

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 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ**

**THE INFLUENCE OF REACTION OF
DISSOCIATION / RECOMBINATION OF
WATER MOLECULES ON ELECTROLYTE
TRANSPORTATION 1: 1 IN MEMBRANE
SYSTEMS IN THE DIFFUSION LAYER. PART 1.
MATHEMATICAL MODEL**

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

Учет влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов электроконвекции, поскольку ряд авторов считает, что появление новых носителей тока H^+ и OH^- может привести к уменьшению пространственного заряда и, соответственно, к исчезновению электроконвекции. Однако, как показано в работе [5], диссоциация молекул воды, хотя и уменьшает пространственный заряд и увеличивает пороговое значение падения скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, тем не менее, она сохраняется и достаточно эффективно перемешивает раствор. Данная статья посвящена математическому моделированию электродиффузии четырех сортов ионов одновременно (двух ионов соли, а также H^+ и OH^- ионов) в диффузионном слое в электромембранных

The influence of dissociation / recombination of water molecules is important for understanding electroconvection processes, as some authors believe that the emergence of new carriers H^+ and OH^- , and can lead to a reduction in the space-charge and, consequently, to electroconvection disappearance. However, as shown in [5], the dissociation of water molecules, although it reduces the space charge and increases the threshold fall potential jump at which begins electroconvection, yet it persists and effectively mixes the solution. This article is devoted to mathematical modeling of electrodiffusion of four types of ions at the same time (two salt ions as well as H^+ and OH^- ions) in the diffusion layer in electro-membrane systems with perfectly selective membrane under the joint influence of violation of electrical

системах с идеально селективной мембраной при совместном влиянии нарушения электронейтральности и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, разработке математических моделей этих процессов, построению эффективных алгоритмов асимптотического и численного анализа для различных типов электролитов. В статье предложена новая математическая модель процесса переноса ионов соли с учетом пространственного заряда и реакции диссоциации/рекомбинации воды в виде краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Данная система приведена к виду удобному для численного решения. Рассчитанные необходимые дополнительные краевые условия для напряженности электрического поля. Численному и асимптотическому решению этой краевой задачи и физико-химическому анализу влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли предполагается посвятить следующие части работы

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

Doi: 10.21515/1990-4665-121-122

Введение

В настоящее время в электромембранных системах (ЭМС) используются интенсивные токовые режимы, когда токи в несколько раз превышают предельный электродиффузионный ток. При таких условиях возникают вторичные (или сопряженные) явления концентрационной поляризации: пространственный электрический заряд занимает макроскопическую область, сравнимую с толщиной диффузионного слоя; вблизи границы мембрана/раствор интенсивно протекает диссоциация воды и продукты диссоциации (H^+ и OH^- – ионы) участвуют в переносе заряда; в системе возникают микроконвективные течения, облегчающие массоперенос, исследованию которых посвящено большое количество работ [1-4].

neutrality, and the reaction of dissociation / recombination of water molecules, development of mathematical models of these processes, building efficient algorithms asymptotic and numerical analysis for different types of electrolytes. The work proposes a new mathematical model of the process of transfer of salt ions in view of the space charge and the dissociation / recombination of water in the form of a boundary value problem for a system of ordinary differential equations. This system is reduced to a form convenient for numerical solution. We have calculated the required additional boundary conditions for the electric field. Numerical and asymptotic solution of the boundary value problem and physico-chemical analysis of the influence of dissociation / recombination on the transfer of salt ions is expected to devote the next part of the work

Keywords: ELECTROCONVECTION, DISSOCIATION REACTION, RECOMBINATION REACTION OF MOLECULES OF WATER, ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS, CHARGE SPACE REGION, CATION EXCHANGE MEMBRANE, ANION EXCHANGE MEMBRANE

Однако в указанных работах эффекты, вызываемые диссоциацией воды и нарушением электронейтральности в диффузионном слое, рассматривались либо независимо, хотя в действительности описываемые явления всегда протекают одновременно, влияя друг на друга, либо без учета рекомбинации ионов воды [5-6].

