

УДК 541.135.5:541.182.12

UDC 541.135.5:541.182.12

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and mathematical sciences

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ В
УСЛОВИЯХ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ
МЕДЛЕННОЙ ГОМОГЕННОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА
ЗАДАЧИ**

**MATHEMATICAL MODELING OF ION
TRANSPORT THROUGH MEMBRANES IN
THE CONDITION OF PREVIOUS SLOW
HOMOGENEOUS CHEMICAL REACTION.
MATHEMATICAL PROBLEM**

Шпыркова Анна Анатольевна
Магистр

Shpirkova Anna Anatolyevna
Postgraduate

Лебедев Константин Андреевич
д.ф.-м.н., профессор
*Кубанский государственный университет, Крас-
нодар, Россия*

Lebedev Konstantin Andreevich
Dr.Sci.Phys-Math., Professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

В статье разработана математическая модель электродиффузии ионов в диффузионном слое мембранной системы, осложнённой протеканием предшествующей замедленной гомогенной химической реакцией с условием электронейтральности раствора. Ставится двухточечная краевая задача и разрабатывается метод её решения, даётся алгоритм и численный способ её решения в среде Comsol 3.5. Выводится формула для предельного кинетического тока. Приводятся некоторые возможности модели для описания свойств системы

In the article we build a mathematical model of electro-diffusion of ions in the diffusion layer of a membrane system complicated by the occurrence of the previous slow homogeneous chemical reaction with the condition of electrical neutrality of the solution. We have set a two-point boundary value problem and developed a method to solve it; we have given an algorithm and a numerical method for solving it in Comsol 3.5 environment. The formula for limiting kinetic current was derived. Some of the model's capabilities to describe the properties of the system are given

Ключевые слова: МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КРАЕВАЯ ЗАДАЧА, МЕТОД РЕШЕНИЯ, АЛГОРИТМ, ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ, ЭЛЕКТРОДИФфуЗИЯ, ЗАМЕДЛЕННАЯ ГОМОГЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Keywords: MATHEMATICAL MODEL, NUMERICAL METHODS, BOUNDARY VALUE PROBLEM, ELECTRO-DIFFUSION, SLOW HOMOGENEOUS CHEMICAL REACTION

Doi: 10.21515/1990-4665-125-003

Введение

Теоретическое исследование кинетики электродных процессов с замедленной гомогенной химической реакцией было выполнено Эйкенем еще в начале прошлого века [1]. Исчерпывающее рассмотрение проблемы было проведено Гершером и Феттером [2], а применительно к полярографии с капающим ртутным электродом Брдичкой и Визнером [3]. Этот раздел электрохимической кинетики стал уже классическим и вошёл во многие монографии и учебную литературу по электрохимической электрокинетике.

В мембранной электрохимии системы с замедленной гомогенной химической реакцией, предшествующей стадии электродиффузионного переноса ионов через мембраны, практически не изучены. Несмотря на определённое сходство систем “электрод/раствор” и “мембрана/раствор” с замедленными предшествующими химическими реакциями, между ними есть и принципиальное различие, заключающееся, с математической точки зрения, в разной постановке краевых условий и наличии второго слоя (мембраны).

В настоящей работе предпринята попытка создания модели для математического описания электродиффузии ионов в двухслойной электро-мембранной системе (диффузионный слой/мембрана), осложнённой протеканием предшествующей замедленной гомогенной химической реакции в отдающем противоионы диффузионном слое, постановки краевой задачи с методом решения и демонстрации некоторых её возможностей. Объектом исследования является система, состоящая из диффузионного слоя, прилегающего к катионнообменной мембране. Методом исследования является математическое и численное моделирование, аппарат математической физики.

Задача состоит в том, чтобы получить математическую модель, составить краевую задачу и алгоритм её решения, оценить точность получаемого решения, получить оценку величины тех параметров, в диапазоне которых физический смысл модели сохраняется.

Актуальность.

В реакционных слоях, в высокоинтенсивных токовых режимах при плотностях тока значительно превышающих предельный диффузионный ток в ЭМС может протекать диссоциация воды и другие химические реакции. Эти обстоятельства делают актуальными разработку теории ЭМС, учитывающих протекание химических реакций.

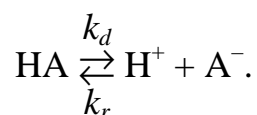
Попытка учесть скорость химической реакции диссоциации воды или другого слабодиссоциирующего соединения в ЭМС, содержащей смесь сильных и слабых электролитов была предпринята в работах [4-6]. В этих работах отмечалось, что диссоциация слабого электролита может существенно влиять на предельный ток и форму вольтамперных характеристик мембран и подчёркивалась необходимость учёта химических реакций для корректного расчёта характеристик ЭМС.

Проблема заключается в необходимости проследить закономерности протекания химической реакции и строение реакционного слоя в ЭМС. Требуется оценить и дать алгоритм расчёта предельного тока.

