

А.В.Шобухов¹

НОВАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Введение

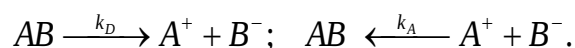
Математическое моделирование в электрокинетике привлекает внимание исследователей в последние двадцать лет ввиду активного развития миллимикронных производственных процессов. Интересные приложения электрокинетики в этой сфере связаны с управлением потоками ионов [1]-[2]. Эти приложения включают в себя микронасосы и миксеры для электролитов, источники тока, устройства опреснения воды, сепараторы белков. Математическое моделирование является важным инструментом разработки таких устройств [3]-[4].

Система уравнений Пуассона-Нернста-Планка задаёт основу для моделирования движения ионов в приближении сплошной среды и может хорошо дополнять систему уравнений Навье-Стокса для вязкой несжимаемой жидкости [5]-[6]. Однако в эту модель необходимо также включать адекватное описание диссоциации молекул и ассоциации ионов, как это делается в разных ситуациях, например, в [7]-[11].

Характерное время конвекции, диффузии или миграции намного больше, чем характерное время диссоциации и ассоциации [12]. Электролит достигает состояния химического равновесия в растворителе очень скоро, но и эти быстрые процессы происходят не мгновенно. В данной работе мы не рассматриваем конвекцию, диффузию и миграцию, а предлагаем динамическую модель диссоциации и ассоциации для симметричного бинарного электролита [12]. Модель построена на основании закона действующих масс, причём получено её точное аналитическое решение.

Математическое описание диссоциации и ассоциации

Рассмотрим симметричный бинарный электролит, состоящий из молекул АВ и обратимо распадающийся в растворителе на ионы A^+ и B^- :



¹РФ, 119992 Москва, Ленинские Горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, ф-т ВМК;
e-mail: shobukhov@cs.msu.ru

Здесь k_D (с^{-1}) и k_A ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) – это константы скоростей диссоциации молекул и ассоциации ионов. Пусть исходно в растворителе есть только молекулы электролита АВ, а катионов A^+ и анионов B^- нет. Обозначим как $C = \text{const}$ начальную концентрацию молекул электролита ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$). Неизвестными переменными, зависящими от времени t , в модели будут:

$C_0 = C_0(t)$ – текущая концентрация молекул АВ;

$C_1 = C_1(t)$ – текущая концентрация катионов A^+ ;

$C_2 = C_2(t)$ – текущая концентрация анионов B^- .

Тогда закон действующих масс [14] даёт следующую начальную задачу:

$$\left. \begin{aligned} dC_0/dt &= -k_D \cdot C_0 + k_A \cdot C_1 \cdot C_2; & C_0(0) &= C; \\ dC_1/dt &= k_D \cdot C_0 - k_A \cdot C_1 \cdot C_2; & C_1(0) &= 0; \\ dC_2/dt &= k_D \cdot C_0 - k_A \cdot C_1 \cdot C_2; & C_2(0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Правые части 2-го и 3-го уравнений (1) совпадают, а правая часть 1-го уравнения отличается от них только знаком. Это – естественное следствие свойств описываемого процесса: диссоциации одной молекулы АВ соответствует образование одного иона A^+ и одного иона B^- ; и наоборот, ассоциации одного иона A^+ с одним ионом B^- соответствует возникновение одной молекулы АВ.

Введём новые переменные: $U(t) = C_0(t) + C_1(t)$ и $V(t) = C_0(t) + C_2(t)$.

Тогда из (1) следует:

$$\left. \begin{aligned} dU/dt &= 0; & U(0) &= C; \\ dV/dt &= 0; & V(0) &= C; \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} U(t) &= C; \\ V(t) &= C; \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} C_1(t) &= C - C_0(t); \\ C_2(t) &= C - C_0(t). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Подставим $C_1(t)$ и $C_2(t)$ из (2) в уравнение для $C_0(t)$ из (1); поделим его на k_D , обозначим: $Q = k_A / k_D$ и введём новое время $\tau = k_D \cdot t$. Мы получим:

$$dC_0/d\tau = -C_0 + Q \cdot (C - C_0)^2, \quad (3)$$

$$C_0(0) = C. \quad (4)$$

Введём новую переменную: $W(\tau) = C - C_0(\tau)$; тогда (3)-(4) примет вид:

$$dW/d\tau = C - W - Q \cdot W^2, \quad (5)$$

$$W(0) = 0. \quad (6)$$

Это – начальная задача для уравнения Риккати. Чтобы решить её, прежде всего мы находим частные стационарные решения уравнения (5) без учёта условия (6):

$$Q \cdot W^2 + W - C = 0 \Rightarrow W_{+,-} = \frac{1}{2Q} (\pm \sqrt{1 + 4CQ} - 1) \quad (7)$$