Отметим, что учет влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов электроконвекции в ЭМС, поскольку ряд авторов считает, что появление новых носителей тока H^+ и OH^- может привести к уменьшению пространственного заряда и, соответственно, к исчезновению электроконвекции. Однако, как показано в работе [5], диссоциация молекул воды, хотя и уменьшает пространственный заряд и увеличивает пороговое значение падения скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, тем не менее электроконвекция сохраняется и достаточно эффективно перемешивает раствор. Однако в работе [5], не была учтена рекомбинация H^+ и OH^- ионов. Можно ожидать, что учет рекомбинации молекул воды снизит влияние новых носителей тока на электроконвекцию.

При рекомбинации H^+ и OH^- выделяется достаточное количества тепла, причем вдали от межфазных границ, что может привести к развитию гравитационной конвекции.

Таким образом, теоретическое изучение одновременного влияния нарушения электронейтральности и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, разработка математических моделей этих процессов, построение эффективных алгоритмов асимптотического и численного анализа для различных типов электролитов, является актуальной проблемой.

1. Физическая постановка задачи

Рассмотрим перенос ионов 1:1 – зарядного электролита и ионов H^+ и OH^- через диффузионный слой Нернста. Одномерный стационарный процесс переноса ионов соли в диффузионном слое с учетом диссоциации/рекомбинации воды описывается системой уравнений:

$$j_1^{(r)} = -u_1^{(r)}FC_1^{(r)}\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}} - D_1^{(r)}\frac{dC_1^{(r)}}{dx^{(r)}}, \quad x^{(r)} \in (0, \delta) \quad (1)$$

$$j_2^{(r)} = u_2^{(r)}FC_2^{(r)}\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}} - D_2^{(r)}\frac{dC_2^{(r)}}{dx^{(r)}}, \quad (2)$$

$$j_3^{(r)} = -u_3^{(r)}FC_3^{(r)}\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}} - D_3^{(r)}\frac{dC_3^{(r)}}{dx^{(r)}}, \quad (3)$$

$$j_4^{(r)} = u_4^{(r)}FC_4^{(r)}\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}} - D_4^{(r)}\frac{dC_4^{(r)}}{dx^{(r)}}, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dx^{(r)}}\left(\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}}\right) = -\frac{F}{\varepsilon_0^{(r)}}(C_1^{(r)} - C_2^{(r)} + C_3^{(r)} - C_4^{(r)}), \quad (5)$$

$$0 = -\frac{d}{dx^{(r)}}\bar{j}^{(r)} + R^{(r)}, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (6)$$

$$R^{(r)}_1 = R^{(r)}_2 = 0, \quad R^{(r)}_3 = R^{(r)}_4 = -K^{(r)}(k_w^{(r)} - C_3^{(r)}C_4^{(r)}), \quad (7)$$

Здесь $K^{(r)}$ – константа скорости диссоциации/рекомбинации, $k_w^{(r)} = 10^{-14}\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^2$ – константа равновесия при 25^0C , $i = 1, 2$ – ионы соли, $i = 3$ и $i = 4$ – соответственно ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- , $E^{(r)} = -\frac{d\varphi^{(r)}}{dx^{(r)}}$ – напряженность электрического поля, $C_i^{(r)}$ – концентрация, $j_i^{(r)}$ – поток, $u_i^{(r)}$ – подвижности, $D_i^{(r)}$ – коэффициент диффузии i -го иона, $I^{(r)}$ – плотность тока, $I_W^{(r)}$ – парциальный ток, $\varepsilon_0^{(r)}$ – диэлектрическая проницаемость, F – число Фарадея. Здесь индекс (r) означает, что соответствующие величины размерны.

