УДК 517.91

ПОЛНАЯ ДЕКОМПОЗИЦИЯ НЕОДНОМЕРНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ НЕРНСТА–ПЛАНКА–ПУАССОНА ДЛЯ БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Лаврентьев А. В.[1]***, Уртенов К. М.***[2]***, Хромых А. А.***[3]***, Чубырь Н. О.***[4]

COMPLETE DECOMPOSITION OF NON-SINGULAR-DIMENSIONAL EQUATION SYSTEMS OF NERNST–PLANK–PUASSON FOR A BINARY ELECTROLYTE

Lavrentjev A. V., Urtenov K. M., Khromyh A. A., Chubyr N. O.

The work offers generalization of the decomposition method for the non-singular-dimensional case. New equations for electric currency density are derived from the initial equations system of Nernst–Plank–Puasson. The examples of model problems obtained from decomposition equations are given.

Keywords: decomposition, electric current density, electrodialysis, equations systems of Nernst–Plank–Puasson.

Введение

При математическом моделировании различных задач мембранной электрохимии, нанотехнологий возникает необходимость решения краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона.

Структура этих уравнений неудобна для применения численных методов. Кроме того, при естественной нормировке, возникает малый параметр при операторе Лапласа в уравнении Пуассона. В связи с этим актуальной является проблема преобразования системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона к более удобному виду.

Для одномерного случая в работах [1, 2] был предложен метод декомпозиции, использование которого привело фактически к созданию теории переноса произвольного электролита [3–6].

В данной работе предлагается обобщение метода декомпозиции на неодномерный случай. Полученные декомпозиционные уравнения содержат неизвестную вектор-функцию плотности тока.

В работе предлагается вывод нового уравнения для плотности тока из исходной системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона, которое обеспечивает замыкание системы декомпозиционных уравнений, гарантируя тем самым полную декомпозицию.

Эта система уравнений удобна при постановке различных модельных задач, для численного и асимптотического решений, что показано на примере вывода и решения двух модельных задач.

1. Декомпозиция неодномерной системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона

Исходная система уравнений Нернста-Планка и Пуассона в отсутствии химических реакций для бинарного электролита имеет вид [7]

$$\mathbf{j}_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \operatorname{grad} \varphi - D_i \operatorname{grad} C_i + C_i \mathbf{V}, \quad (1.1)$$

[1]Лаврентьев Александр Владимирович, кандидат хим. наук, доцент кафедры физики Кубанского государственного технологического университета; e-mail: avlavrentiev@yandex.ru.

[2]Уртенов Кирилл Махаметович, аспирант кафедры физики Кубанского государственного технологического университета, e-mail: urtenov@km.ru.

[3]Хромых Анна Алексеевна, старший преподаватель кафедры прикладной математики Кубанского государственного технологического университета; e-mail: AnnXA@mail.ru.

[4]Чубырь Наталья Олеговна, старший преподаватель кафедры прикладной математики Кубанского государственного технологического университета; e-mail: chubyr-natalja@rambler.ru.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_i, \quad i = 1, 2, \tag{1.2}$$

$$\varepsilon_0 \Delta\varphi = -F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right), \tag{1.3}$$

где C_i и $\mathbf{j}_i$ — концентрация и поток ионов, D_i и z_i — коэффициенты диффузии и зарядовые числа ионов i-го вида, φ — электрический потенциал, F — число Фарадея, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\mathbf{V}$ — вектор скорости течения раствора электролита, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Обозначим через $\mathbf{I}$ плотность тока, обусловленного потоком ионов, а через $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, тогда

$$\mathbf{I} = F\left(z_1\mathbf{j}_1 + z_2\mathbf{j}_2\right), \tag{1.4}$$

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\varphi,$$

а уравнения (1.1) и (1.3) примут вид

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \operatorname{grad} C_i + C_i \mathbf{V}, \tag{1.5}$$

$$i = 1, 2,$$

$$\varepsilon_0 \operatorname{div}\mathbf{E} = F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right). \tag{1.6}$$

Покажем, что вместо исходной системы уравнений (1.2), (1.5), (1.6) для определения неизвестных C_1, C_2, $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$, $\mathbf{E}$ можно получить два уравнения для двух неизвестных функций, после решения которых, остальные неизвестные могут быть найдены по формулам или по отдельным независимым уравнениям, то есть, что можно произвести расщепление (декомпозицию) исходной системы уравнений.

