar{x}_1, \bar{x}_2]$, $[\bar{x}_2, \epsilon]$ и $[\epsilon(\varepsilon), 1]$, причем $[\bar{x}_2, \epsilon]$ – основная ОПЗ, $[\bar{x}_1, \bar{x}_2]$ – промежуточный слой, служащий для сращивания решения в основной

ОПЗ с решением в области электронейтральности, $[\epsilon(\epsilon), 1]$ – квазиравновесная часть ОПЗ являющееся погранслоем и обеспечивающее удовлетворения краевому условию при $x=1$. В каждом отрезке, (32) решается по-своему, с использованием методики [6], а границы отрезков находятся в ходе решения:

$$1) E \approx \frac{J_2}{\alpha - J_1 x}, \text{ при } x \in [\theta, \bar{x}_1], \text{ где } \bar{x}_1 = \frac{\alpha}{J_1} - 2J_1^{-1}J_2^{\frac{2}{3}}\epsilon^{\frac{1}{3}} = \bar{x} - 2J_1^{-1}J_2^{\frac{2}{3}}\epsilon^{\frac{1}{3}} \text{ и}$$

совпадает с полученным выше решением в интервале $[\theta, \bar{x})$. Однако, здесь найдена точная правая граница.

$$2) E \approx J_2^{\frac{1}{3}}\epsilon^{-\frac{1}{3}}(2^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{3}2^{\frac{2}{3}}(J_1 x - \alpha)J_2^{-\frac{2}{3}}\epsilon^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{81}2^{\frac{4}{3}}(J_1 x - \alpha)^3 J_2^{-2}\epsilon^{-1}), \text{ при}$$

$$x \in [\bar{x}_1, \bar{x}_2], \text{ где } \bar{x}_2 = \frac{\alpha}{J_1} + 2J_1^{-1}J_2^{\frac{2}{3}}\epsilon^{\frac{1}{3}}.$$

$$3) E \approx \epsilon^{-\frac{1}{2}}\sqrt{2(J_1 x - \alpha)}, \text{ при } x \in [\bar{x}_2, \epsilon], \text{ где } \epsilon(\epsilon) = 1 - \gamma\sqrt{\epsilon}|\ln \epsilon|.$$

$$4) E(x) = \frac{\sqrt{2(J_1 - \alpha)}}{\sqrt{\epsilon}} \frac{\beta - e^{-\sqrt{2(J_1 - \alpha)}\frac{1-x}{\sqrt{\epsilon}}}}{\beta + e^{-\sqrt{2(J_1 - \alpha)}\frac{1-x}{\sqrt{\epsilon}}}} \text{ при } [\epsilon(\epsilon), 1] \tag{33}$$

5. Нахождение концентраций в $[\bar{x}, 1]$

Концентрации в интервале $[\theta, \bar{x})$ были найдены выше. Поскольку концентрации непрерывны в точке \bar{x} , а отрезок $[\bar{x}_1, \bar{x}_2]$ стягивается в эту точку при $\epsilon \rightarrow 0+$, то концентрации по непрерывности могут быть продолжены на отрезок $[\bar{x}_1, \bar{x}_2]$. Зная $E(x, \epsilon)$ несложно найти распределение концентраций в отрезках $[\bar{x}_2, \epsilon]$ и $[\epsilon(\epsilon), 1]$, решая задачи Коши для линейных относительно C_1, C_2, C_4 уравнений (19-21). Прежде всего, отметим, что в этих отрезках $C_2(x, \epsilon) = O(e^{-1/\sqrt{\epsilon}})$, т.е. $C_2(x, \epsilon) \approx 0$, при

$x \in [\bar{x}_2, 1]$. Асимптотическое решение начального порядка для остальных концентраций в отрезке $[\bar{x}_2, \epsilon]$ имеют вид:

$$C_1(x, \epsilon) = I_S \sqrt{\epsilon} / D_1 \sqrt{2(J_1 x - a)}, \text{ при } x \in [\bar{x}_2, \epsilon],$$

$$C_4(x, \epsilon) = I_W \sqrt{\epsilon} / D_4 \sqrt{2(J_1 x - a)}, \text{ при } x \in [\bar{x}_2, \epsilon].$$

Асимптотическое решение начального порядка для концентрации C_1

в $[\epsilon(\epsilon), 1]$:
$$C_1(x, \epsilon) = C_{1m} \cdot (\beta + 1)^2 e^{-\sqrt{2(J_1 - \alpha)} \frac{1-x}{\sqrt{\epsilon}}} / (\beta + e^{-\sqrt{2(J_1 - \alpha)} \frac{1-x}{\sqrt{\epsilon}}})^2.$$

Для концентраций C_2 и C_4 нет погранслоя из-за отсутствия граничного условия для C_4 при $x=1$, поэтому решения при $x \in [\bar{x}_2, \epsilon]$ непрерывно продолжаются и на отрезок $[\epsilon(\epsilon), 1]$.

