

**Развитие теории массопереноса
в электрохимических системах:
от фундаментальных работ
В.Г. Левича до сегодняшнего дня**

Волгин В.М.

Тульский государственный университет

Содержание

- ◆ Введение
- ◆ Математические модели и методы расчета ионного переноса
- ◆ Моделирование ионного переноса при вынужденной конвекции электролита
- ◆ Моделирование ионного переноса при естественной конвекции электролита
- ◆ Естественно-конвективная неустойчивость неподвижного электролита

Ra_c k_c

Неподвижный электролит

Вклад В.Г. Левича в теорию массопереноса в электрохимических системах

- ◆ Конвективная диффузия в жидкостях
- ◆ Диффузионная кинетика при турбулентном течении
- ◆ Прохождение токов через растворы электролитов
- ◆ Движение частиц в растворах электролитов
- ◆ Теория полярографического метода
- ◆ Движение и диффузия в тонких пленках жидкости



Физико-химическая гидродинамика

Изучение влияния движения жидкостей на физико-химические процессы и влияния физико-химических процессов на движение жидкостей

Основные направления развития теории массопереноса

- ◆ Совершенствование математических моделей (учет миграции, гомогенных химических реакций, кинетики электродных реакций, переход от одномерных к дву- и трехмерным задачам и т.д.)
- ◆ Совершенствование аналитических и численных методов



Вычислительная электрохимия

Структура математических моделей ионного переноса в электрохимических системах

- Уравнения движения вязкой жидкости, учитывающие действие внешних сил (Архимеда, Лоренца, Кулона) на компоненты раствора
- Уравнения материального баланса компонентов раствора, учитывающие диффузию, конвекцию, миграцию и гомогенные химические реакции
- Уравнение Пуассона для потенциала электрического поля или условие электронейтральности
- Уравнение, описывающее зависимость физико-химических свойств раствора (коэффициентов диффузии, вязкости, плотности, коэффициентов активности и т.д.) от концентрации и температуры
- Уравнения кинетики электродных реакций



- Возможности аналитического решения системы взаимосвязанных нелинейных уравнений ограничены рядом простейших случаев.
- Учет конвекции и миграции ионов, как правило, требует применения численных методов.

Основные методы численного решения задач ионного переноса в электрохимических системах

Численный метод	Достоинства	Число узлов сетки	Недостатки
Метод конечных разностей	• Простота программной реализации • Применим для любых систем уравнений	$N_x * N_y * N_z$	Простая геометрия ячейки
Метод конечных элементов Метод конечных объемов	• Произвольная геометрия ячейки • Применим для любых систем уравнений	$N_x * N_y * N_z$	• Сложность построения сетки • Необходимость оптимальной нумерации узлов сетки
Метод граничных элементов	• Произвольная геометрия ячейки • Уменьшение на единицу размерности задачи (сетка строится только на границе ячейки)	$N_x * N_y$	Применим, если возможно сведение исходной системы к системе граничных интегральных уравнений

Методы решения систем разностных уравнений

Метод	Достоинства	Недостатки
Совместное решение полной системы разностных уравнений	Быстрая сходимость	Большой объем вычислений - до $(N \cdot M)^3$
Расщепление системы разностных уравнений, т.е. последовательное и независимое решение уравнений исходной системы	Значительное уменьшение объема вычислений на каждой итерации – $M \cdot N^3$ и менее ↓	• Необходимость введения дополнительного итерационного цикла для получения согласованного решения полной системы уравнений • Необходимость восстановления электронейтральности среды

Способы восстановления электронейтральности

- Концентрация одного компонента определяется из условия электронейтральности – физически необоснованно
- Использование уравнения Пуассона – большой объем вычислений
- Изменение концентраций пропорционально объемным значениям – снижение точности

Восстановление электронейтральности

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = z_k D_k C_k \operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi)$$

- на этапе восстановления электронейтральности учитывается только миграционный перенос ионов



$$C_k = C_k^* \exp(z_k D_k A)$$

C_k^*

- концентрация до восстановления электронейтральности

C_k

- концентрация после восстановления электронейтральности

$$\sum_{k=1}^{N_s} z_k C_k + Q_{\text{фикс}} = \sum_{k=1}^{N_s} z_k C_k^* \exp(z_k D_k A) + Q_{\text{фикс}} = 0$$



$$C_k = C_k^* \left(1 - z_k D_k \frac{\sigma}{\chi} \right)$$

$$\sigma = \sum_{k=1}^{N_s} z_k C_k^* + Q_{\text{фикс}}$$

$$\chi = \sum_{k=1}^{N_s} z_k^2 D_k C_k^*$$

- приближенное решение

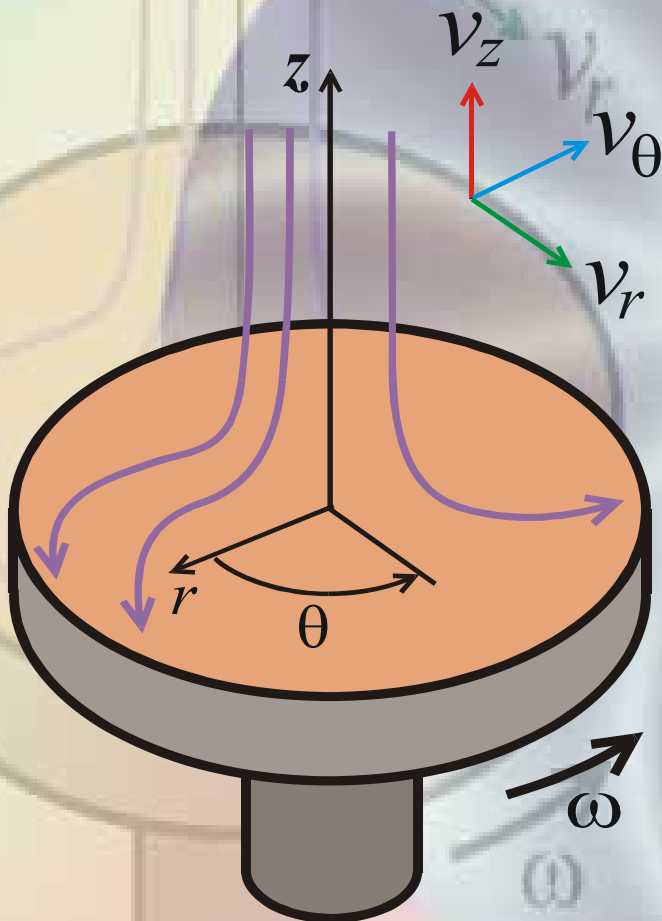
Достоинства:

- малый объем вычислений
- высокая точность

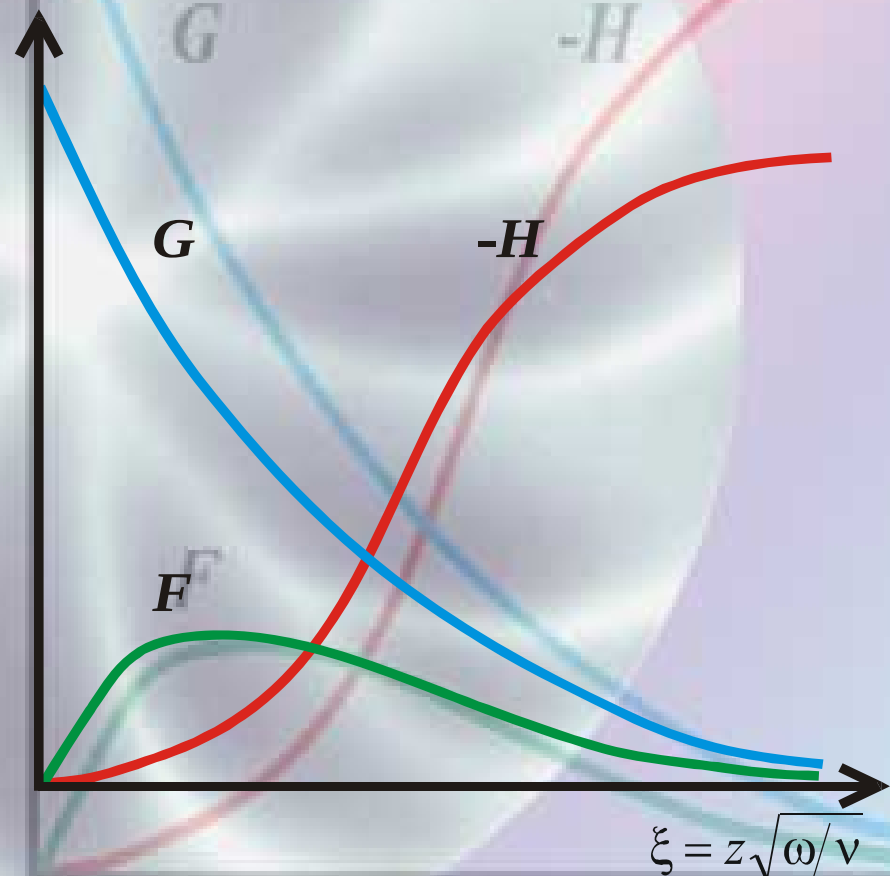
Неподвижный электролит

Моделирование ионного переноса при вынужденной конвекции электролита (ВДЭ)

Схема ячейки с ВДЭ



Распределение составляющих гидродинамической скорости



При вынужденной конвекции гидродинамическая задача может решаться независимо от задачи массопереноса

Гидродинамика ВДЭ

Автомодельные уравнения движения жидкости у ВДЭ

$$2F + H' = 0$$

$$FF'' - HF' + G^2 - F^2 = 0$$

$$G'' - HG' - 2FG = 0$$

Граничные условия

$$G(0) = 1, \quad F(0) = 0, \quad H(0) = 0$$

$$G(\infty) = 0, \quad F(\infty) = 0$$

где $v_r(z, r) = r\omega F(\xi)$

$$v_z(z) = \sqrt{\nu\omega} H(\xi)$$

$$v_\theta(z, r) = r\omega G(\xi)$$

$$\xi = z\sqrt{\omega/\nu}$$

Приближенные решения уравнений движения

$$H(\xi) = -a_0\xi^2$$

$$H(\xi) = -a_0\xi^2 + \frac{\xi^3}{3} + \frac{b_0\xi^4}{6} + \frac{b_0^2\xi^5}{30}$$

$$H(\xi) = -a_0\xi^2 + 0.81757 a_0^{4/3}\xi^3 - 0.31508 a_0^{5/3}\xi^4$$

$$H(\xi) = -\frac{S}{1 + S/0.88447}, \quad S = \sum_{j=2}^{10} a_j \xi^j$$

Аналитическо-численные решения

- Карман (1924)
- Кочрен (1934)
- Бентон (1966)

Аналитические решения

- Лиао (2003, 2006)

Ионный перенос к ВДЭ

**Приближенные
аналитические решения
(формула Левича)**

$$\text{Sh} = K_L \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{1/2}$$

$$K_L = 0.62$$

- Левич (1942)
- Ньюмен (1966)
- Касснер (1967)

Ограничения:

- используются приближенные решения уравнений движения
- не учитывается миграция

Численные решения

- Ньюмен (1966)
- Уайт (1976)
- Аданувор (1987)
- Ван ден Босхе (1995)

Недостатки:

- большой объем вычислений $O(N(M+1)^3)$
- используются приближенные решения уравнений движения

Математическая модель

Система уравнений ионного переноса в переменных Кармана

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial \xi^2} + z_m \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_m \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) - \frac{Sc_1 H}{\bar{D}_m} \frac{\partial C_m}{\partial \xi}, \quad m = 1, \dots, M$$