Обозначим $C_1 + C_2 = S_0$,

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = S_1 = \frac{\varepsilon_0}{F} \operatorname{div}\mathbf{E}.$$

Отсюда следует

$$C_1 = -\frac{z_2}{z_1 - z_2} S_0 + \frac{\varepsilon_0}{F(z_1 - z_2)} \operatorname{div}\mathbf{E}, \tag{1.7}$$

$$C_2 = \frac{z_1}{z_1 - z_2} S_0 - \frac{\varepsilon_0}{F(z_1 - z_2)} \operatorname{div}\mathbf{E}. \tag{1.8}$$

С учетом (1.7), (1.8) путем непосредственных вычислений проверяем справедливость формул

$$D_1 C_1 + D_2 C_2 = -d_1 S_0 + \frac{\varepsilon_0}{F} d_2 \operatorname{div}\mathbf{E}, \tag{1.9}$$

$$D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2 = -d_2 z_1 z_2 S_0 + \frac{\varepsilon_0}{F} d_3 \operatorname{div}\mathbf{E}, \tag{1.10}$$

$$D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2 = -d_3 z_1 z_2 S_0 + \frac{\varepsilon_0}{F} d_4 \operatorname{div}\mathbf{E}, \tag{1.11}$$

где

$$d_1 = \frac{D_1 z_2 - D_2 z_1}{z_1 - z_2}, \quad d_2 = \frac{D_1 - D_2}{z_1 - z_2},$$

$$d_3 = \frac{D_1 z_1 - D_2 z_2}{z_1 - z_2}, \quad d_4 = \frac{D_1 z_1^2 - D_2 z_2^2}{z_1 - z_2}.$$

Сложим уравнения (1.2) ($i = 1$ и $i = 2$)

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2). \tag{1.12}$$

Умножим каждое из уравнений (1.2) на соответствующие зарядовые числа z_i и сложим. В результате, с учетом (1.6) и формулы (1.4) получим

$$\varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div}\mathbf{E} = -\operatorname{div}\mathbf{I}. \tag{1.13}$$

Пусть $\mathbf{\Phi} = \varepsilon_0 \dfrac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{I}$ — общий ток, состоящий из тока смещения $\varepsilon_0 \dfrac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ и тока $\mathbf{I}$, обусловленного потоком ионов. Тогда из (1.13) следует $\operatorname{div}\mathbf{\Phi} = 0$ и уравнение (1.13) заменим системой из двух уравнений

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\mathbf{I} + \mathbf{\Phi},$$

$$\operatorname{div}\mathbf{\Phi} = 0. \tag{1.14}$$

Первое из этих уравнений можно записать в виде

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -F\left(z_1\mathbf{j}_1 + z_2\mathbf{j}_2\right) + \mathbf{\Phi}. \tag{1.15}$$

Подставим выражения $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ в уравнения (1.12) и (1.15)

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = -\frac{F}{RT} \operatorname{div}\left(\left(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2\right)\mathbf{E}\right) + \Delta\left(D_1 C_1 + D_2 C_2\right) - \operatorname{div}(S_0 \mathbf{V}), \tag{1.16}$$

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{F^2}{RT}\left(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2\right)\mathbf{E} + F \operatorname{grad}\left(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2\right) - \varepsilon_0\left(\mathbf{V} \operatorname{div}\mathbf{E}\right) + \mathbf{\Phi}. \tag{1.17}$$

Воспользуемся теперь формулами (1.9)–(1.11) и исключим C_1, C_2 из уравнений (1.16)–(1.17):

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{Fd_2z_1z_2}{RT}\operatorname{div}(S_0\mathbf{E}) - \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}\operatorname{div}(\mathbf{E}div\mathbf{E}) - d_1\Delta S_0 + \frac{\varepsilon_0 d_2}{F}\Delta(\operatorname{div}\mathbf{E}) - \operatorname{div}(S_0\mathbf{V}), \quad (1.18)$$

$$\varepsilon_0\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{F^2d_3z_1z_2}{RT}S_0\mathbf{E} - \frac{F\varepsilon_0 d_4}{RT}\mathbf{E}\operatorname{div}\mathbf{E} - Fd_2z_1z_2\operatorname{grad}S_0 + \varepsilon_0 d_3d_4\Delta\mathbf{E} - \varepsilon_0(\mathbf{V}\operatorname{div}\mathbf{E}) + \mathbf{\Phi}. \quad (1.19)$$