Формулировка математической модели и решение краевой задачи.

Здесь впервые ставится задача математического описания химической реакции диссоциации воды или другого слабодиссоциирующего соединения в ЭМС, при этом делаются наиболее простые предположения об электронейтральности раствора.

Пусть для конкретности мембранная система состоит из катионообменной мембраны, помещённой в раствор слабодиссоциирующего электролита HA , (например уксусной кислоты) диссоциация которого на отдельные ионы H^+ и A^- протекает со скоростью k_d , а рекомбинация ионов k_r . Слабый электролит, введённый с начальной концентрацией $c_{HA,0}^L$ в раствор слева от мембраны и с начальной концентрацией $c_{HA,0}^R$ справа от неё, диссоциирует в соответствии с уравнением химической реакции



Протеканием химической реакции в правом, принимающем противоионы диффузионном слое, пренебрежём. Математическая модель учи-

тывает мембрану и диффузионный слой (см. рисунок.1). Однако для идеально селективной по отношению к коионам мембраны, краевая задача ставится как однослойная т.е. условия переноса ионов в мембране выступают как граничные условия.

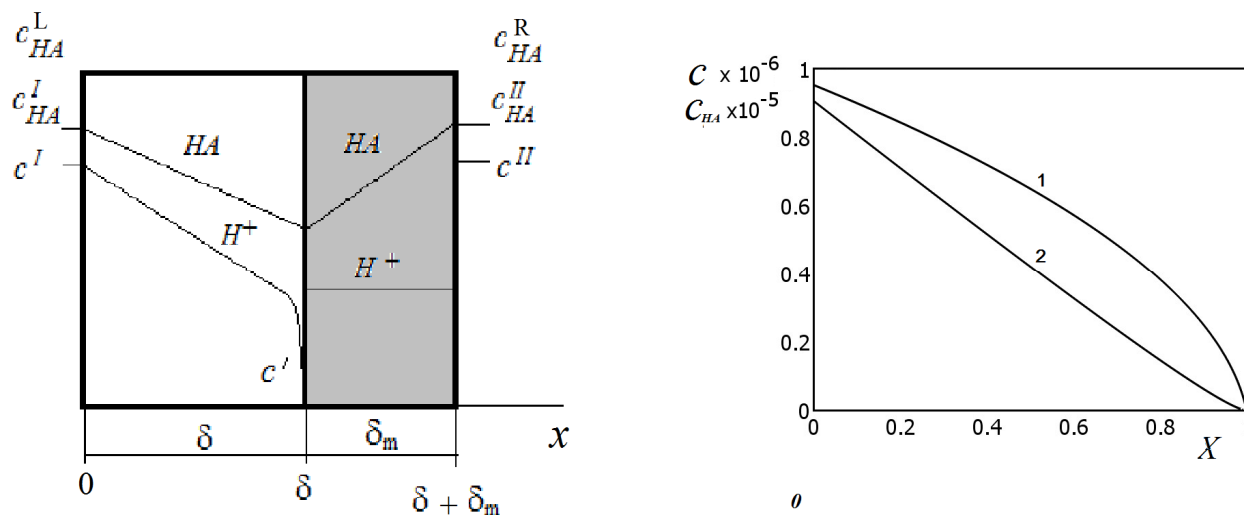


Рисунок 1. а) Схематический рисунок мембранной системы (диффузионный слой и мембрана). Слабый электролит исходных концентраций c_{HA}^L и c_{HA}^R разделяется ионообменной мембраной ёмкости Q . Константы диссоциации k_D и рекомбинации k_r определяют константу равновесия $K = \frac{k_D}{k_r}$ и граничные концентрации c_H^I , c_{HA}^I , c_H^{II} , c_{HA}^{II} , полученные из c_{HA}^L и c_{HA}^R . Слабый электролит HA диссоциирует на ионы H^+ и A^- (в диффузионном слое концентрации ионов H^+ и A^- одинаковы). Соблюдается условие электронейтральности $c_H = c_A = c$. В математической модели мембрана не имеет необменного электролита ($c_H = Q$, $k_{Don} = 0$). В мембране учитывается только электромиграция электролита и диффузия вещества. Справа от мембраны концентрации как в объёме раствора. Толщины слоёв показаны на рисунке: δ – толщина диффузионного слоя, δ_m – толщина мембраны. Основные значения параметров модели:

$$\begin{aligned}
 pH = 3, D_H = 10^{-4}, D_A = 10^{-5}, D_{HA} = 10^{-5}, \bar{D}_{HA} = 10^{-6}, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}; \delta = 0.01, d = \delta_m = 0.04, \text{см} \\
 ; k_D = 10^5, \frac{1}{\text{с}}; \quad k_r = 10^{12}, \frac{\text{см}^3}{\text{Моль} \cdot \text{с}}; K = \frac{k_D}{k_r} = 10^{-7}; \frac{\text{Моль}}{\text{см}^3}, \quad c_{HA}^L = 10^{-5}, \quad c_{HA}^R = 10^{-5}, \\
 Q = 10^{-3}, \frac{\text{Моль}}{\text{см}^3}; \\
 c_H^I = c_A^I = c^I = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{HA}^L \cdot K + \left(\frac{K}{2}\right)^2} = 9.5 \cdot 10^{-7}, \frac{\text{Моль}}{\text{см}^3}; \\
 c_H^{II} = c_A^{II} = c^{II} = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{HA}^R \cdot K + \left(\frac{K}{2}\right)^2} = 9.5 \cdot 10^{-7}, \frac{\text{Моль}}{\text{см}^3}; \\
 c_{HA}^I = c_{HA}^1 - c_H^I; \quad c_{HA}^{II} = c_{HA}^2 - c_H^I \quad pH = -\lg(1000 c^I) = 3,02; \\
 k_{Don} = 0; \quad i_0 = (2FD_H c^I / \delta) \cdot 1000 = 1.9, \text{мА/см}^2; \quad \lambda = \frac{\bar{D}_{HA} \delta Q}{D_{HA} \delta_m c_{HA}^L} = 2.5
 \end{aligned}$$

Примем, что диффузионный слой имеет толщину δ , а прилегающая к ней справа мембрана имеет толщину $\delta_m = d$. Движение заряженных ионов (H^+ и A^-) в растворе и мембране осуществляется за счёт двух механизмов: диффузии и электромиграции, а незаряженных (НА) – только за счёт диффузии.

Математическая модель представляется в виде соотношений (1) – (12):

Условия стационарности и наличия замедленной химической реакции диссоциации и рекомбинации молекул слабого электролита

$$\frac{\partial j_j}{\partial x} = v_j, \quad v = v_H = v_A = k_d c_{HA} - k_r c^2, \quad v_{HA} = -v, \quad j = H, A, HA. \quad (1)$$

Уравнения электровибрационного и диффузионного переноса описывается уравнениями Нернста-Планка в диффузионном слое:

$$j_j = -D_j \left(\frac{dc_j}{dx} - \frac{z_j F}{RT} c_j E \right), \quad j = H, A, HA. \quad (2)$$

Условие электронейтральности по ионам слабого электролита:

$$c_H = c_A = c \quad (3)$$

Условие протекания электрического тока:

$$j_H - j_A = \frac{i}{F} \quad (4)$$

В мембране учитывается только диффузия вещества HA и электромиграция ионов с полным исключением коионов ($c_A = 0$; $c_H = Q$), т.е. предполагается, что мембрана идеально селективная к коионам $T_H = 1$ или ($T_A = 0$).

Граничные условия на левой границе системы $x = 0$:

Предполагаем, что исходная концентрация слабого электролита слева от мембраны равна c_{HA}^L , справа c_{HA}^R , после протекания реакции диссоциации концентрация водорода H^+ вычисляется по формуле (5), (6), (7). Тогда граничная концентрация слабого электролита измениться на величину диссоциированной её части $c_{HA}^I = c_{HA}^L - c_H^I$, $c_{HA}^{II} = c_{HA}^R - c_H^I$.

$$c_{HA}(0) = c_{HA}^L - c^I, \quad (5)$$

$$c(0) = c^I, \quad (6)$$

$$c^I = c_H^I = c_A^I = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{HA}^L \cdot K + \left(\frac{K}{2}\right)^2}, \quad (7)$$

где c_{HA}^L – задано слева от диффузионного слоя, $K = \frac{k_d}{k_r}$.

Граничные условия на границе левый диффузионный слой/мембрана $x = \delta$:

$$\frac{dc_{HA}}{dx}(\delta) = \frac{\bar{D}_{HA}}{D_{HA}} \frac{(c_{HA}^{II} - c_{HA}(\delta))}{\delta_m}, \quad (8)$$

$$\frac{dc}{dx}(\delta) = -\frac{t_H - T_H}{D} \cdot \frac{i}{F}, \quad (9)$$

где \bar{D}_{HA} - коэффициент диффузии вещества в мембране.

Уравнение (8) вытекает из равенства диффузионных потоков вещества HA в точке $x = \delta$ слева в диффузионном слое и справа в мембране, а уравнение (9) вытекает из равенства диффузионного потока ионов H при $x = \delta$ слева в диффузионном слое как разности электромиграционного и общего потока ионов H , где $\bar{D} = \frac{2D_H D_A}{D_H + D_A}$ - коэффициент диффузии электролита

$t_H = \frac{D_H}{D_H + D_A}$ - электромиграционное число переноса, $T_H = \frac{j_H F}{i} = 1$ - эффективное число переноса, полагается в мембране равным 1.

Граничное условие справа от системы при $x = \delta + \delta_m$ аналогичны при граничным условиям слева при $x = 0$.

