

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОГО ТРАНСПОРТА ИОНОВ ОКОЛО ИОНОСЕЛЕКТИВНОЙ МЕМБРАНЫ

¹Чопциян А.С., ²Коржов Е.Н.

¹СТИ МИСuС, Старый Оскол, Россия, E-mail: channst_18@mail.ru

²ВГУ, Воронеж, Россия, E-mail: ken@amm.vsu.ru

Рассматривается математическая модель стационарного электродиффузионного переноса бинарного раствора электролита через ионоселективную мембрану с учетом объемного электрического заряда, образующегося вблизи границы раздела фаз электролит/мембрана.

При построении модели использовались законы баланса массы для многокомпонентной среды, уравнение Нернста-Планка для плотности потока электрически заряженных компонентов и уравнение Пуассона для электрического потенциала [1]

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dx} &= -\frac{z_i e}{kT} c_i \frac{dj}{dx} - \frac{\bar{n}_i j}{z_i F D_i} \quad (i=1,2); \\ \varepsilon \frac{d^2 j}{dx^2} &= -F(z_1 c_1 + z_2 c_2). \end{aligned} \quad (1)$$

Граничные условия определяли значения концентраций ионов и электрического потенциала на внешних границах диффузионного слоя и величину падения напряжения в d -слое

$$\begin{aligned} x=0: \quad c_i(0) &= c_i^0 \quad (i=1,2); \quad j(0) = 0; \\ x=d: \quad j(\delta) &= -\Delta j_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Входящая в правую часть первого уравнения (1) неизвестная постоянная величина j - плотность электрического тока в системе. Для замыкания системы уравнений (1) использовался обобщенный закон Ома, связывающий величину падения напряжения в системе с протекающим в ней электрическим током [2].

При приведении (1)-(2) к безразмерному виду использовалось предположение о равенстве порядков величины приложенной разности потенциалов Δj_0 и значения kT/e . В безразмерных переменных математическая модель записывалась следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dX} &= -h z_1 p \frac{d\Phi}{dX} - a_p J, \quad \frac{dn}{dX} = -h z_2 n \frac{d\Phi}{dX} + a_n J, \\ m^2 \frac{d^2 \Phi}{dX^2} &= -p + n. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} X=0: \quad p(0) &= 1, \quad n(0) = 1, \quad \Phi(0) = 0; \\ X=1: \quad \Phi(1) &= -1. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $p(X)$, $n(X)$ – нормированные на соответствующую величину в свободном растворе концентрации противоионов и коионов; $\Phi(X)$ – безразмерный электрический потенциал; J – безразмерная величина плотности электрического тока в системе; $X \in [0,1]$ – безразмерная ко-

ордината, отсчитываемая от внешней границы диффузионного слоя; $X = 1$ соответствует границе раствор/мембрана; $a_p = \frac{\bar{n}_1 D_*}{D_1(\bar{n}_1 - t_1^m)}$, $a_n = \frac{(1 - \bar{n}_1) D_*}{D_2(\bar{n}_1 - t_1^m)}$, $h = \frac{e \Delta j_0}{kT}$ - безразмерные па-

раметры; $m = \sqrt{\frac{e \Delta j_0}{z_1 C_1^0 d^2 F}}$ - малый параметр. Таким образом, получена двухточечная краевая

задача для электродиффузионных уравнений с двумя параметрами [3]. Параметр h в общем случае может быть малым, большим, а также величиной порядка единицы. В данной работе приведено приближенное аналитическое решение задачи (3) – (4) для случая, когда h порядка единицы, найденное методом пограничных функций А.Б. Васильевой [3]. Для нулевых приближений концентраций противоионов и коионов решение имеет вид:

$$p_0(X) = 1 - J_0 X + (1 - J_0) \left[\left(\left[\left(1 + K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \left(1 - K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \right]^2 - 1 \right) \right]; \quad (5)$$

$$n_0(X) = 1 - J_0 X - (1 - J_0) \left[1 - \left[\left(1 + K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \left(1 - K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \right]^{-2 \frac{z_2}{z_1}} \right]; \quad (6)$$