6. Решение в области реакционного слоя около $x = \theta$

6.1. Общие свойства решений в реакционном слое

Концентрации по построению решения являются непрерывными в точке $x = \theta$, а поскольку в $[0, \theta)$ и $(\theta, \bar{x}]$ выполняется условие локальной электронейтральности, то по непрерывности и в точке $x = \theta$ будет выполняться условие локальной электронейтральности. Таким образом, в начальном приближении по концентрациям не будет погранслоя в точке $x = \theta$. Иначе обстоит дело с потоками j_3 , j_4 и напряженностью электрического поля E . Так как, в $(0, \theta)$: $C_4 \equiv 0$, $j_4 \equiv 0$, $j_3 = I_W / D_3$, а в (θ, \bar{x}) : $C_3 \equiv 0$, $j_3 \equiv 0$, $j_4 = -I_W / D_4$, то в реакционном слое происходит резкое изменение потоков j_3 , j_4 . Таким образом, реакционный слой представляет собой внутренний погранслой по потокам.

Рассмотрим теперь напряженность электрического поля. Так как в $[0, \theta)$ имеем $E(x) = \frac{J_0}{-J_0 x + 2 + 2d}$, а в $(\theta, \bar{x}]$ имеем $E(x) = \frac{J_2}{-J_1(x - \theta) + a}$, то непосредственные вычисления показывают, что

$$E(\theta - 0) = \frac{I_s D_4 + I_w D_1}{I_s D_3 + I_w D_1} E(\theta + 0).$$

Поскольку $D_3 \neq D_4$, то $E(\theta-0) \neq E(\theta+0)$, и поэтому в реакционном слое, в начальном приближении также имеется внутренний погранслои по напряженности электрического поля E , т.е. будет наблюдаться резкое изменение E между значениями $E(\theta-0)$ и $E(\theta+0)$.

6.2. Построения напряженности E в реакционном слое

Для построения напряженности E в реакционном слое, воспользуемся уравнениями для E в интервалах $[0, \theta)$ и $(\theta, \bar{x}]$ и используя методику [6] найдем решения слева и справа от точки $x = \theta$:

$$E_{\theta-}(\xi) = A_1 e^{-\sqrt{\alpha - J_0 \theta} \xi} + A_2 e^{+\sqrt{\alpha - J_0 \theta} \xi} + J_0 / \alpha - J_0 \theta,$$

$$E_{\theta+}(\zeta) = A_3 e^{-\sqrt{a - J_1 \theta} \zeta} + A_4 e^{+\sqrt{a - J_1 \theta} \zeta} + J_2 / a - J_1 \theta, \text{ где } \xi = (\theta - x) \sqrt{\varepsilon}, \zeta = (x - \theta) / \sqrt{\varepsilon}.$$

Из условия сращивания этих решений с решениями вне реакционного слоя получаем при $\xi \rightarrow +\infty$ и $\zeta \rightarrow +\infty$, определяем, $A_2 = 0$ и $A_4 = 0$, а также границы внутреннего погранслоя по E : $[\theta - \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon|, \theta + \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon|]$. Из условий непрерывности E и E' в точке $x = \theta$:

$$A_1 + J_0 / (\alpha - J_0 \theta) = A_3 + J_2 / (a - J_1 \theta), \quad A_1 \sqrt{\alpha - J_0 \theta} = A_3 \sqrt{a - J_1 \theta}.$$

определяем A_1 и A_3 . Таким образом:

$$E(x, \varepsilon) = A_1 e^{-\sqrt{\alpha - J_0 \theta} \frac{\theta - x}{\sqrt{\varepsilon}}} + J_0 / (\alpha - J_0 \theta), \quad x \in [\theta - \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon|, \theta],$$

$$E(x, \varepsilon) = A_3 e^{-\sqrt{a - J_1 \theta} \frac{x - \theta}{\sqrt{\varepsilon}}} + J_2 / (a - J_1 \theta), \quad x \in [\theta, \theta + \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon|].$$