$$\sum_{m=1}^M z_m C_m = 0 \quad \text{где} \quad \xi = z \sqrt{\omega/\nu}$$

Преобразованная система уравнений ионного переноса

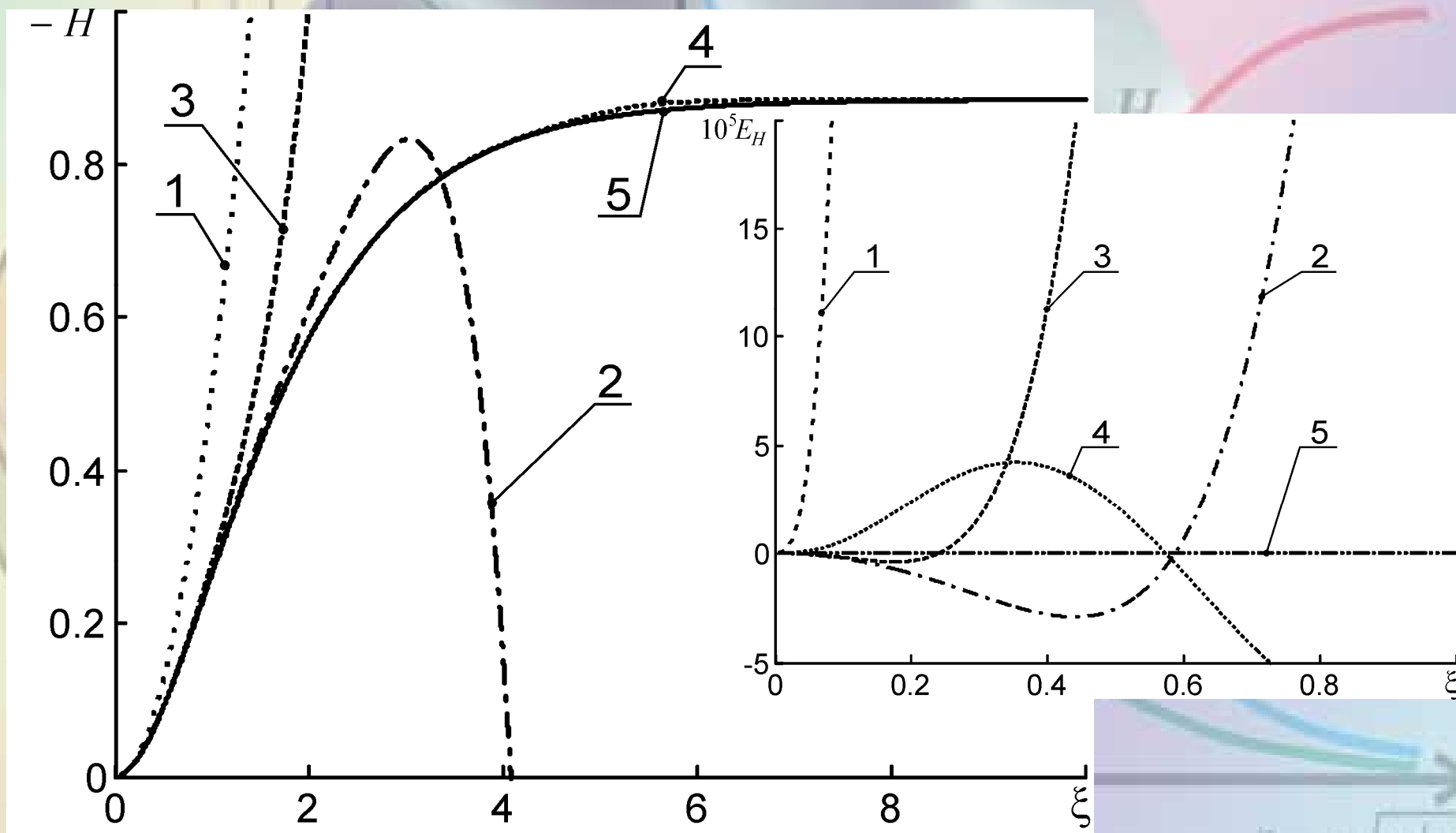
$$\frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[(1 - \varsigma) \frac{\partial C_m}{\partial \varsigma} \right] + z_m \frac{\partial}{\partial \varsigma} \left[(1 - \varsigma) C_m \frac{\partial \Phi}{\partial \varsigma} \right] + \frac{Sc_1}{\bar{D}_m} (1 - \tilde{H}) \frac{\partial C_m}{\partial \varsigma} = 0$$

$$\sum_{m=1}^M z_m C_m = 0 \quad \text{где} \quad \varsigma = 1 - e^{-c\xi}, \quad \tilde{H}(\varsigma) = 1 + H(\xi)/c$$

Область решения

В исходной системе - $0 \leq \xi \leq \infty$ В преобразованной системе - $0 \leq \varsigma \leq 1$

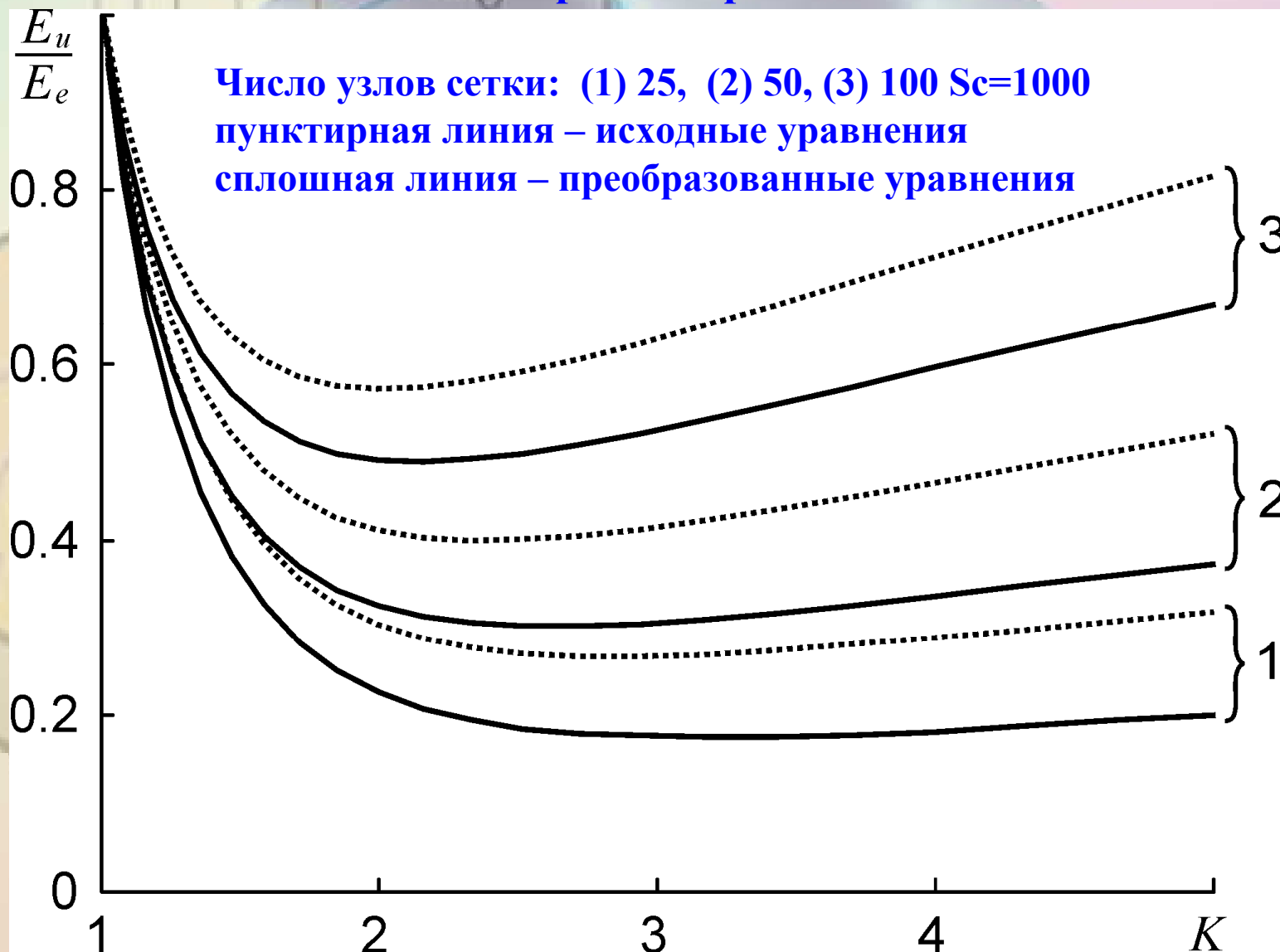
Распределение гидродинамической скорости у поверхности ВДЭ