для нулевого приближения распределения потенциала:

$$\Phi_0(X) = \frac{1}{h} G \ln |1 - J_0 X| + \frac{2}{h z_1} \ln \left[\left(1 - K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \left(1 + K_h e^{-S \left(\frac{1-X}{m} \right)} \right) \right], \quad (7)$$

где $G = \left| \frac{a_p + a_n}{a_n z_1 + a_p z_2} \right|$, $K_h = \left(e^{\frac{h z_1}{2} (1 - J_0) \frac{z_1 G}{2}} - 1 \right) / \left(e^{\frac{h z_1}{2} (1 - J_0) \frac{z_1 G}{2}} + 1 \right)$, $S = \sqrt{2 z_1 (1 - J_0)}$.

В частности, при h равном единицы, полученное решение совпадает с решением аналогичной задачи И. Рубинштейна, найденным методом асимптотических разложений в 1978 году [4].

Для более наглядного представления основных закономерностей и особенностей электродиффузионных процессов переноса могут быть построены профили распределения относительных концентраций ионов вблизи мембраны для раствора NaCl с концентрацией 10 моль/м³ при различных значениях параметра h .

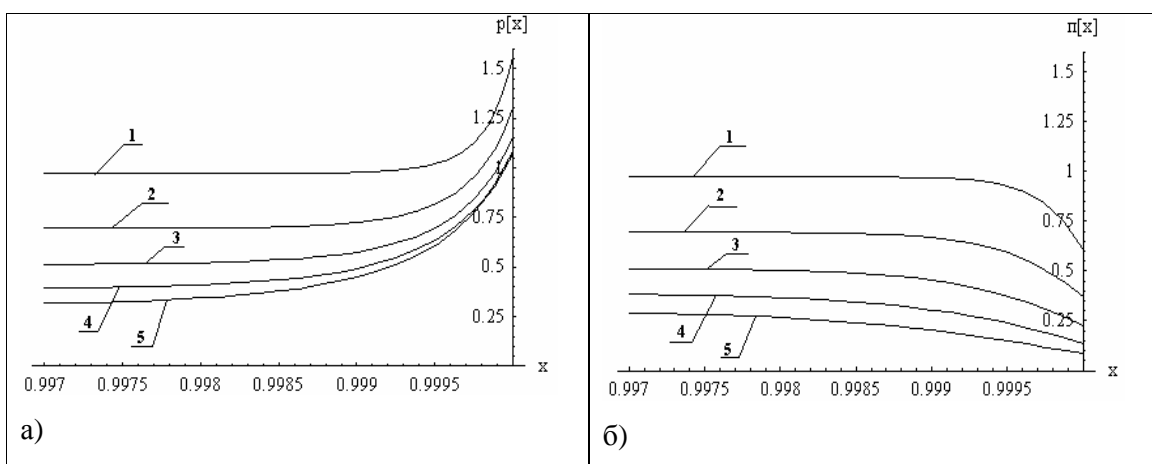


Рис.1 Графики распределения относительных концентраций а) противоионов, б) коионов вблизи мембраны для раствора NaCl с концентрацией $C_0 = 10$ моль/м³ при различных значениях параметра h : 1) 0.5, 2) 1, 3) 1.5, 4) 2, 5) 2.5.

На основании проведенных расчетов и представленных графиков можно сделать вывод о том, что в непосредственной близости от принимающей поверхности мембраны концентрация противоионов возрастает, а коионов падает. Следовательно, около её поверхности образуется область пространственного заряда со знаком, совпадающим со знаком заряда противоионов. Также было установлено, что плотность электрического заряда носит монотонно возрастающий характер для всех рассматриваемых значений параметра h .

Таким образом, получено решение электродиффузионной задачи переноса бинарного электролита около ионоселективной мембраны, позволяющее учитывать влияние величины приложенной разности потенциалов, сравнимой с kT/e , на характеристики мембран.

Литература:

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. – 368 с.
2. Коржов Е.Н., Чопчян А.С. Математическая модель процесса электродиффузионного переноса ионов около ионоселективной мембраны // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-21: Сб. трудов XXI Международной научной конференции. Т.5. Саратов, 2008. с.59-61.
3. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. – М.: Наука, 1973. 272 с.
4. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes.// J. Phys. Chem. 1978. v.75, pp.231-246.