Обозначим:

$$I^{(r)} = I_S^{(r)} + I_W^{(r)}, \quad (8)$$

$$I_S^{(r)} = F \cdot (j_1^{(r)} - j_2^{(r)}), \quad I_W^{(r)} = F \cdot (j_3^{(r)} - j_4^{(r)}). \quad (9)$$

Из (6) и (7) следует:

$$j_1^{(r)} = j_2^{(r)} = \text{Cons}, \quad I_S^{(r)} = F \cdot (j_1^{(r)} - j_2^{(r)}) = \text{const}$$

$$\frac{d}{dx^{(r)}} j_3^{(r)} = \frac{d}{dx^{(r)}} j_4^{(r)} = K^{(r)} (k^{(r)}_w - C_3^{(r)} C_4^{(r)}). \quad (10)$$

Следовательно, $\frac{d}{dx^{(r)}} I_W^{(r)} = \frac{d}{dx^{(r)}} j_3^{(r)} - \frac{d}{dx^{(r)}} j_4^{(r)} = 0$, $I_W^{(r)} = \text{const}$, но $j_3^{(r)} \neq \text{const}$, $j_4^{(r)} \neq \text{const}$.

Будем считать, что $x^{(r)} = 0$ соответствует глубине раствора, где выполняется условие электронейтральности $C_1^{(r)} - C_2^{(r)} + C_3^{(r)} - C_4^{(r)} = 0$, а $x^{(r)} = \delta$ соответствует условной межфазной границе раствор/мембрана или раствор/мембрана. Таким образом, δ – это толщина слоя Нернста. Поскольку предполагается, что диссоциация молекул воды происходит внутри мембраны, и, соответственно, в раствор из мембраны выносятся или ионы H^+ или ионы OH^- , то их рекомбинация возможна лишь при условии, что раствор либо подщелочен, либо подкислен. Кроме того, мембрана может быть катионообменной (КМ) или анионообменной (АМ). Рассмотрим более подробно один из этих случаев.

Модель КМ. Пусть $x^{(r)} = \delta$ соответствует условной межфазной границе раствор/КМ. В этой работе для простоты КМ будет предполагаться идеально селективной ($j_2^{(r)} = 0$).

При диссоциации молекул воды из КМ выносятся ионы OH^- (рис.1) и для рекомбинации необходимо, чтобы раствор был подкислен, т.е. $C_3^{(r)}(0) = C_{30}^{(r)} > 0$, $C_4^{(r)}(0) = 0$, $C_1^{(r)}(0) = C_{10}^{(r)} > 0$, $C_2^{(r)}(0) = C_{20}^{(r)} > 0$.

При допредельных плотностях тока условие локальной электронейтральности выполняется с большой точностью практически во

всем интервале $[0, \delta)$. Из чего следует, что при учете (9) справедливо, что $C_{10}^{(r)} + C_{30}^{(r)} = C_{20}^{(r)}$.

Однако, при запредельных токовых режимах область выполнения условия локальной электронейтральности уже не заполняет весь интервал. Вблизи $x^{(r)} = \delta$ (рис. 1) появляется область пространственного заряда (ОПЗ), где уже не выполняется условие локальной электронейтральности и для описания процесса переноса необходимо использовать уравнение Пуассона (5). А это в свою очередь требует задания еще одного граничного условия $x^{(r)} = \delta$. В работе в качестве такого граничного условия задано значение концентрации катиона, равного обменной емкости КМ $C_1^{(r)}(\delta) = C_{1m}^{(r)}$.

Замечание 1. Аналогично модели КМ можно рассматривать модель АМ, когда $x^{(r)} = \delta$ соответствует межфазной границе раствор/АМ.

2. Алгоритм исследования краевой задачи

В данной статье предлагается следующий алгоритм исследования описанной выше краевой задачи при запредельных плотностях тока:

1. С использованием характерных для данного процесса значений параметров осуществляется переход к безразмерному виду. При этом интервалу $[0, \delta)$ соответствует интервал $[0, 1)$. Дается оценка безразмерных параметров и производится предварительное асимптотическое упрощение.

2. При запредельных плотностях тока ($I_S > I_{np}$) вблизи мембраны появляется ОПЗ $\bar{x} < x < 1$, где уже условие локальной электронейтральности не выполняется. Вместо него нужно использовать уравнение Пуассона. В то же время в интервале $[0, \bar{x})$ выполняется условие электронейтральности.