$$\xi = z \sqrt{\omega / \nu}$$

Оценка точности численного решения

Влияние неравномерности шага сетки

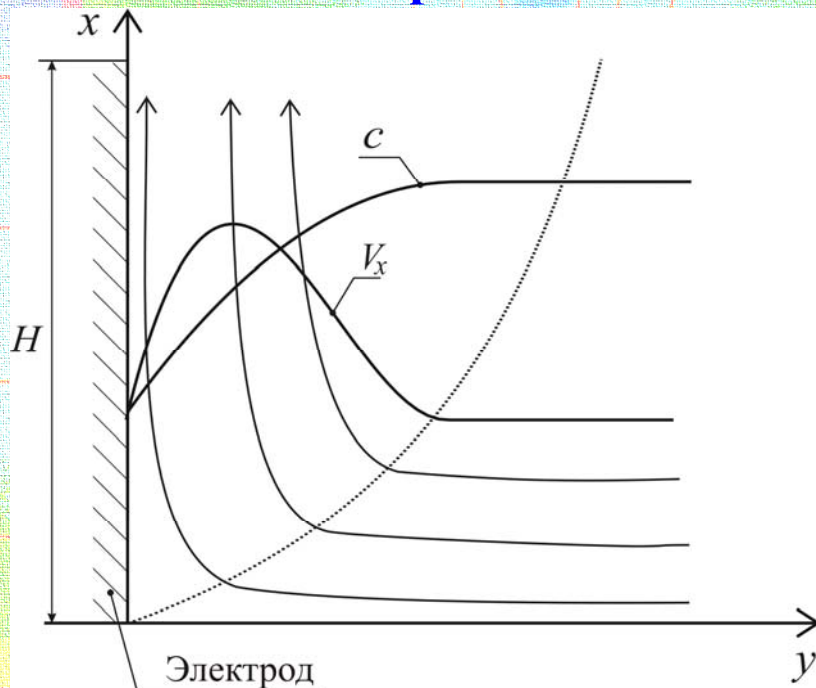


Результаты

- Проведен анализ точности и вычислительной эффективности численных методов моделирования ионного переноса, обусловленного диффузией, миграцией, конвекцией у поверхности ВДЭ -Н
- Определено влияние параметров разностной схемы на точность численного решения
- Показано, что метод расщепления является эффективным при не очень больших отличиях в коэффициентах диффузии ионов, большом числе сортов ионов и сравнительно невысокой точности
- Получены зависимости коэффициента массопереноса K_L при произвольной концентрации фонового электролита

Моделирование ионного переноса при естественной конвекции электролита

Схема ячейки с вертикальным электродом



$$Sh = K_L Ra^{1/4}$$

$K_L = 0.9$ - получено В.Г. Левичем

При естественной конвекции необходимо совместное решение гидродинамической задачи и задачи массопереноса

Известные решения

- Левич (1948)
- Вагнер (1949)
- Тобайес (1952)
- Ньюмен (1971)
- Григин, Давыдов (2000)

Недостатки:

- не учитывается вклад в силу плавучести фонового электролита
- использование чисел переноса
- не учитываются гомогенные химические реакции
- большой объем при численном решении - $O(N(M+1)^3)$

Математическая модель

Система уравнений ионного переноса при электровыделении меди и раствора сульфата меди и серной кислоты

$$\frac{1}{Sc_1} \left(V_X \frac{\partial V_X}{\partial X} + V_Y \frac{\partial V_X}{\partial Y} \right) = \frac{\partial^2 V_X}{\partial Y^2} + Ra_1 \left[(1 - C_s) + \beta (C_{ab} - C_a) \right]$$

$$\frac{\partial V_X}{\partial X} + \frac{\partial V_Y}{\partial Y} = 0,$$

$$-\frac{\partial^2 C_k}{\partial Y^2} - z_k \frac{\partial}{\partial Y} \left(C_k \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) + \frac{D_1}{D_k} \left(V_X \frac{\partial C_k}{\partial X} + V_Y \frac{\partial C_k}{\partial Y} + \sigma_k \right) = 0,$$

$$\sum_{k=1}^4 z_k C_k = 0,$$

$$K_s = \frac{K_{s0}}{c_{sb} \gamma_1 \gamma_3}$$

$$K_a = \frac{K_{a0} \gamma_4}{c_{sb} \gamma_2 \gamma_3}$$

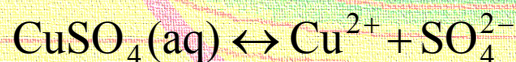
$$C_1 C_3 = K_s C_5,$$

$$C_2 C_3 = K_a C_4,$$

$$\ln \gamma_k = -Az_k^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + a_k B \sqrt{I}} - \frac{(0.2 - qI)I}{\sqrt{1000}} \right]$$

1 – Cu^{2+} ; 2 – H^+ ; 3 – SO_4^{2-} ; 4 – HSO_4^- ; 5 – $\text{CuSO}_4(\text{aq})$