Так как

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}\operatorname{div}\mathbf{E}) = (\operatorname{div}\mathbf{E})^2 + (\Delta\mathbf{E},\mathbf{E}),$$

$$(\Delta\mathbf{E},\mathbf{E}) = \frac{1}{2}\Delta\|\mathbf{E}\|^2 - ||\operatorname{grad}E_1||^2 - \|\operatorname{grad}E_2\|^2,$$

то уравнение (1.18) преобразуется к виду

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{Fd_2z_1z_2}{RT}\operatorname{div}(S_0\mathbf{E}) - \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}(\operatorname{div}\mathbf{E})^2 - \frac{\varepsilon_0 d_3}{2RT}\Delta\|\mathbf{E}\|^2 + \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}\|\operatorname{grad}E_1\|^2 + \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}\|\operatorname{grad}E_1\|^2 - d_1\Delta S_0 + \frac{\varepsilon_0 d_2}{F}\Delta(\operatorname{div}\mathbf{E}) - \operatorname{div}(S_0\mathbf{V}). \quad (1.20)$$

Введем в рассмотрение функцию

$$\tilde{S} = S_0 + \frac{\varepsilon_0 d_3}{2d_1RT}\|\mathbf{E}\|^2. \quad (1.21)$$

Тогда из (1.19), (1.20) получим систему уравнений относительно $\mathbf{E}$ и $\tilde{S}$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \frac{Fd_2z_1z_2}{RT}\operatorname{div}\left(\tilde{S}\mathbf{E}\right) - \frac{\varepsilon_0 Fd_3}{2d_1R^2T^2}\operatorname{div}(\|\mathbf{E}\|^2\mathbf{E}) - \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}(\operatorname{div}\mathbf{E})^2 + \frac{\varepsilon_0 d_3}{RT}\|\operatorname{grad}E_1\|^2 + \frac{\varepsilon_0 d_2}{F}\Delta(\operatorname{div}\mathbf{E}) - \operatorname{div}(\tilde{S}\mathbf{V}) + \frac{\varepsilon_0 d_3}{2d_1RT}\operatorname{div}(\|\mathbf{E}\|^2\mathbf{V}) - d_1\Delta\tilde{S} + \frac{\varepsilon_0 d_3}{2d_1RT}\frac{\partial}{\partial t}\|\mathbf{E}\|^2, \quad (1.22)$$

$$\varepsilon_0\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{F^2d_3z_1z_2}{RT}\tilde{S}\mathbf{E} - \frac{F^2\varepsilon_0 d_3^2z_1z_2}{2d_1R^2T^2}\mathbf{E}\|\mathbf{E}\|^2 - \frac{F\varepsilon_0 d_4}{RT}\mathbf{E}\operatorname{div}\mathbf{E} - Fd_2z_1z_2\operatorname{grad}\tilde{S} + \frac{\varepsilon_0 Fd_2d_3z_1z_2}{2d_1RT}\operatorname{grad}\|\mathbf{E}\|^2 + \varepsilon_0 d_3d_4\Delta\mathbf{E} - \varepsilon_0(\mathbf{V}\operatorname{div}\mathbf{E}) + \mathbf{\Phi}. \quad (1.23)$$

В систему уравнений (1.22), (1.23) наряду с неизвестными функциями $\mathbf{E}$ и $\tilde{S}$ входит и неизвестная общая плотность тока $\mathbf{\Phi}$. В [8] были получены и исследованы системы уравнений, подобные (1.22), (1.23), в предположении о различных частных случаях функции $\mathbf{\Phi}$.

Для решения задачи в общем виде система уравнений (1.18), (1.19) должна быть дополнена уравнениями относительно вектор-функции $\mathbf{\Phi}$. Одним из этих уравнений служит (1.14). Этого уравнения недостаточно для однозначного определения $\mathbf{\Phi}$. Для однозначного определения $\mathbf{\Phi}$, действуя по аналогии с теоремой о решении обратной задачи векторного анализа, найдем $\operatorname{rot}\mathbf{\Phi}$.

2. Вывод уравнения для общей плотности тока

Из определения $\mathbf{\Phi}$ следует, что

$$\operatorname{rot}\mathbf{\Phi} = \varepsilon_0\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathbf{E} + \operatorname{rot}\mathbf{I},$$

так как $\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\varphi$, то $\operatorname{rot}\mathbf{E} = 0$, и следовательно,

$$\operatorname{rot}\mathbf{\Phi} = \operatorname{rot}\mathbf{I}.$$

Таким образом, достаточно получить выражение для $\operatorname{rot}\mathbf{I}$. Для удобства рассуждений рассмотрим отдельно трехмерный и двухмерный случаи вектора $\mathbf{I}$.