Итак имеем при $x = \delta + \delta_m$:

$$c_{HA}(\delta + \delta_m) = c_{HA}^R - c^{II}, \tag{10}$$

$$c(\delta + \delta_m) = c^{II}, \tag{11}$$

$$c^{II} = c_H^{II} = c_A^{II} = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{HA}^R \cdot K + \left(\frac{K}{2}\right)^2}, \tag{12}$$

где c_{HA}^R - концентрация вещества справа от мембраны, $K = \frac{k_d}{k_r}$.

Совокупность уравнений (1) - (12) представляет собой краевую задачу в трёхслойной области. Сначала упростим систему уравнений (1)-(10) и сведём трёхслойную краевую задачу к однослойной двухточечной краевой задаче.

Двухточечная краевая задача

Исключая напряжённость электрического поля E с помощью (3) из уравнения (2), получим дифференциальное уравнение:

$$2 \frac{dc}{dx} = -\frac{j_H}{D_H} - \frac{j_A}{D_A}. \tag{13}$$

Для диффузии молекул НА из (3) имеем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dc_{HA}}{dx} = -\frac{j_{HA}}{D_{HA}}. \quad (14)$$

Продифференцируем (11) и (12) по переменной x :

$$\frac{d^2c_{HA}}{dx^2} = -\frac{1}{D_{HA}} \frac{\partial j_{HA}}{\partial x} \quad (15)$$

$$2 \frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{1}{D_H} \frac{\partial j_H}{\partial x} - \frac{1}{D_A} \frac{\partial j_A}{\partial x} \quad (16)$$

Заменим $\frac{\partial j_j}{\partial x}$ на соответствующие источники $\nu = \nu_H = -\nu_{HA}$ согласно (1) и получим систему из двух обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\frac{d^2c_{HA}}{dx^2} = \frac{1}{D_{HA}} \cdot (k_d c_{HA} - k_r c^2), \quad (17)$$

$$\frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{1}{D} \cdot (k_d c_{HA} - k_r c^2). \quad (18)$$

С четырьмя краевыми условиями (5)–(8). Падение потенциала в системе (19) и вычислялась по известной формуле [7]

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = \frac{RT}{F} \left[-\frac{1}{D_H} \int_0^\delta \frac{j_H}{c} dx - \ln \left(\frac{c''}{c'} \right) - \frac{\delta_m}{\kappa} i \right], \quad (19)$$

здесь $\varphi_1 + \varphi_2$ - падение потенциала в диффузионном слое и Донанновский скачок на двух межфазных границах, φ_3 - падение потенциала в мембране,

$\kappa = \frac{F^2}{RT} \bar{D}_H \cdot Q$ - удельная электрическая проводимость мембраны, здесь $c(\delta)$ - правая граничная концентрация, полученная в результате решения краевой задачи, $\kappa = \bar{D}_H \cdot Q$ - удельная электрическая проводимость мембраны.

Первое слагаемое в суммарном падении потенциала (19) относятся к диффузионному слою включая и реакционную зону, где поток изменяет свою величину, второе диффузионное падение потенциала в диффузионном слое совместно с доннановскими скачками на границе, третье омический потенциал на мембране. В данной статье нас интересует падение в диффузионном слое обусловленное электромиграцией, диффузией и химической реакцией. Вклад в общий потенциал двух других слагаемых, в проделанных расчётах невелик и составляет не более 10 процентов общего падения потенциала на системе. Кроме того, не учитывается концентрационная поляризация во втором диффузионном слое справа от мембраны см. рисунок.1. В самой мембране учитывается только электромиграция ионов и пренебрегается диффузией. Число эффективное переноса противоионов в мембране полагается $T_H = 1$ т.е. мембрана идеально селективная по отношению к коионам. Тем не менее, задача предоставляет возможности математического моделирования замедленной реакции около мембраны.

Безразмерные параметры

Краевая задача решалась методом конечных элементов с использованием безразмерных параметров:

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{x}{\delta}; \quad C_j = \frac{c_j}{c_H^I}; \quad \bar{C}_j = \frac{c_j}{Q}; \quad d_j = \frac{D_j}{2D_H}; \quad \bar{d}_j = \frac{\bar{D}_j}{2D_H}; \quad d = \frac{D_j}{2D_H}; \\
 J_j &= \frac{j_j \delta}{2D_H c_0}; \quad \psi = \frac{|z_A| F}{RT} \phi; \quad I = \frac{i}{i_{np}^0}; \quad i_{np}^0 = \frac{2FD_H c_0}{\delta}; \\
 K_D &= \frac{k_D \delta^2}{2D_1}; \quad K_r = \frac{k_r \delta^2 c_0}{2D_1}; \quad \Delta = k_r \frac{c_0 \delta^2}{D} = \frac{K_r}{t_A}; \quad \lambda = \frac{\bar{D}_{HA} \delta Q}{D_{HA} \delta_m c_H^I}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

где Q – ёмкость мембраны; j_j – потоки ионов ($j = H^+, A^-$) и молекул ($j = HA, H^+, A^-$) в диффузионных слоях; \bar{j}_j – потоки ионов и молекул в мембране; c_j – соответствующие концентрации в диффузионных слоях; \bar{c}_j –

концентрации в мембране; D_j – коэффициенты диффузии в диффузионных слоях; \bar{D}_j – коэффициенты диффузии в мембране; D_j – коэффициент диффузии электролита; z_j – заряд; φ – электрический потенциал; F – константа Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура; x – пространственная координата; i – плотность протекающего тока; k_d и k_r – константы скорости диссоциации в растворе.

