01;03

Точное значение сопряженного тока ионов в электролите в диффузионно-миграционной модели Гуревича–Харкаца

© А.Е. Дубинов, И.Д. Дубинова

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: dubinov@ntc.vniief.ru

(Поступило в Редакцию 29 марта 2004 г.)

Получено точное решение задачи о величине тока ионного транспорта в электролите при наличии сопряженного потока растворителя в рамках одномерной диффузионно-миграционной модели Гуревича–Харкаца и проведено исследование границ существования решения.

В работе [1] была рассмотрена задача об ионном транспорте в электролите при наличии сопряженного потока растворителя. Задача решалась в рамках следующей одномерной диффузионно-миграционной модели:

$$\frac{dC_1}{dx} - C_1\frac{d\psi}{dx} - \frac{v}{D_1}C_1 = \frac{j}{\mathrm{Fa}D_1}, \tag{1}$$

$$\frac{dC_2}{dx} + C_2\frac{d\psi}{dx} - \frac{v}{D_2}C_2 = 0, \tag{2}$$

$$C_1 = C_2, \tag{3}$$

где C_1 и C_2 — концентрации анионов и катионов; x — координата; ψ — электрический потенциал; v — постоянная скорость потока растворителя; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов; j — плотность тока, связанная с протеканием электродной реакции; Fa — число Фарадея.

Решение задачи в предположении пропорциональной зависимости скорости потока растворителя и плотности тока $v = \alpha j$ в нормированном виде для $C = C_1 = C_2$ есть

$$\tilde{C}(\xi) = \left(1 + \frac{1}{2\beta}\right)\exp\left[\beta J(\xi - 1)\right] - \frac{1}{2\beta}, \tag{4}$$

где введены обозначения: $\tilde{C} = C/C_0$; $J = j/j_0$; $\beta = (\alpha j_0 L/2)\left(D_1^{-1} + D_2^{-1}\right)$; $j_0 = \mathrm{Fa}D_1C_0/L$; $\xi = x/L$; L — характерная длина в задаче, например толщина диффузионного слоя Нернста; C_0 — значение концентрации C при $\xi = 1$.

Если принять, что ток электрохимической реакции пропорционален концентрации ионов при $\xi = 0$, т.е. $J = k\tilde{C}(0)$, где $k > 0$, то можно прийти к следующему трансцендентному уравнению для определения J:

$$\frac{J}{k} = \frac{1}{2\beta}\left[(2\beta + 1)\exp(-\beta J) - 1\right]. \tag{5}$$

Это уравнение было получено в работе [1] и далее исследовалось только качественно. Однако оно имеет точное решение, которое записывается в следующем виде:

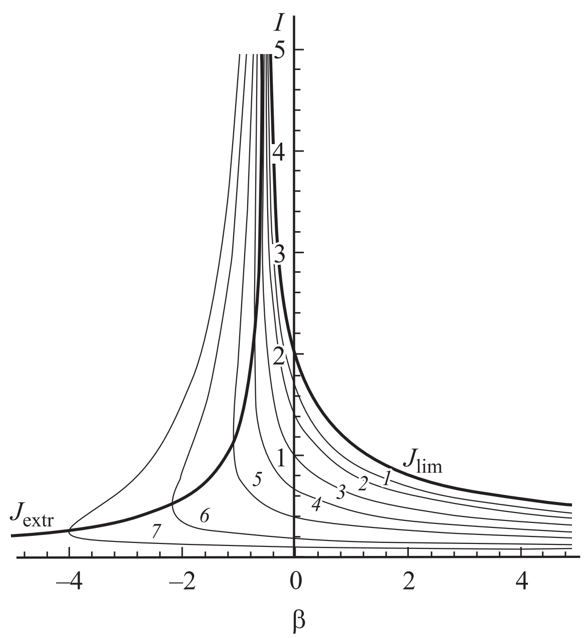
$$J = \frac{1}{\beta}\left\{W\left[\frac{k}{2}(2\beta + 1)\exp\frac{k}{2}\right] - \frac{k}{2}\right\}, \tag{6}$$

где $W(x)$ — так называемая W-функция Ламберта, являющаяся обратной к функции $y = x\exp x$.