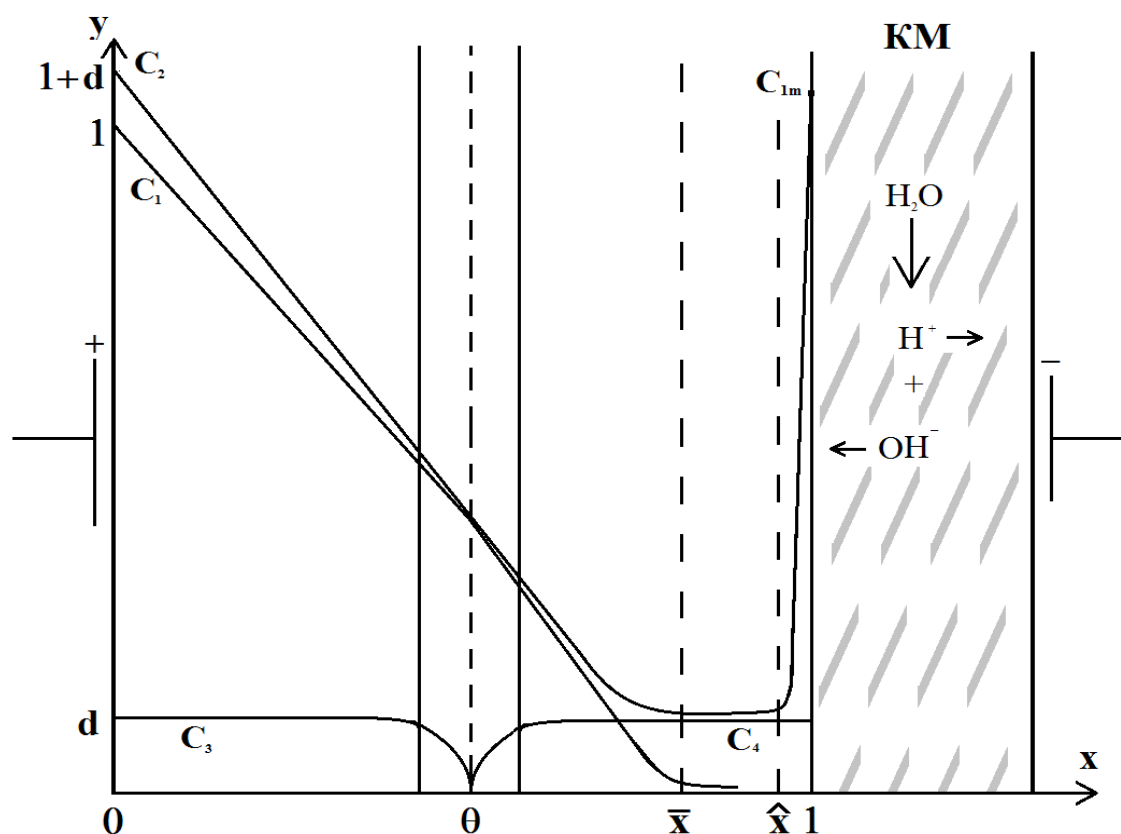


Рис.1. Схема к структуре диффузионного слоя при интенсивных токовых режимах согласно математической модели КМ. Масштаб не соблюден, переменные приведены в безразмерном виде

3. Предполагается, что центр реакционного слоя θ (точка рекомбинации ионов водорода и гидроксила) расположена в области электронейтральности $(0, \bar{x})$.

4. В окрестности этой точки появляется внутренний погранслой (узкий реакционный слой), где происходит рекомбинация молекул воды и находится решение в этом погранслое, которое сращивается с решениями в областях $(0, \theta)$ и (θ, \bar{x}) .

5. Для решения краевой задачи в $(0, \bar{x})$ используется методика работы [1], которая заключается в разбиении интервала $(0, \bar{x})$ на два интервала $(0, \theta)$ и (θ, \bar{x}) , в которых выполняется условие равновесия.

6. В ОПЗ $(\bar{x}, 1]$ краевая задача решается с использованием асимптотического метода разработанного нами в работах [4, 7]. А именно,

ОПЗ $(\bar{x}, 1]$ разбивается на две подобласти: основную часть (\bar{x}, ϵ) , где решения относительно медленно меняются и квазиравновесную часть $(\epsilon, 1]$ (погранслои), где решения экспоненциально меняются и удовлетворяют граничному условию.