В трёхмерном случае применим к уравнению (1.4) операцию rot, тогда

$$\operatorname{rot}\mathbf{I} = Fz_1\operatorname{rot}\mathbf{j}_1 + Fz_2\operatorname{rot}\mathbf{j}_2.$$

Используя (1.5) запишем

$$\operatorname{rot}\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT}z_iD_i\operatorname{rot}(C_i\mathbf{E}) + \operatorname{rot}(C_i\mathbf{V}),$$

$$i = 1, 2.$$

Следовательно,

$$\operatorname{rot}\mathbf{I} = \frac{F^2}{RT}\operatorname{rot}\left(\left(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2\right)\mathbf{E}\right) + \\ + F\operatorname{rot}\left(\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right)\mathbf{V}\right).$$

Так как $\operatorname{rot}(u\mathbf{a}) = \operatorname{grad} u \times \mathbf{a} + u\operatorname{rot}\mathbf{a}$, то

$$\operatorname{rot}\mathbf{I} = \frac{F^2}{RT}\operatorname{grad}(D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2)\mathbf{E} + \\ + F\operatorname{grad}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\mathbf{V} + \\ + F(z_1 C_1 + z_2 C_2)\operatorname{rot}\mathbf{V}.$$

Исключим, как и выше, C_1 и C_2 с учетом формул (1.6) и (1.11)

$$\operatorname{rot}\mathbf{I} = \\ \left(\frac{F}{RT}\operatorname{grad}(-F d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon_0 d_4 \operatorname{div}\mathbf{E})\right)\mathbf{E} + \\ + \varepsilon_0 \Delta\mathbf{E} \times \mathbf{V} + \varepsilon_0 \operatorname{div}\mathbf{E} \times \operatorname{rot}\mathbf{V}.$$

Заменим S_0, используя формулу (1.21), тогда

$$\operatorname{rot}\mathbf{I} = \frac{F}{RT}\operatorname{grad} \times \\ \times \left(- F d_3 z_1 z_2 \tilde{S} + \frac{\varepsilon_0 F d_3^2 z_1 z_2}{2 d_1 RT}\|\mathbf{E}\|^2 + \right. \\ \left. + \varepsilon_0 d_4 \operatorname{div}\mathbf{E}\right) \times \\ \times \mathbf{E} + \varepsilon_0 \Delta\mathbf{E} \times \mathbf{V} + \varepsilon_0 \operatorname{div}\mathbf{E} \times \operatorname{rot}\mathbf{V}.$$

В двумерном случае приведем аналогичные преобразования, используя в качестве $\operatorname{rot}\mathbf{I}$ функцию

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y}.$$

Из уравнения (1.4), получим

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = F z_1 \left(\frac{\partial j_{12}}{\partial x} - \frac{\partial j_{11}}{\partial y}\right) + \\ + F z_2 \left(\frac{\partial j_{22}}{\partial x} - \frac{\partial j_{21}}{\partial y}\right). \quad (2.1)$$

Воспользуемся (1.5), тогда

$$\frac{\partial j_{12}}{\partial x} - \frac{\partial j_{11}}{\partial y} = \frac{F}{RT} z_1 D_1 \left(\operatorname{grad} C_1, \mathbf{E}\right)_1 + \\ + \left(\operatorname{grad} C_1, \mathbf{V}\right)_1 + C_1 \left(\frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial y}\right), \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial j_{22}}{\partial x} - \frac{\partial j_{21}}{\partial y} = \frac{F}{RT} z_2 D_2 \left(\operatorname{grad} C_2, \mathbf{E}\right)_1 + \\ + \left(\operatorname{grad} C_2, \mathbf{V}\right)_1 + C_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial y}\right), \quad (2.3)$$

где для удобства записи использовано обозначение

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b})_1 = a_1 b_2 - a_2 b_1.$$

Подставляя (2.2), (2.3) в (2.1), находим

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = \\ = \frac{F^2}{RT}\left(\operatorname{grad}\left(D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2\right), \mathbf{E}\right)_1 + \\ + F\left(\operatorname{grad}(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V}\right)_1 + \\ + F(z_1 C_1 + z_2 C_2)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial y}\right). \quad (2.4)$$

Исключим теперь C_1, C_2 из (2.4), используя (1.6), (1.10)