Затем мы делаем в (5)-(6) замену: $Z(\tau) = W(\tau) - W_*$, где $W_* = W_+$ или $W_* = W_-$. Получаем начальную задачу для уравнения Бернулли относительно $Z(\tau)$:

$$dZ/d\tau + (1 + 2Q \cdot W_*) \cdot Z = -Q \cdot Z^2; \quad Z(0) = -W_*.$$

Поделив это уравнение на Z^2 и сделав замену $Y(\tau) = Z^{-1}(\tau)$, приходим к начальной задаче для линейного уравнения:

$$dY/d\tau - (1 + 2QW_*) \cdot Y = Q; \quad Y(0) = -1/W_*.$$

Её решение имеет вид:

$$Y(\tau) = \left(\frac{Q}{1 + 2QW_*} - \frac{1}{W_*} \right) \cdot \exp((1 + 2QW_*)\tau) - \frac{Q}{1 + 2QW_*}. \quad (8)$$

Сделав все необходимые обратные замены, найдём общее решение (3)-(4):

$$C_0(\tau) = C - W(\tau) = C - (W_* + Z(\tau)) = C - W_* - \frac{1}{Y(\tau)}. \quad (9)$$

Сравним (9) и стационарные решения уравнения (3). Введём обозначения:

$$\alpha = \sqrt{1 + 4QC} \Rightarrow W_* = W_{+,-} = \frac{1}{2Q}(-1 \pm \alpha) \Rightarrow 1 + 2QW_* = \pm \alpha. \quad (10)$$

Тогда общее решение (3)-(4) приобретает вид:

$$C_0(\tau) = C + \frac{1}{2Q}(1 \mp \alpha) - \frac{1}{Q} \left[\left(\frac{1}{\pm \alpha} + \frac{2}{1 \mp \alpha} \right) \cdot \exp(\pm \alpha \tau) - \frac{1}{\pm \alpha} \right]^{-1}, \quad (11)$$

а стационарные решения (3) можно записать в виде:

$$C_0^1 = C + \frac{1}{2Q}(1 - \alpha); \quad C_0^2 = C + \frac{1}{2Q}(1 + \alpha). \quad (12)$$

При этом независимо от выбора "+" или "-" в (10), решение (11) при $\tau \rightarrow \infty$ будет стремиться только к C_0^1 из (12).

Легко проверить: как C_0^1 , так и C_0^2 – положительны и могли бы быть предельными значениями концентрации. Однако $C_0^2 > C$, т.е., конечное значение концентрации молекул электролита оказалось бы больше её начального значения. С физической точки зрения это сомнительно, т.к. начальные концентрации ионов равны нулю; а в модели нет других источников молекул.

С математической точки зрения любая траектория (3)-(4), которая начинается в точке $C_0(0) = C$ между C_0^1 и C_0^2 , будет стремиться только к C_0^1 , т.к. это решение устойчиво, а как решение C_0^2 – неустойчиво. Такая

устойчивость стационарного решения следует из знака $dC_0/d\tau$ в окрестности этого решения. Как видно из правой части уравнения (3), слева от $C_0 = C_0^1$ производная $dC_0/d\tau$ положительна, а справа она отрицательна; в то же время слева от $C_0 = C_0^2$ эта производная отрицательна, а справа она положительна. Таким образом, траектория $C_0(t)$, начинающаяся между C_0^1 и C_0^2 , монотонно убывает вплоть до достижения C_0^1 . Следует отметить, что иных начальных точек в модели (1) не может быть: как только задано начальное значение $C_0(0) = C$, так по нему определяются стационары C_0^1 и C_0^2 ; причём начальная точка будет всегда лежать между ними. Это следует из (12), поскольку значение α по определению больше единицы.