7. Вводится промежуточный слой около точки $x = \bar{x}$, который используется для сращивания решений из области электронейтральности $[0, \bar{x})$ и ОПЗ $(\bar{x}, 1]$.

8. Реакция диссоциации молекул воды учитывается в виде граничного условия на межфазной границе раствор/ КМ на поток OH^- , притом зависящего от напряженности электрического поля достигающего значительных величин на поверхности мембраны. В работе [2] показано

$$I_W^{(r)} = \gamma_1^{(r)} e^{\gamma_2^{(r)} E^{(r)}(1)}. \quad (13)$$

9. Хотя проведенное ниже исследование большей частью справедливо для раствора произвольной бинарной соли, для определенности будем рассматривать **раствор хлористого натрия**.

3. Переход к безразмерному виду

3.1. Система уравнений

Обозначим через $C_0^{(r)}$ – концентрацию катионов соли, а $D_0^{(r)}$ – коэффициент диффузии электролита и перейдем к безразмерным

величинам: $x = \frac{x^{(r)}}{\delta}$, $E = -\frac{\delta F}{RT} \frac{d\phi^{(r)}}{dx^{(r)}}$, $I = \frac{I^{(r)}\delta}{D_0^{(r)}C_0^{(r)}F}$, $I_S = \frac{I_S^{(r)}\delta}{D_0^{(r)}C_0^{(r)}F}$,

$$I_W = \frac{I_W^{(r)}\delta}{D_0^{(r)}C_0^{(r)}F}, \quad C_i = \frac{C_i^{(r)}}{C_0^{(r)}}, \quad j_i = \frac{j_i^{(r)}\delta}{D_i^{(r)}C_0^{(r)}}, \quad D_i = \frac{D_i^{(r)}}{D_0^{(r)}}, \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

$$k_W = \frac{k_W^{(r)}}{(C_0^{(r)})^2} = \frac{C_H^{(r)}(0) \cdot C_{OH}^{(r)}(0)}{(C_0^{(r)})^2} = \left(\frac{C_H^{(r)}(0)}{C_0^{(r)}} \right)^2 = \left(\frac{C_{OH}^{(r)}(0)}{C_0^{(r)}} \right)^2, \quad k_w = \frac{k_w^{(r)}}{(C_0^{(r)})^2} \ll 1,$$

$$\varepsilon = \frac{RT\varepsilon_0}{C_0^{(r)}F^2\delta^2} = 2\left(\frac{l_D}{\delta}\right)^2, K_3 = \frac{D_0^{(r)}K^{(r)}\delta^2C_0^{(r)}}{D_3^{(r)}D_0^{(r)}} = \frac{1}{D_3}K, k_3 = \frac{D_0^{(r)}}{D_3^{(r)}} = O(1),$$

$$K_4 = \frac{D_0^{(r)}K^{(r)}\delta^2C_0^{(r)}}{D_4^{(r)}D_0^{(r)}} = \frac{1}{D_4}K, k_4 = \frac{D_0^{(r)}}{D_4^{(r)}} = O(1), K = \frac{K^{(r)}\delta^2C_0^{(r)}}{D_0^{(r)}} \gg 1,$$

$I_S + I_W = I$, где $I_S = D_1j_1 - D_2j_2$, $I_W = D_3j_3 - D_4j_4$, причем для идеально селективной мембраны $j_2 = 0$.

Параметр k_W представляет собой квадрат отношения концентрации ионов H^+ или OH^- в нейтральном растворе ($pH = 7$) к концентрации электролита, а параметр ε представляет собой удвоенный квадрат отношения дебаевской длины l_D к толщине диффузионного слоя δ .

При реальных значениях концентрации раствора $C_0^{(r)}$ и толщины диффузионного слоя δ параметры ε и k_W можно рассматривать как малые параметры, поскольку их реальные значения находятся в диапазоне от 10^{-4} и 10^{-10} и от 10^{-8} до 10^{-12} соответственно, а K как большой параметр, поскольку константа скорости диссоциации и рекомбинации достаточно велика, причем $\sqrt{k_w K}$ – большой параметр.