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = \\ = \frac{F}{RT}\left(\operatorname{grad}\left(-F d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon_0 d_4 \operatorname{div}\mathbf{E}\right), \mathbf{E}\right)_1 + \\ + \varepsilon_0 (\Delta\mathbf{E}, \mathbf{V})_1 + \varepsilon_0 \operatorname{div}\mathbf{E}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial y}\right). \quad (2.5)$$

С учетом формулы (1.21) уравнение (2.5) преобразуется к виду

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = \frac{F}{RT}\left(\operatorname{grad}\left(- F d_3 z_1 z_2 \tilde{S} + \right.\right. \\ \left.\left. + \frac{\varepsilon_0 F d_3^2 z_1 z_2}{2 d_1 RT}\|\mathbf{E}\|^2 - \varepsilon_0 d_4 \operatorname{div}\mathbf{E}\right), \mathbf{E}\right)_1 + \\ + \varepsilon_0 (\Delta\mathbf{E}, \mathbf{V})_1 + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial y}\right)\operatorname{div}\mathbf{E}.$$

3. Модельные задачи

Для физико-химического анализа процесса переноса бинарного электролита важны модельные задачи, выявляющие различные факторы, действующие на изучаемый процесс. Декомпозиционные уравнения (1.22), (1.23) совместно с уравнением для общей плотности тока удобны для формирования таких модельных задач.

3.1. Модельная задача с условием электронейтральности

Вместо уравнения Пуассона (1.3) воспользуемся условием электронейтральности

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0,$$

что формально эквивалентно $\varepsilon_0 = 0$.

Система декомпозиционных уравнений в этом случае значительно упростится.

В трехмерной постановке с учетом условия электронейтральности система декомпозиционных уравнений примет вид

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \frac{F d_2 z_1 z_2}{RT} \operatorname{div}\left(\tilde{S}\mathbf{E}\right) - \\ - \operatorname{div}(\tilde{S}\mathbf{V}) - d_1 \Delta \tilde{S}, \quad (3.1)$$

$$\frac{F^2 d_3 z_1 z_2}{RT} \tilde{S}\mathbf{E} - F d_2 z_1 z_2 \operatorname{grad} \tilde{S} + \mathbf{\Phi} = 0, \quad (3.2)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{\Phi} = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{\Phi} = -\frac{F^2 d_3 z_{1'} z_2}{RT} \operatorname{grad} \tilde{S} \times \mathbf{E}.$$

Здесь

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{I},$$

$$\tilde{S} = S_0 = \frac{z_2 - z_1}{z_2} C_1 = \frac{z_1 - z_2}{z_1} C_2.$$

Отметим, что S_0 можно выразить и через эквивалентную концентрацию [7].

Подставляя $S_0\mathbf{E}$ из уравнения (3.2) в (3.1), получаем для S_0 уравнение конвективной диффузии

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \operatorname{div}(S_0 \mathbf{V}) + D \Delta S_0, \quad (3.3)$$

$$D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2},$$

$$\mathbf{E} = \frac{d_2 RT}{F d_3 S_0} \operatorname{grad} S_0 + \frac{RT}{S_0 F^2 d_3 z_1 z_2} \mathbf{I}, \quad (3.4)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{I} = 0, \quad (3.5)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{I} = -\frac{F^2 d_3 z_{1'} z_2}{RT} \operatorname{grad} S_0 \times \mathbf{E}. \quad (3.6)$$

В двухмерном случае имеем уравнения, аналогичные уравнениям (3.3)–(3.5). Однако вместо (3.6) будем иметь уравнение

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = -\frac{F^2 d_3 z_{1'} z_2}{RT} \left(\operatorname{grad} S_0, \mathbf{E}\right)_1. \quad (3.7)$$

Кроме того, из (3.5) следует существование такой функции η, что

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = I_2, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y} = -I_1. \quad (3.8)$$

Тогда уравнение (3.5) выполняется автоматически, а из (3.7) получаем

$$\Delta \eta = -\frac{F^2 d_3 z_{1'} z_2}{RT} \left(\operatorname{grad} S_0, \mathbf{E}\right)_1. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) можно решать, например, методом установления.

Таким образом, метод декомпозиции сводит решение исходной системы уравнений Нернста–Планка с условием электронейтральности к решению обычного уравнения конвективной диффузии и уравнения (3.8).