Реакции в растворе



Принятые допущения

- теория разбавленных электролитов
- приближение Буссинеска для несжимаемой вязкой жидкости
- локальная электронейтральность раствора
- неполная диссоциация сульфата меди и серной кислоты
- учитываются концентрационные зависимости констант диссоциации от концентрации электролита
- коэффициенты активности определяются с использованием модифицированного уравнения Девиса

$$Sc_1 = \frac{\nu}{D_1} \quad \text{- число Шмидта}$$

$$Ra_1 = \frac{g H^3 c_{sb}}{\nu D_1 \rho} \frac{\partial \rho}{\partial c_s} \quad \text{- число Рэлея}$$

$$\beta = (\partial \rho / \partial c_a) / (\partial \rho / \partial c_s) \quad \text{- коэффициент}$$

$$I = 0.5 c_{sb} \sum_{k=1}^4 z_k^2 C_k \quad \text{- ионная сила}$$

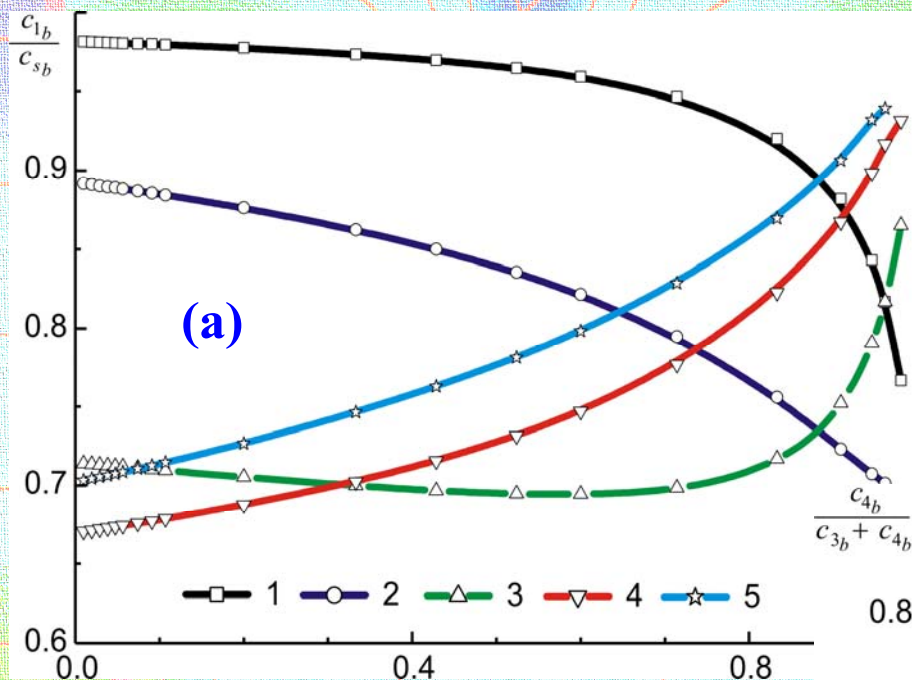
Метод численного решения

- численное решение методом конечных разностей 2-го порядка точности
- использование неравномерной сетки, шаг которой увеличивается в геометрической прогрессии при удалении от электрода
- расщепление полной системы уравнений, обеспечивает экономичность численного решения
- учет концентрационных зависимостей физико-химических свойств раствора

Ra_c k_c

Неподвижный электролит

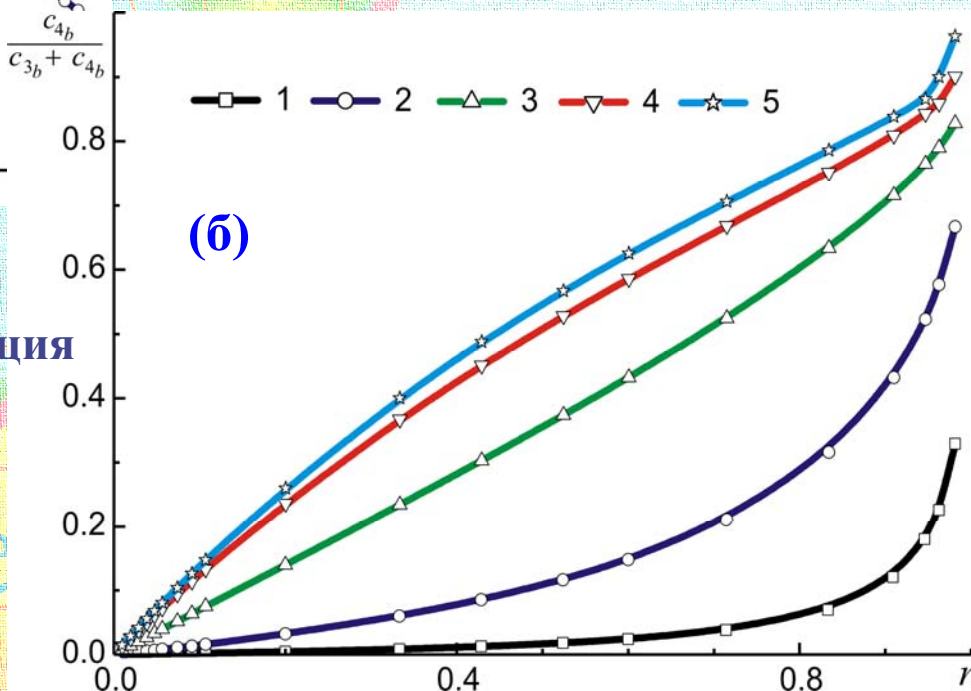
Зависимости относительной концентрации ионов Cu^{2+} (а) и HSO_4^- (б) в объеме электролита от относительной концентрации серной кислоты



Концентрация сульфата меди, моль/м3:

1 — 0.1; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 50; 5 — 100

$r = \frac{c_{ab}}{c_{ab} + c_{sb}}$ — относительная концентрация серной кислоты



Зависимости безразмерной концентрации серной кислоты у поверхности катода C_{ac} от относительной концентрации серной кислоты