В безразмерных переменных краевая двухточечная задача (21) – (28) формулируется в виде:

Граничное условие слева от системы при $X=0$:

$$C(0) = C^I = 1, \tag{21}$$

$$C_{HA}(0) = C_{HA}^R - C^I, \tag{22}$$

$$\frac{d^2 C_{HA}}{dX^2} = \frac{1}{d_{HA}} \cdot (K_d C_{HA} - K_r C^2), \tag{23}$$

$$\frac{d^2 C}{dX^2} = -\frac{1}{D} \cdot (K_d C_{HA} - K_r C^2), \tag{24}$$

Граничные условия на правой границе диффузионного слоя $X=1$:

$$\frac{dC_{HA}}{dX} = \lambda (\bar{C}_{HA}^{II} - \bar{C}_{HA}(1)), \text{ где } \bar{C}_{HA}(1) = \frac{c_{HA}^L}{Q} C_{HA}(1), \bar{C}_{HA}^{II} = \frac{c_{HA}^L}{Q} C_{HA}^{II}, \tag{25}$$

$$\frac{dC}{dX} = -\frac{t_H - T_H}{d} \cdot I, \text{ где } T_H = 1. \tag{26}$$

$$C(2) = C^{II} = \frac{c^{II}}{c^I}; \tag{27}$$

$$C_{HA}^{II}(2) = C_{HA}^R - C^{II}, \tag{28}$$

Решение краевой задачи осуществлялось в математическом пакете Comsol 3.5

После решения краевой задачи и нахождения потока J_H . Безразмерный скачок потенциала при заданном I в системе выражается формулой [7]

$$\psi = \left[- \int_0^{\delta} \frac{J_H}{C} dX - \ln(C^H) - \frac{2}{\lambda} I \right]. \quad (29)$$

Численные эксперименты проводились при значениях параметров, указанных на рисунке 1 (некоторые из них потом менялись $\frac{\delta_m}{\delta} = (1 \div 10)$,

$\frac{C_{HA}^K}{C_{HA}^L} = (0.01 \div 10000)$, $\frac{\bar{D}_{HA}}{D_{HA}} = (0.01 \div 1)$, параметр λ таким образом менялся в пределах $\lambda = (0.0001 \div 100)$. Параметр λ определяет относительную безразмерную проводимость системы и от величины λ зависит тип кинетики: при малых значениях тип кинетики внутридиффузионный, при больших внешне диффузионный [6]. Исходные данные модели приведены на рисунке.1 для смешаннодиффузионной кинетики $\lambda = 2,5$. Таким образом, представленная краевая задача (21) - (29) является обобщением электродиффузионной задачи [8, 9] и задачи с замедленным протеканием гомогенной химической реакции в диффузионном слое [10].

Анализ численных расчётов

Работоспособность программы выполнена проверена на расчётах концентрационных профилей, вольтамперных кривых, скоростях замедленной реакции. Точность вычислений оценивалась путём известного метода удвоения шага разностной сетки метода конечных элементов. Точность вычисления оценивается 14 значащими цифрами. Программа реализует модель которая имеет физико-химический смысл, только при значении безразмерного параметра $I_{np} = \frac{i}{i_{np}^0}$ меньших критических, который в электрохимии называется предельным кинетическим током. Получена формула для вычисления критического тока.

Для случая внутридиффузионного режима можно получить формулу для кинетического предельного тока реакции. Так как в мембране коэффициент диффузии вещества велик, то его доставка к области реакции облегчена и можно тогда полагать, что в диффузионном слое концентрация вещества приблизительно постоянна и равна внешней граничной концентрации в объёме $c_{HA}(x) = const = c_{HA}^I$, тогда обозначим равновесную концентрацию $(\bar{c})^2 = (c_H^I)^2 = K \cdot c_{HA}^I$. См. рисунок.2.