Предложенные выше декомпозиционные уравнения (3.3), (3.4), (3.8), (3.9) были использованы совместно с системой уравнений Навье–Стокса и уравнением теплопроводности при численном анализе решения гравитационной конвекции в электромембранных системах [9] и позволили найти основные закономерности переноса бинарного электролита с учетом гравитационной конвекции, возникающей вследствие джоулевского разогрева электролита и изменения концентрационного поля.

3.2. Простейшая модельная задача с учетом пространственного заряда в неодномерном случае

В одномерном случае простейшей задачей, позволяющей рассматривать сверхпредельные режимы переноса, является модельная задача с кубическим уравнением [5, 6].

Аналогом этой задачи в трехмерном стационарном случае является задача

$$\frac{F d_2 z_1 z_2}{RT} \operatorname{div}\left(\tilde{S}\mathbf{E}\right) - \\ - \operatorname{div}(\tilde{S}\mathbf{V}) - d_1 \Delta \tilde{S} = 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{F^2 d_3 z_1 z_2}{RT} \tilde{S}\mathbf{E} - \frac{F^2 \varepsilon_0 d_3^2 z_1 z_2}{2 d_1 R^2 T^2} \mathbf{E} \left\|\mathbf{E}\right\|^2 - \\ - F d_2 z_1 z_2 \operatorname{grad} \tilde{S} + \mathbf{\Phi} = 0, \quad (3.11)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{\Phi} = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{\Phi} = -\frac{F^2 d_3 z_1 z_2}{RT} \operatorname{grad} \times \\ \times \left(\tilde{S} - \frac{\varepsilon_0 d_3}{F 2 d_1 RT} \left\|\mathbf{E}\right\|^2\right) \times \mathbf{E}, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{I}.$$

Уравнение (3.11) является аналогом кубического уравнения (4.21) из [5]. В двумерном случае (3.12) заменяется на уравнение

$$\frac{\partial I_2}{\partial x} - \frac{\partial I_1}{\partial y} = -\frac{F^2 d_3 z_1 z_2}{RT} \times \\ \times \left(\operatorname{grad} \left(\tilde{S} - \frac{\varepsilon_0 d_3}{2 d_1 F R T} \|\mathbf{E}\|^2 \right), \mathbf{E} \right)_1$$

или относительно функции η на уравнение

$$\Delta \eta = -\frac{F^2 d_3 z_1 z_2}{RT} \times \\ \times \left(\operatorname{grad} \left(\tilde{S} - \frac{\varepsilon_0 d_3}{2 d_1 F R T} \|\mathbf{E}\|^2 \right), \mathbf{E} \right)_1 . \quad (3.13)$$

Решение системы уравнений (3.10), (3.11), (3.13) с соответствующими краевыми условиями в принципе не сложнее решения приведенной выше системы уравнений с условием электронейтральности и позволяет исследовать влияние пространственного заряда на массоперенос в неодномерном случае, изучать такие явления, как электроконвекция, неустойчивость стационарного решения, а также построить алгоритм асимптотического решения краевых задач для системы неодномерных уравнений Нернста–Планка–Пуассона.

Литература

1. *Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Кириллова Е. В., Уртенов М. Х.* Декомпозиция систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона // ДАН. 1995. Т. 344. № 3. С. 485–487.
2. *Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртенов М. Х.* Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. № 8. С. 855–863.
3. *Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртенов М. Х.* Теория стационарного переноса тернарного электролита в одномерном случае // ДАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 488–491.
4. *Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртенов М. Х.* Теория стационарного переноса бинарного электролита в слое Нернста // ДАН. 1998. Т. 361. № 2. С. 208.
5. *Уртенов М.Х.* Краевые задачи для систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Краснодар: КубГУ, 1998. 126 с.
6. *Лаврентьев А.В., Уртенов М.Х.* Метод регулярного представления сингулярно возмущенных уравнений. Краснодар: КубГТУ, 2002. 134 с.
7. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
8. *Уртенов М.Х., Сеидов Р.Р.* Математические модели электромембранных систем очистки воды. Краснодар: КубГУ, 2000. 140 с.
9. *Лаврентьев А.В., Письменский А.В., Уртенов М.Х.* Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений. Краснодар: КубГТУ, 2006. 146 с.

Ключевые слова: декомпозиция, плотность тока, электродиализ, система уравнений Нернста–Планка–Пуассона.

Статья поступила 8 июня 2009 г.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
© Лаврентьев А. В., Уртенов К. М., Хромых А. А., Чубырь Н. О., 2009