1, 5 – с учетом концентрационных зависимостей констант равновесия

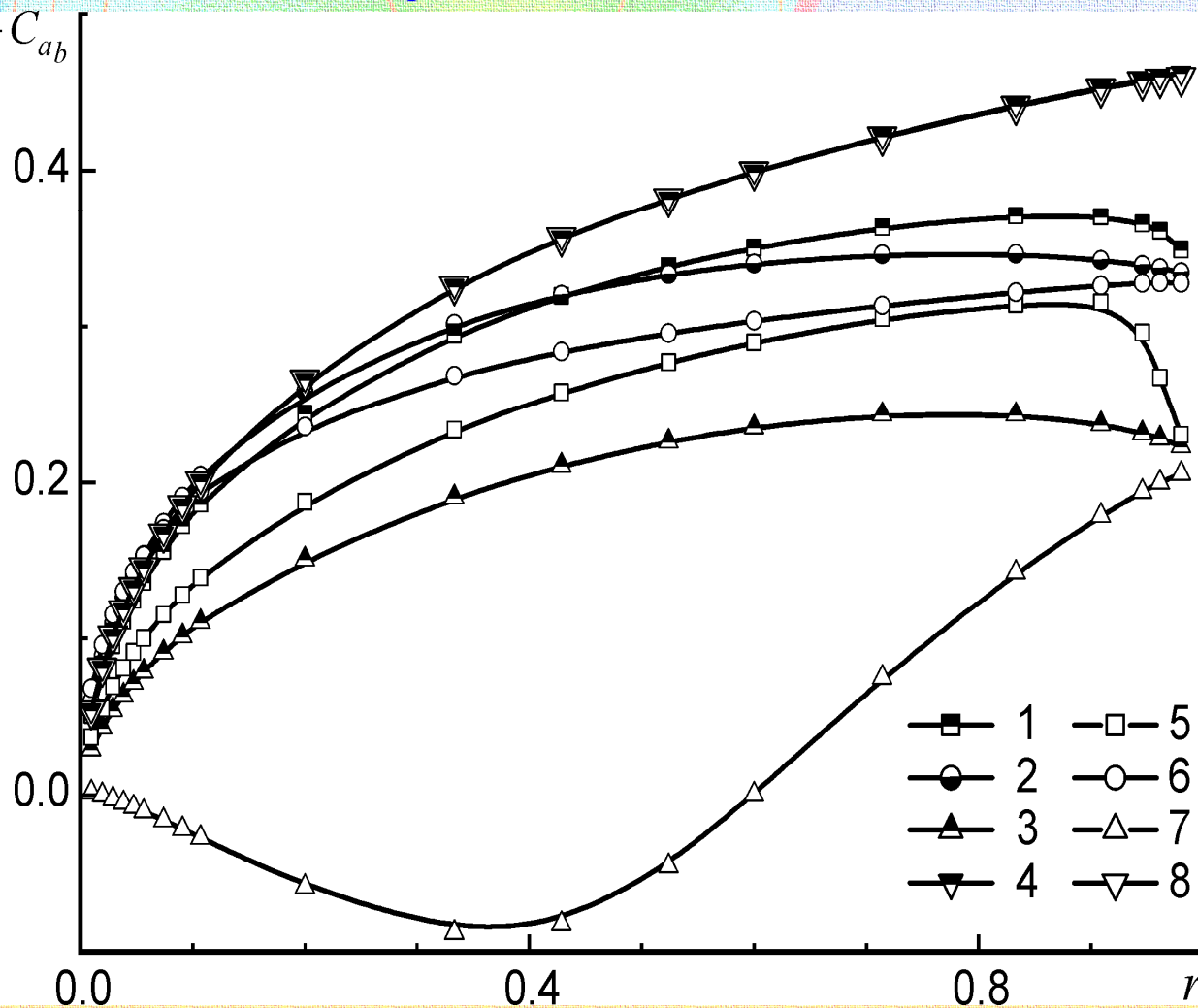
2, 6 – без учета концентрационных зависимостей констант равновесия

3, 7 – $c_{sb} K_s = 10^6, c_{sb} K_a = K_{a0}$

4, 8 – $c_{sb} K_s = c_{sb} K_a = 10^6$

1 – 4 – $c_{sb} = 10$ моль/м³

5 – 8 – $c_{sb} = 100$ моль/м³



Зависимости коэффициента массопереноса от относительной концентрации серной кислоты

1, 5 – с учетом концентрационных зависимостей констант равновесия

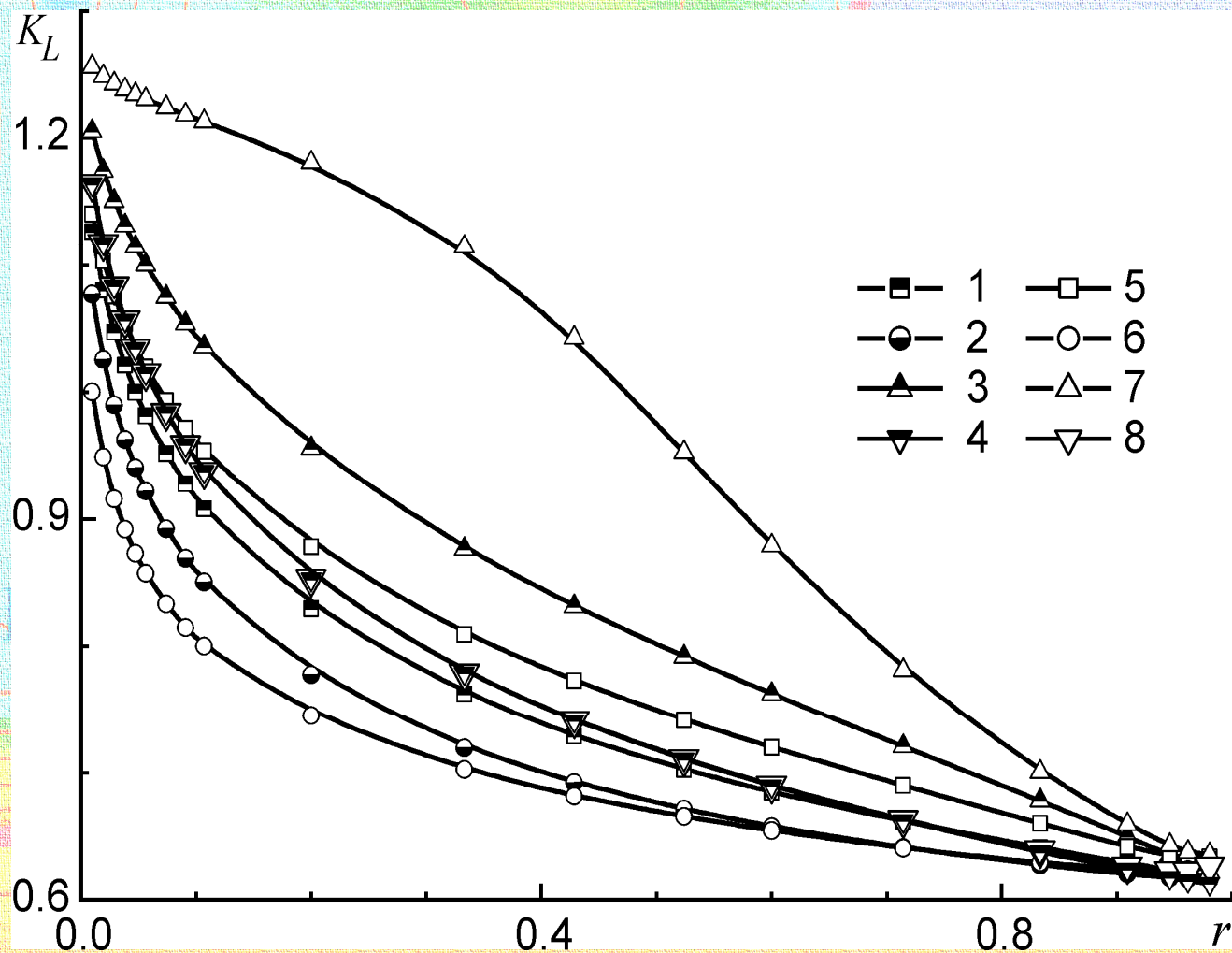
2, 6 – без учета концентрационных зависимостей констант равновесия