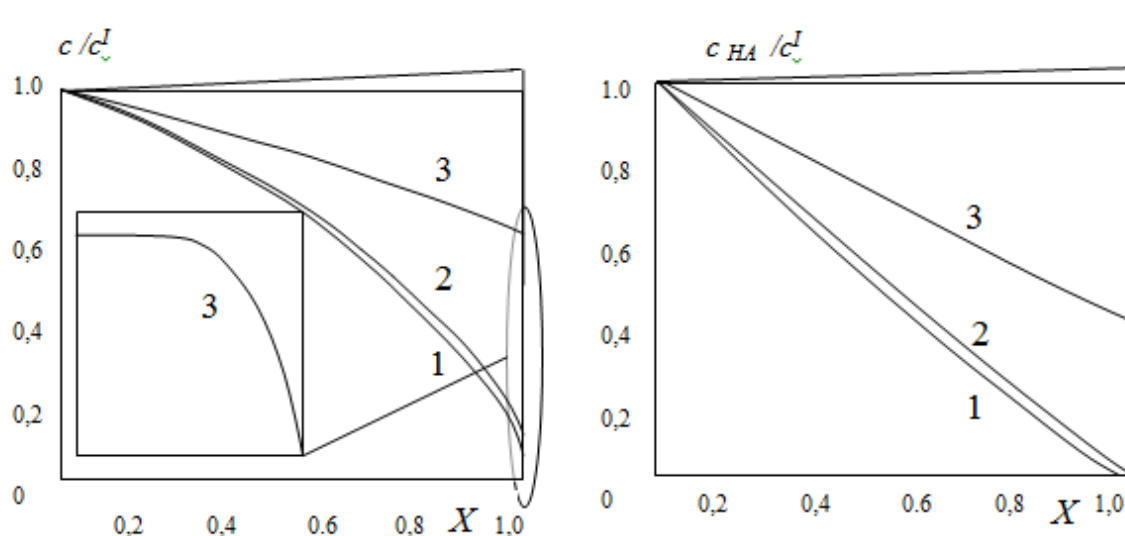


Рисунок 2. Распределение концентраций от безразмерной пространственной координаты: а) ионов продуктов разложения слабого электролита $c = c_H = c_A$ б) кислоты c_{HA} в предельном состоянии при разных значениях концентрации c_{HA}^R справа от мембраны c_{HA}^R/c_{HA}^L : 1–1; 2–1000 ; 3–10000; 4–20000. Соответственно предельные значения безразмерной плотности тока $I = i/i_0$, ($i_0 = 1.9$ мА/см²) равны: 1– 6.36; 2 – 150.15; 3 – 1447.5; 4-2888.5. Все остальные параметры как и на рисунке.1.

Второе уравнение преобразуется к виду

$$\frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{1}{D} \cdot (k_d c_{HA} - k_r c^2) = -\frac{k_D \cdot c_{HA}^I}{D} \left(1 - \left(\frac{c}{c_0^I} \right)^2 \right), \quad (30)$$

с краевыми условиями

$$c(0) = \bar{c}, \quad \frac{dc}{dx}(\delta) = \frac{t_H - T_H}{D} \cdot \frac{i}{F}. \quad (31)$$

Интегрируя один раз дифференциальное уравнение и учитывая левое граничное условие получим в безразмерном виде

Разделим обе части уравнения (20) на \bar{c} и учитывая что $(\bar{c})^2 = (c_H^I)^2 = \frac{k_D}{k_r} \cdot c_{HA}^I$ получим (здесь появляется k_r)

$$\frac{d^2C}{dx^2} = -\frac{k_D \cdot c_{HA}^I}{Dc} (1 - (C)^2) = \frac{k_r \bar{c}}{D} (C^2 - 1)$$

Умножая обе части на $\frac{dC}{dx}$ и интегрируя получим

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)^2 = \frac{2k_r \bar{c}}{D} \left(\frac{1}{3}C^3 - C\right) + const$$

При $x=0$ считаем $C = 1$, $\frac{dC}{dx} = 0$ получаем $const = \frac{4}{3} \frac{k_r \bar{c}}{D}$

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)^2 = \frac{2k_r \bar{c}}{D} \left(\frac{1}{3}C^3 - C\right) + \frac{4}{3} \frac{k_r \bar{c}}{D}$$

При $x = \delta$, $C = 0$ и $\frac{dC}{dx} = \frac{t_H - T_H}{Dc} \cdot \frac{i_{np}}{F}$

$$\left(\frac{t_H - T_H}{Dc} \cdot \frac{i_{np}}{F}\right)^2 = \frac{4}{3} \frac{k_r \bar{c}}{D}$$

После несложных преобразований получим

$$i_{np} = \frac{2\sqrt{2} \cdot F \cdot (c^I)^{\frac{3}{2}}}{T_H - t_H} \cdot \sqrt{\frac{k_r D_H \cdot t_A}{3}} \cdot 1000 \text{ (мА/см}^2\text{)} \quad (32)$$

Этот ток не зависит от толщины диффузионного слоя, но определяется главным образом большой величиной константы рекомбинации k_r , или коэффициентом диссоциации k_d , которые связаны соотношением

$(\bar{c})^2 = (c_H^I)^2 = \frac{k_D}{k_r} \cdot c_{HA}^I$, поэтому можно формулу (32) приписать в виде, кото-