Итак, при $\tau \rightarrow \infty$ концентрация $C_0(\tau)$ недиссоциированных молекул симметричного бинарного электролита и концентрации $C_1(\tau)$ и $C_2(\tau)$ катионов и анионов стремятся к следующим значениям:

$$C_0^* = C + \frac{1}{2Q}(1 - \sqrt{1 + 4CQ}); \quad C_1^* = C_2^* = C - C_0^* = \frac{1}{2Q}(\sqrt{1 + 4CQ} - 1). \quad (13)$$

Заключение

Предложенная в данной работе математическая модель электролитической диссоциации для симметричного бинарного электролита представляет собой динамическую систему из трёх о.д.у. Этим она принципиально отличается от существующих моделей, также основанных на законе действующих масс. Получено её точное аналитическое решение.

Константа диссоциации K измеряется в опытах наиболее часто. Она равна отношению произведения концентраций катионов и анионов к концентрации недиссоциированных молекул. При сравнении модели, изучаемой в настоящей работе, с результатами, полученными экспериментально, это отношение $K = (C - C_0^*)^2 / C_0^*$ можно найти из (13).

Не вполне обычным свойством этой модели является зависимость её стационарных решений не только от параметров правых частей уравнений, но и от начальных значений искомых функций.

Необходимо отметить, что в модели не учтено взаимодействие ионов друг с другом. Однако изучаемая здесь задача представляет собой лишь относительно самостоятельную часть большей модели, которая включает в себя систему Пуассона-Нернста-Планка и тем самым учитывает диффузию, миграцию и взаимодействие ионов друг с другом.

Литература

1. *Santiago J.G., Bazant M.Z. et al.*, Electrochemical methods for Water Purification, Ion Separations and Energy Conversion // *Chemical Review*, 2022, v.122, p.13547-13635
2. *Ronen R., Gat A.D., Bazant M.Z., Suss M.E.* Single-flow multiphase flow batteries: Theory // *Electrochimica Acta*, 2021, v.389, p.138554(10)
3. *Ivorra B., Ferrandez M.R., Crespo M., Redondo J.L., Ortigosa P.M., Santiago J.G., Ramos A.M.* Modelling and optimization applied to the design of fast hydrodynamic focusing microfluidic mixer for protein fonding // *Journal of Mathematics in Industry*, 2018, v.8, n.4, p.1-17
4. *Demekhin E., Ganchenko N.* Models of Thermogravitational Convection and Thermoelectrokinetic Instability Under Joule Heating in Electrolyte Between Electric Membranes // *Microgravity Science and Technology*, 2020, v.32, p.119-127
5. *Kumar P., Rubinstein S.M., Rubinstein I., Zaltzman B.* Mechanisms of hydrodynamic instability in concentration polarization // *Physical Review Research*, 2020, v.2, p.033365(12)
6. *Ganchenko G.S., Frants E.A., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Instabilities, bifurcations and transition to chaos in electrophoresis of charge-selective microparticle // *Physics of Fluids*, 2020, v.32, p.054103(16)
7. *Leaist D.G., Lyons P.A.* Multicomponent Diffusion of Electrolytes with Incomplete Dissociation. Diffusion in a Buffer Solution // *Journal of Physical Chemistry*, 1981, v.85, n.12, p.1756-1762
8. *Lin C., White R.E., Ploehn H.J.* Modeling the Effects of Ion Association on Direct-Current Polarization of Solid Polymer Electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, v.147, n.3, p.936-944
9. *Vasilkov S.A., Poluektova K.D., Stishkov Y.K.* Experimental and numerical study of an electrohydrodynamic pump operating due to the field-enhanced dissociation near a dielectric barrier // *Physics of Fluids*, 2020, v.32, p.107102(9).
10. *Shobukhov A.V., Savenkova N.P., Kuzmin R.N., Maximov D.S.* Mathematical Model of Electrodifussion, Dissociation and Recombination in the Diffusive Layer // *Mathematical Modelling and Analysis*, 2014, v.19, n.4, p.443-449
11. *Shobukhov A., Koibuchi H.* Dissociation and recombination in the electrolyte flow model // *J. of Physics: Conf. Ser.*, 2021, v.2090, p.012076(7)
12. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. -М.: Химия, КолосС, 2006. -672 с.