3, 7 – $c_{sb} K_s = 10^6, c_{sb} K_a = K_{a0}$

4, 8 – $c_{sb} K_s = c_{sb} K_a = 10^6$

1 – 4 – $c_{sb} = 10 \text{ моль/м}^3$

5 – 8 – $c_{sb} = 100 \text{ моль/м}^3$



Результаты

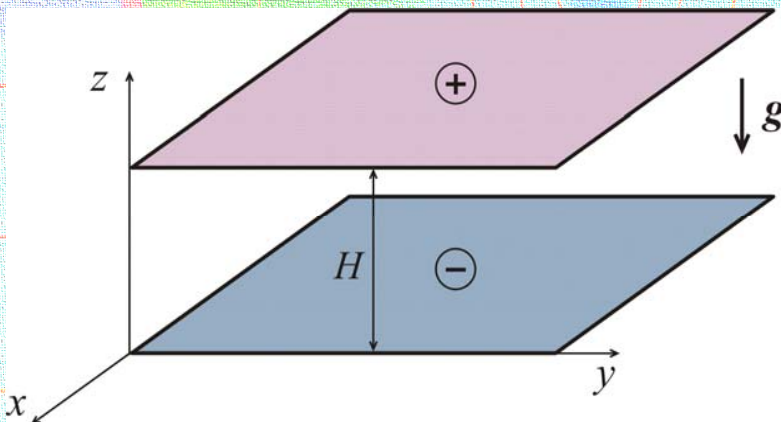
- Получено численное решение задачи определения предельной плотности тока электровыделения меди на вертикальном электроде в условиях естественной конвекции электролита, учитывающее неполную диссоциацию сульфата меди и серной кислоты по второй ступени и концентрационные зависимости физико-химических свойств раствора
- Установлены зависимости коэффициента массопереноса от концентрации фонового электролита
- Показано, что умеренных и малых концентрациях фонового электролита необходимо учитывать неполную диссоциацию сульфата меди, иначе погрешность расчета может быть более 50 %

Ra_c $\circ$
|
 k_c

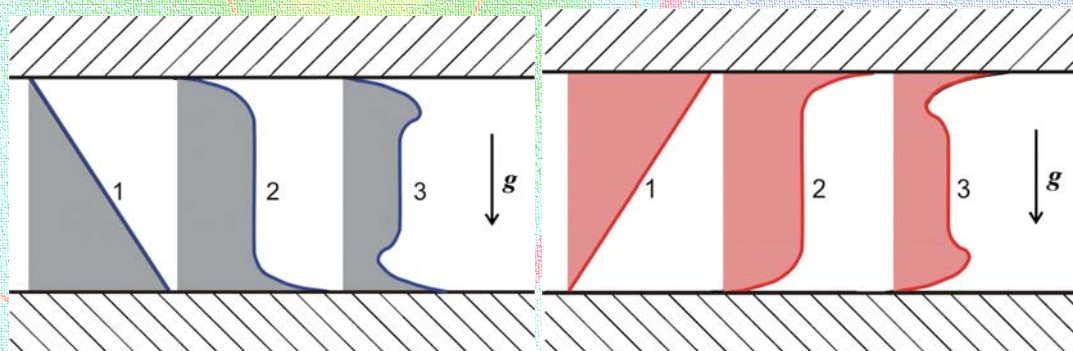
Неподвижный электролит

Естественно-конвективная неустойчивость неподвижного электролита

Схема ячейки с горизонтальными электродами

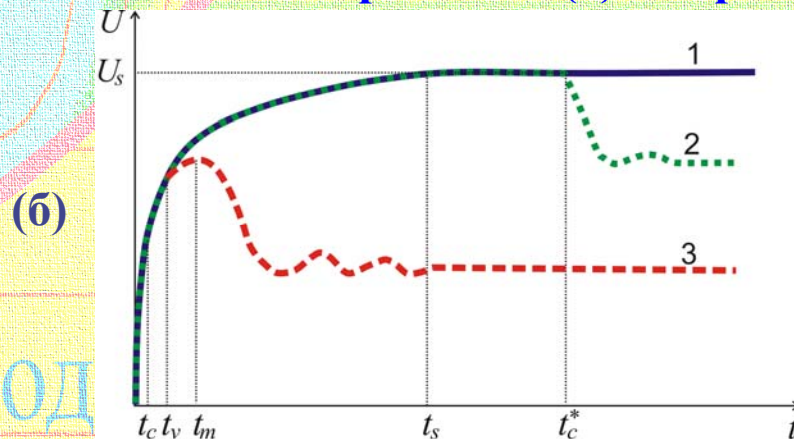
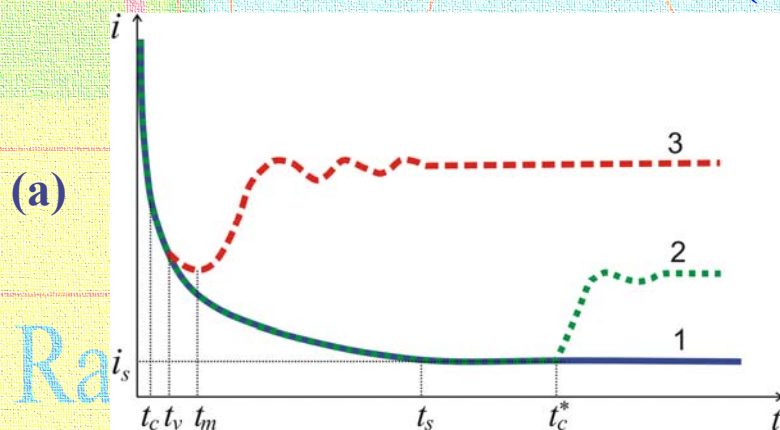