рый показывает зависимость от коэффициента диссоциации:

$$i_{np} = \frac{2\sqrt{2} \cdot F \cdot (c^I)^{\frac{1}{2}}}{T_H - t_H} \cdot \sqrt{\frac{k_d c_{HA}^I D_H \cdot t_A}{3}} \cdot 1000 \quad (33)$$

Работоспособность программы также проверялась на численном моделировании вольтамперных кривых. Рассмотрим влияние λ на вольтамперные характеристики мембраны изменяя коэффициент \bar{D}_{HA} диффузии вещества HA в мембране. Если \bar{D}_{HA} (и следовательно λ) близок к нулю, то диффузионный слой контактирует с мембраной не проницаемой к молекулам HA) как бы с непроводящим твёрдым телом $\lambda = 0$ и доставка вещества HA к зоне реакции через мембрану с помощью диффузии мала.

Вольтамперная кривая определяется первым слагаемым, но $c(x)$ меняется приблизительно по линейному закону, и угол наклона увеличивается как и у сильных электролитов. Вольтамперная напоминает кривые сильных электролитов (см. рисунок.3. кривая 1). На границе мембрана раствор осуществляется равновесная реакция (1) и реакционный слой не образуется.

Когда коэффициент диффузии HA в мембране большой и доставка вещества HA к зоне реакции через мембрану велика. При большом \bar{D}_{HA} преобладает диффузионного поток вещества HA справа и вольтамперная меняет свою форму, начинает иметь линейный вид вплоть до наступления предельного состояния (см. рисунок.3. кривая 4) . Это связано с формированием реакционного слоя функционирующего в режиме далёком от равновесного. Как видно из проделанного анализа, процесс контролируется мембраной и имеется внутридиффузионный режим.

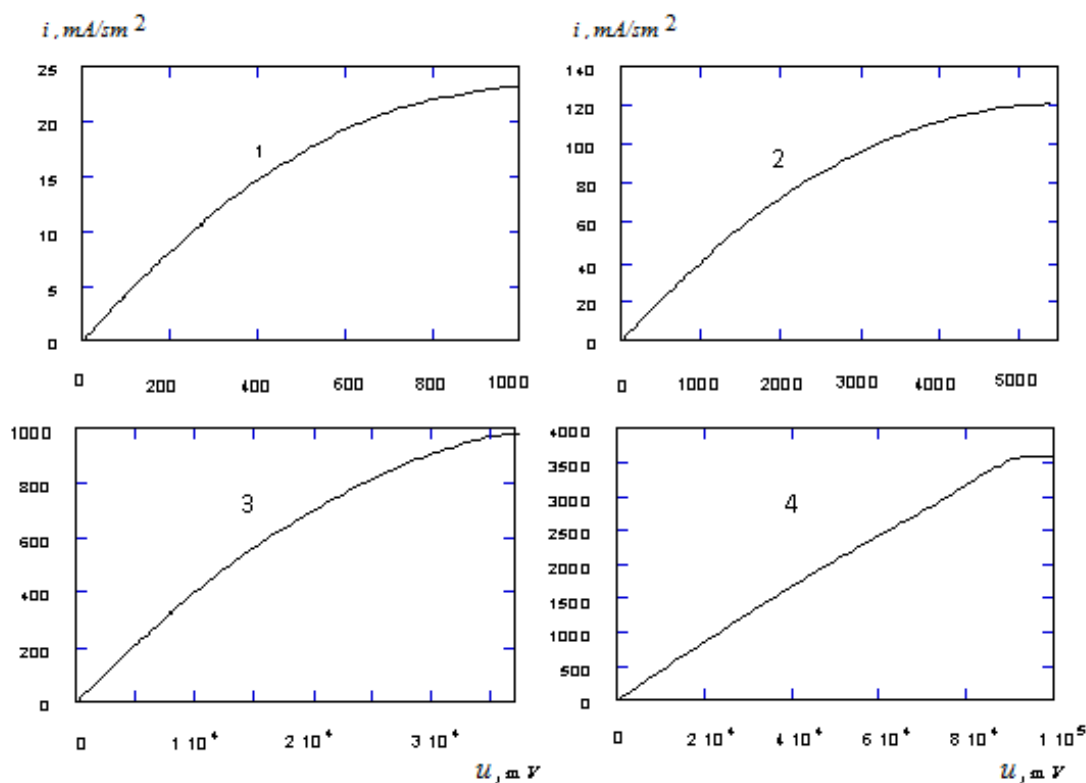


Рисунок 3 (1-4). Вольтамперные кривые при различном значении параметра, $\lambda = \frac{\bar{D}_{HA}\delta Q}{D_{HA}\delta_m c_{HA}^L}$ (менялся \bar{D}_{HA}): 1-1; 2-10; 3-100; 4-1000 ; $u = -\varphi$.
 Остальные параметры те же, что и на рисунке.1.