Зависимость безразмерной плотности тока I_W от безразмерной напряженности электрического поля $E(1)$ согласно (11) можно записать

$$I_W = \gamma_1 e^{\gamma_2 E(1)}. \quad (12)$$

Вместо (12) удобнее использовать условие $I_W = \gamma_1 e^{\gamma_2 d_\varphi(1)}$, где $d_\varphi(1)$ скачок потенциала на границе мембрана/раствор, в квазиравновесной ОПЗ. Можно показать [4], что $d_\varphi(1)$ пропорционально $\ln \frac{C_{1m}}{C_{1s}} \approx \ln C_{1m}$, где

$$C_{1s} = C_1(\text{€}) \ll C_{1m}. \text{ Следовательно, (12) можно записать в виде } I_W = \gamma_1 C_{1m}^{\gamma_2}.$$

С учетом соотношения Нернста-Эйнштейна безразмерная система из семи обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) имеет вид:

$$\frac{dC_1}{dx} = C_1E - j_1, \quad j_1 = \text{Cons}, \quad (13)$$

$$\frac{dC_2}{dx} = -C_2E - j_2, \quad j_2 = \text{Cons}, \quad (14)$$

$$\frac{dC_3}{dx} = C_3E - j_3, \quad (15)$$

$$\frac{d}{dx} j_3 = K_3(k_w - C_3C_4), \quad (16)$$

$$\frac{dC_4}{dx} = -C_4E - j_4, \quad (17)$$

$$\frac{d}{dx} j_4 = K_4(k_w - C_3C_4), \quad (18)$$

$$\varepsilon \frac{dE}{dx} = C_1 - C_2 + C_3 - C_4. \quad (19)$$

Замечание 2. Умножим уравнение (17) на D_3 , а (19) на D_4 и вычтем, тогда с учетом $I_W = D_3j_3 - D_4j_4$, получим:

$$D_3\left(\frac{dC_3}{dx} - C_3E\right) - D_4\left(\frac{dC_4}{dx} + C_4E\right) = -(D_3j_3 - D_4j_4) \quad \text{или} \quad (20)$$

$$D_4\left(\frac{dC_4}{dx} + C_4E\right) - D_3\left(\frac{dC_3}{dx} - C_3E\right) = I_W. \quad (21)$$

3.2. Краевые условия

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

$$C_1|_{x=1} = C_{1m}, \quad j_3|_{x=1} = j_{3m} = 0, \quad j_4|_{x=1} = j_{4m}. \quad (22)$$

Хотя формально число граничных условий равно восьми, но поскольку первые три условия зависимы (они удовлетворяют условию электронейтральности), то число независимых граничных условий равно семи, т.е. числу дифференциальных уравнений.

3.3. Приведение краевой задачи к виду, удобному для численного решения

Для численного решения система (13)-(19) неудобна, поскольку она первого порядка, а для нее ставится краевая задача. К тому же в уравнении (19) для напряженности электрического поля правая часть не зависит от E . Приведем система (13)-(19) к виду удобному для численного решения. Дифференцируя все уравнения один раз, и учитывая потоки и уравнения для концентраций, можно перейти к следующей системе уравнений:

$$\frac{d^2 C_1}{dx^2} - \frac{d}{dx}(C_1 E) = 0, \quad (23)$$

$$\frac{d^2 C_2}{dx^2} + \frac{d}{dx}(C_2 E) = 0, \quad (24)$$

$$D_3 \frac{d^2 C_3}{dx^2} - D_3 \frac{d}{dx}(C_3 E) = -K(k_w - C_3 C_4), \quad (25)$$

$$D_4 \frac{d^2 C_4}{dx^2} + D_4 \frac{d}{dx}(C_4 E) = -K(k_w - C_3 C_4), \quad (26)$$

$$\varepsilon \frac{d^2 E}{dx^2} = (C_1 + C_2)E + \frac{dC_3}{dx} - \frac{dC_4}{dx} - \frac{I_S}{D_1}. \quad (27)$$

Краевые условия для этой системы уравнений можно поставить в виде.