6.3. Построения потоков в реакционном слое j_3, j_4

Для построения потоков j_3, j_4 в реакционном слое, воспользуемся уравнениями для потоков в общем виде. Поскольку $D_3 j_3 - D_4 j_4 = I_w$, то достаточно рассмотреть одно из них. Кроме того, здесь нельзя упрощать уравнения отбрасывая k_w , но тогда нужно считать, что $C_3(\theta) = C_4(\theta) = \sqrt{k_w}$.

Рассмотрим уравнение (4). Дифференцируя его еще раз по x , с учетом уравнений для C_3 и C_4 получим $\gamma \frac{d^2}{dx^2} j_3 = \frac{C_4 D_4 + C_3 D_3}{D_3 D_4} j_3 - \frac{C_3 I_w}{D_3 D_4}$.

При $x \in (0, \theta)$: $C_4 \equiv 0$, поэтому имеем уравнение:

$$\gamma \frac{d^2}{dx^2} j_3 = \frac{C_3}{D_4} j_3 - \frac{C_3 I_w}{D_3 D_4}.$$

Вблизи точки $x = \theta -$ имеем $C_3(\theta -) = \sqrt{k_w}$, поэтому поделим обе части уравнения на $\sqrt{k_w}$, тогда уравнение примет вид:

$$\frac{\gamma}{\sqrt{k_w}} \frac{d^2}{dx^2} j_3 = \frac{C_3}{\sqrt{k_w} D_4} j_3 - \frac{C_3 I_w}{\sqrt{k_w} D_3 D_4} \quad \text{или} \quad \mu \frac{d^2}{dx^2} j_3 = \frac{C_3}{\sqrt{k_w} D_4} j_3 - \frac{C_3 I_w}{\sqrt{k_w} D_3 D_4},$$

где $\mu = \frac{\gamma}{\sqrt{k_w}} = \frac{1}{\Lambda} \ll 1$ малый параметр.

Сделаем замену $\xi = (\theta - x) / \sqrt{\mu}$, $j_3(x, \mu) = j_3(\xi, \mu)$, тогда получим

$$\frac{d^2}{d\xi^2} j_3 = \frac{C_3(\theta - \xi \sqrt{\mu})}{\sqrt{k_w} D_4} j_3 - \frac{C_3(\theta - \xi \sqrt{\mu}) I_w}{\sqrt{k_w} D_3 D_4},$$

переходя к пределу при $\mu \rightarrow 0+$, при каждом фиксированном ξ , получаем

$$\frac{d^2}{d\xi^2} j_3 = \frac{C_3(\theta)}{\sqrt{k_w} D_4} j_3 - \frac{C_3(\theta) I_w}{\sqrt{k_w} D_3 D_4}, \text{ или с учетом } C_3(\theta) = \sqrt{k_w} \text{ получим:}$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2} j_3 = \frac{1}{D_4} j_3 - \frac{I_w}{D_3 D_4}, \text{ которое имеет общее решение:}$$

$$j_{3,\theta-} = A_1 e^{-\frac{1}{\sqrt{D_4}} \xi} + A_2 e^{\frac{1}{\sqrt{D_4}} \xi} + \frac{I_w}{D_3}.$$

Из условия сращивания $j_{3,\theta-}$ с $j_3 = I_w / D_3$ при $\xi \rightarrow +\infty$, получаем

$$A_2 = 0. \text{ Таким образом: } j_{3,\theta-} = A_1 e^{-\frac{1}{\sqrt{D_4}} \frac{\theta-x}{\sqrt{\mu}}} + I_w / D_3, \text{ при } x \in [\theta - \sqrt{\mu} |\ln \mu|, \theta].$$

При $x \in (\theta, \bar{x})$: $C_3 \equiv 0$, поэтому имеем уравнение: $\gamma \frac{d^2}{dx^2} j_3 = \frac{C_4}{D_3} j_3$,

решая которое по такой же схеме получаем: $j_{3,\theta+} = A_3 e^{-\frac{1}{\sqrt{D_4}} \frac{x-\theta}{\sqrt{\mu}}}$, при

$$x \in [\theta, \theta + \sqrt{\mu} |\ln \mu|]. \text{Постоянные } A_1 = -\frac{\sqrt{D_4}}{(\sqrt{D_3} + \sqrt{D_4})} \cdot \frac{I_w}{D_3}, \quad A_3 = \frac{\sqrt{D_3}}{(\sqrt{D_3} + \sqrt{D_4})} \cdot \frac{I_w}{D_3}$$

находятся из условия непрерывности $j_3(x)$ и $j'_3(x)$ в точке $x = \theta$.