Если параметр λ велик ВАХ (определяется первым слагаемым, в котором $c(x)$ приближённо является константной) и концентрация меняется только в реакционной зоне в тонком слое возле мембраны, и только при наступлении предельного состояния начинает сказываться вклад второго слагаемого (внутридиффузионный мембранный режим) (см. рисунок.3, кривая 4).

Заключение

В данной работе исследована простейшая электродиффузионная задача с замедленным протеканием химической реакции в примембранном диффузионном слое. Разработана математическая модель в размерных и безразмерных переменных, показан способ перехода к двухточечной крае-

вой задаче, разработан алгоритм её решения. Проведена оценка точности получаемого решения. Дана оценка величин тех параметров, в диапазоне которых физический смысл модели сохраняется. Выведена аналитическая формула для оценки предельного параметра, который по смыслу отвечает предельному кинетическому току в ЭМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и администрации Краснодарского края №16-48-230433р_а

Список использованных источников

1. Эйкин А. // Нем. журнал. физ. химии 1908. Т. 64. С. 564.
2. Гершер Н., Феттер К.Д. Концентрационная поляризация химической реакции в электролитах и её вклад в поляризационное стационарное сопротивление соответствующего равновесному потенциалу // Нем. журнал. физ. химии. 1951. Т. 197. С.92.
3. Брдичка Р., Визнер К. Скорость рекомбинации ионов, полученной из полярографических предельных токов в связи с уменьшением концентрации кислот // Чешский коллоидный журнал. 1947. Т.12. С.138.
4. Гнусин Н.П. Математическая модель электродиффузионного переноса через систему диффузионный слой/гетерогенная ионообменная мембрана // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 942.
5. Воронков Д.А., Коржов Е.Н. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учетом диссоциации нейтрального компонента // Вестн. Воронеж. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 38.
6. Воронков Д.А., Коржов Е.Н. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учётом гомогенной и гетерогенной реакций диссоциации нейтрального компонента // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. С. 12.
7. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996.- 390 с.
8. Лебедев К.А. Никоненко В. В., Заболоцкий В.И. Стационарная электродиффузия трех сортов ионов через ионообменную мембрану // Электрохимия. 1991. Т. 27. №9. с. 1103-1113.
9. Лебедев К.А. Экологически чистые электродиализные технологии. Математическое моделирование переноса ионов в многослойных мембранных системах. Краснодар. 2002. 141 с.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М.: Химия, 1967.- 856 с.

References

1. Jejkin A. // Nem. zhurnal. fiz. himii 1908. T. 64. C. 564.

2. Gersher H., Fetter K.D. Koncentracionnaja poljarizacija himicheskoj reakcii v jelektrolitah i ejo vklad v poljarizacionnoe stacionarnoj soprotivlenie sootvetst-vujushhego ravnovesnomu potencialu // *Nem. zhurnal. fiz. himii.* 1951. T. 197. C.92.
3. Brdichka R., Vizner K. Skorost' rekombinacii ionov, poluchennoj iz poljaro-graficheskikh predel'nyh tokov v svjazi s umen'sheniem koncentracii kislot // *Chesh-skij kolloidnyj zhurnal.* 1947. T.12. C.138.
4. Gnusin N.P. Matematicheskaja model' jelektrodiffuzionnogo perenosa cherez sistemu dif-fuzionnyj sloj/geterogennaja ionoobmennaja membrana // *Jelektrohimija.* 2002. T. 38. S. 942.
5. Voronkov D.A., Korzhov E.N. Matematicheskoe modelirovanie processov pe-renosa mnogokomponentnyh smesej v jelektromembrannyh sistemah s uchetom dissocia-cii nejtral'nogo komponenta// *Vestn. Voronezh. un-ta. Serija: Himija. Biologija. Far-macija.* 2004. № 1. S. 38.
6. Voronkov D.A., Korzhov E.N. Matematicheskoe modelirovanie processov pe-renosa mnogokomponentnyh smesej v jelektromembrannyh sistemah s uchjotom gomogen-noj i geterogennoj reakcij dissociacii nejtral'nogo komponenta // *Kondensirovan-nye sredy i mezhfaznye granicy.* 2006. T. 8. S. 12.
7. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranah. – M.: Nauka, 1996.- 390 s.
8. Lebedev K.A. Nikonenko V. V., Zabolockij V.I. Stacionarnaja jelektrodif-fuzija treh sor-tov ionov cherez ionoobmennuju membranu // *Jelektrohimija.* 1991. T. 27. №9. s. 1103-1113.
9. Lebedev K.A. Jekologicheski chistye jelektrodializnye tehnologii. Matematice-skoe mod-elirovanie perenosa ionov v mnogoslojnyh membrannyh sistemah. Krasnodar. 2002. 141 s.
10. Fetter K. *Jelektrohimicheskaja kinetika.* –M.: Himija, 1967.- 856 s.