1) При $x = 0$:

$$C_1|_{x=0} = 1, C_2|_{x=0} = 1 + d, C_3|_{x=0} = C_{30} = d, C_4|_{x=0} = 0, E|_{x=0} = E_0. \quad (28)$$

Здесь последнее условие должно вычислено из условия выполнения условия электронейтральности в точке $x = 0$. Складывая уравнения (13)-(15) и (17) для C_i , $i = 1, \dots, 4$ и используя условие электронейтральности $C_1 - C_2 + C_3 - C_4 = 0$ можно получить соотношение:

$$E(0) = \frac{j_1(0) - j_2(0) + j_3(0) - j_4(0)}{C_1(0) + C_2(0) + C_3(0) + C_4(0)} = \frac{J_0}{2 + 2d}, \quad (29)$$

поэтому можно положить $E_0 = \frac{J_0}{2 + 2d}$, где $J_0 = \frac{I_S}{D_1} + \frac{I_W}{D_3}$.

2) При $x = 1$: $C_1|_{x=1} = C_{1m}, (\frac{dC_2}{dx} + C_2 E)|_{x=1} = 0,$

$$C_3|_{x=0} = 0, \left(\frac{dC_4}{dx} + C_4 E \right) |_{x=1} = \frac{\gamma_1}{D_4} C_{1m}^{\gamma_2}, E|_{x=1} = E_m. \quad (30)$$

Первые пять условий следуют непосредственно из (22). Для вычисления последнего условия необходимо использовать:

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

где $J_1 = \frac{1}{D_1} I_S - \frac{1}{D_4} I_W$, а α некоторое известное постоянное. Соотношение (31) выполняется с большой точностью в окрестности точки $x = 1$.

Из (31) следует, что значения функций C_1, C_2, C_4 и E при $x = 1$ связаны между собой. С учетом $C_1(1) = C_{1m} \gg C_2(1) = C_{2m}$ и предполагая $C_1(1) = C_{1m} \gg C_4(1) = C_{4m}$, получаем, что $C_{1m} \approx \frac{1}{2} \varepsilon E_m^2 - J_1 + \alpha$. Отсюда следует $E_m \approx \sqrt{2(C_{1m} + J_1 - \alpha)} / \sqrt{\varepsilon}$, где $\alpha = C_1(\bar{x}) + C_2(\bar{x}) + C_4(\bar{x}) + O(\varepsilon)$.

Краевая задача (23)-(27) удобна для численного решения, однако для асимптотического решения и аналитического исследования следует использовать исходную краевую задачу.

Заключение. В статье предложена новая математическая модель процесса переноса ионов соли с учетом пространственного заряда и реакции диссоциации/рекомбинации воды в виде краевой задачи для системы ОДУ. Эта система приведена к виду удобному для численного решения. Рассчитаны необходимые дополнительные краевые условия для напряженности электрического поля. Численному и асимптотическому решению этой краевой задачи и физико-химическому анализу влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли предполагается посвятить следующие части работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-08-00128 А "Теоретическое и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в мембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды".

Библиографический список

1. Сокирко А.В., Харкаца Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока в кислых средах//Электрохимия, 1989г, т.ХХV, вып.2, с.232-239
2. 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.
3. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
4. 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
5. Коваленко А.В. Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах // Конденсированные среды и межфазные границы, Том 16, №3, с. 288-293
6. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sizat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. // Desalination. 342 (2014) pp. 85–106.
7. Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. /LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, Saarbrücken, 2011. 280 с.

References

1. Sokirko A.V., Harkaca Ju.I. K teorii jeffekta jekzal'tacii migracionnogo toka v kislyh sredah//Jelektrohimiya, 1989g, t.ХХV, vyp.2, s.232-239
2. 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.
3. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranah. M.:Nauka, 1996.392s.
4. 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-membranoj sisteme pri narushenii jelektronejtral'nosti v oblasti diffuzionnogo sloja. // Jelektrohimiya. 2002. T.38, №8. S.912-921.
5. Kovalenko A.V. Vlijanie dissociacii vody na razvitie jelektrokonvekcii v membrannyh sistemah // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, Tom 16, №3, s. 288-293
6. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sizat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. // Desalination. 342 (2014) pp. 85–106.
7. Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektrodifuzionnyh uravnenij. Chast' 1. /LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, Saarbrücken, 2011. 280 s.