Замечание 2. Толщина реакционного слоя примерно равна

$$2\sqrt{\mu} = \frac{2}{\sqrt{K\sqrt{k_w}}} = \frac{2}{\sqrt{\Lambda}} = \frac{2}{10^2 \sqrt{10}} \approx \frac{1}{150}, \text{ т.е. реакционный слой занимает одну}$$

сто пятидесятую часть отрезка $[0,1]$ и поэтому можно считать его точкой.

Заключение. В статье предложен новый метод асимптотического анализа краевых задач в диффузионном слое для системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона с учетом реакции рекомбинации ионов.

Выявлена структура диффузионного слоя Нернста при токах, выше тока Харкаца. Показано, что в диффузионном слое имеется два типа погранслоев: внутренний (реакционный) погранслоем и погранслоем на межфазной границе раствор/мембрана. Реакционный слой, представляет собой внутренний погранслоем по потоком ионов водорода и гидроксила. В реакционном слое, также имеется внутренний погранслоем по напряженности электрического поля E , т.е. будет наблюдаться резкое изменение («всплеск») E . Размеры погранслоев по потокам и напряженности в реакционном слое разные. Погранслоем на межфазной границе раствор/мембрана возникает по напряженности электрического поля и по концентрации противоионов (ионов натрия).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-00128 А "Теоретическое и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в мембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды", № 16-48-230856 p_a "Теоретическое и экспериментальное

исследование влияния тепловых эффектов на гравитационную конвекцию в мембранных системах с амфолитами".

Библиографический список

1. Коваленко А.В. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 1. Математическая модель / Коваленко А.В., Уртенев М. Али Х., Сеидова Н.М., Письменский А.В. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – №07(121). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/07/pdf/122.pdf>, 0,813 у.п.л. – IDA [article ID]: 1211607122. <http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-121-122>
2. Сокирко А.В., Харкаца Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока в кислых средах//«Электрохимия», 1989, т. XXV, вып.2, стр.232-239
3. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами// Успехи химии. 1988, т. 57, № 8, с. 1403-1414.
4. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электро-мембранной системе при нарушении электронейтральности в области диффузионного слоя. // Электрохимия. 2002. Т.38, №8. С.912-921
6. Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. –LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, Saarbrucken, 2011.-281

References

1. Kovalenko A.V. Vlijanie reakcii dissociacii/rekombinacii molekul vody na perenos 1:1 jelektrolita v membrannyh sistemah v diffuzionnom sloe. Chast' 1. Matematicheskaja model' / Kovalenko A.V., Urtenov M. Ali H., Seidova N.M., Pis'menskij A.V. // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Jelektronnyj resurs]. – Krasnodar: KubGAU, 2016. – №07(121). – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2016/07/pdf/122.pdf>, 0,813 u.p.l. – IDA [article ID]: 1211607122. <http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-121-122>
2. Sokirko A.V., Harkaca Ju.I. K teorii jeffekta jekzal'tacii migracionnogo toka v kisljyh sredah//«Jelektrohimija», 1989, t.XXV, vyp.2, str.232-239
3. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Dissociacija molekul vody v sistemah s ionoobmennymi membranami// Uspehi himii. 1988, t. 57, № 8, s. 1403-1414.
4. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranah. M.:Nauka,1996.392 s.
5. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V., Korzhenko N.M., Seidov R.R., Urtenov M.H. Vlijanie geteroliticheskoj dissociacii vody na massoperenos ionov soli v jelektro-membrannoj sisteme pri narushenii jelektronejtral'nosti v oblasti diffuzionnogo sloja. // Jelektrohimija. 2002. T.38, №8. S.912-921
6. Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektrodifuzionnyh uravnenij. Chast' 1. –LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, Saarbrucken, 2011.-281