Эта функция введена в аппарат математической физики сравнительно недавно [2]. Примеры решения различных задач математической физики с ее помощью представлены в [3–5].

В справедливости полученного решения можно легко убедиться подстановкой решения в уравнение (5).

В качестве примера приведем графики зависимости $J(\beta)$ для различных значений k (см. рисунок), для



Зависимость $J(\beta)$ при различных k: *1* — 10, *2* — 5, *3* — 2, *4* — 1, *5* — 1/2, *6* — 1/5, *7* — 1/10; жирные линии — графики $J_{\text{lim}}(\beta)$ и $J_{\text{extr}}(\beta)$.

получения которых без знания решения (6) необходимо применение значительных численных расчетов.

Проведем небольшое исследование решения (6). Легко видеть, что значение $\beta = -1/2$ является вертикальной асимптотной зависимости $J(\beta)$ при любых k. В отсутствие потока растворителя ($\beta = 0$) значение тока — ордината точки пересечения графиков с вертикальной осью — имеет вид

$$J(0) = 2\left\{1 - \left[1 + W\left(\frac{k}{2}\exp\frac{k}{2}\right)\right]^{-1}\right\}, \qquad (7)$$

оно равно единице при $k = 2$ и двум при $k \to \infty$. Предельный ток вычислим как предел

$$J_{\text{lim}} = \lim_{k\to\infty}\frac{1}{\beta}\left\{W\left[\frac{k}{2}(2\beta+1)\exp\left(\frac{k}{2}\right)\right] - \frac{k}{2}\right\} = \frac{1}{2}\ln(2\beta+1). \qquad (8)$$

Как указано в [1], при малых значениях k зависимость $J(\beta)$ двузначна. Анализ ее устойчивости дает, что на практике реализуема только нижняя ветвь графика, соответствующая меньшему значению тока. Поэтому представляет интерес найти уравнение кривой — геометрического места точек сопряжения нижней и верхней ветвей графиков при различных k (уравнение экстремали). Фактически экстремаль и линия предельного тока (8) определяют границы возможных режимов в модели [1]. Найти уравнение экстремали можно, вспомнив, что функция Ламберта $W(x)$ также имеет две ветви, точка сопряжения которых имеет координаты $(-1/e, -1)$. Тогда получаем уравнение экстремали в параметрическом виде по k

$$\begin{cases} \beta_{\text{extr}} = -\dfrac{1}{2}\left[1 + \dfrac{2}{k}\exp\left(-\dfrac{k}{2} - 1\right)\right], \\ J_{\text{extr}} = \dfrac{k(k+2)}{k + 2\exp\left(-\frac{k}{2} - 1\right)}. \end{cases} \qquad (9)$$

Выражая k из первого соотношения (9) и подставляя во второе, можно получить зависимость $J_{\text{extr}}(\beta_{\text{extr}})$ в явном виде

$$J_{\text{extr}} = -\frac{1}{\beta_{\text{extr}}}\left[1 + W\left(-\frac{\exp(-1)}{2\beta_{\text{extr}} + 1}\right)\right]. \qquad (10)$$

Графики предельного тока и экстремали также показаны на рисунке.

Таким образом, в работе получено точное решение задачи о токе ионного транспорта в электролите при наличии сопряженного потока растворителя в рамках одномерной диффузионно-миграционной модели Гуревича–Харкаца [1] и проведено исследование границ существования решения.

Список литературы

[1] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* // ДАН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 890–893.

[2] *Corless R.M., Gonnet G.H., Hare D.E.J.* et al. // Adv. Comput. Math. 1996. Vol. 5. P. 329–359.

[3] *Valluri S.R., Jeffrey D.J., Corless R.M.* // Canadian. J. Phys. 2000. Vol. 78. P. 823–831.

[4] *Булыгин В.С.* // Электричество. 2002. № 7. С. 68–71.

[5] *Дубинов А.Е., Дубинова И.Д., Сайков С.К.* // ДАН. 2004. Т. 394. № 6.