Распределения плотности раствора при различном расположении электродов



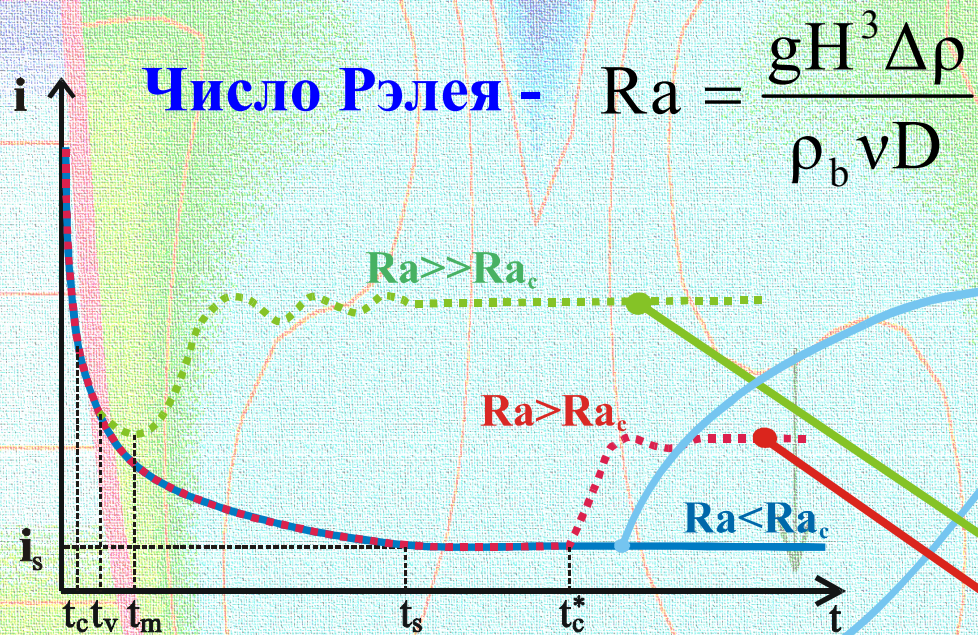
1 – стационарное состояние; 2, 3 – нестационарное состояние
2 – бинарный электролит;
3 – многокомпонентный электролит

Зависимости плотности тока (а) и приложенного напряжения (б) от времени

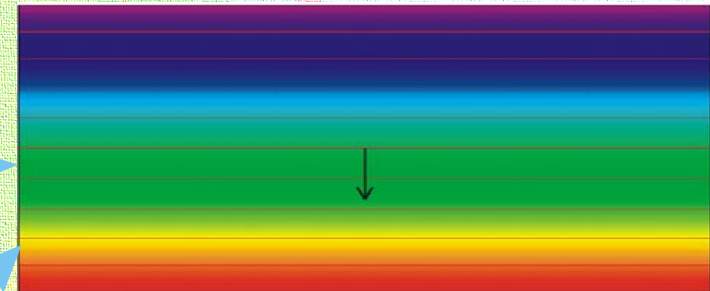


1 – устойчивое состояние неподвижного электролита; 2 неустойчивость стационарного состояния;
3 – неустойчивость нестационарного состояния

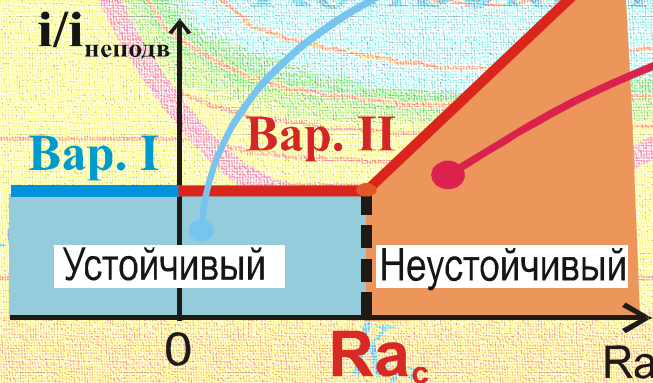
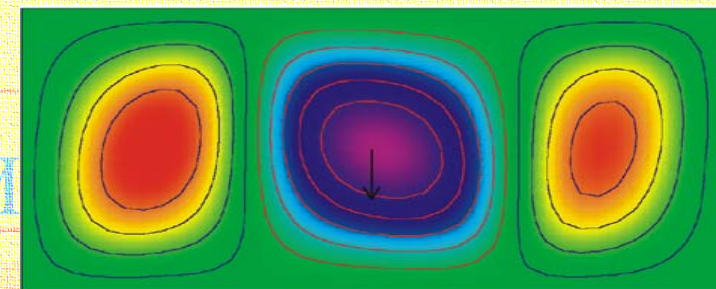
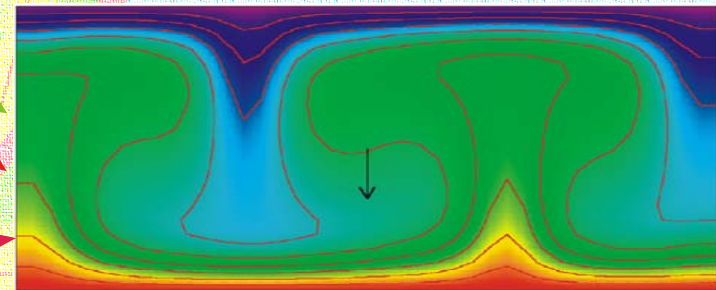
Неустойчивость стационарного состояния: критическое число Рэлея



$Ra < Ra_c$ (неподвижный электролит)

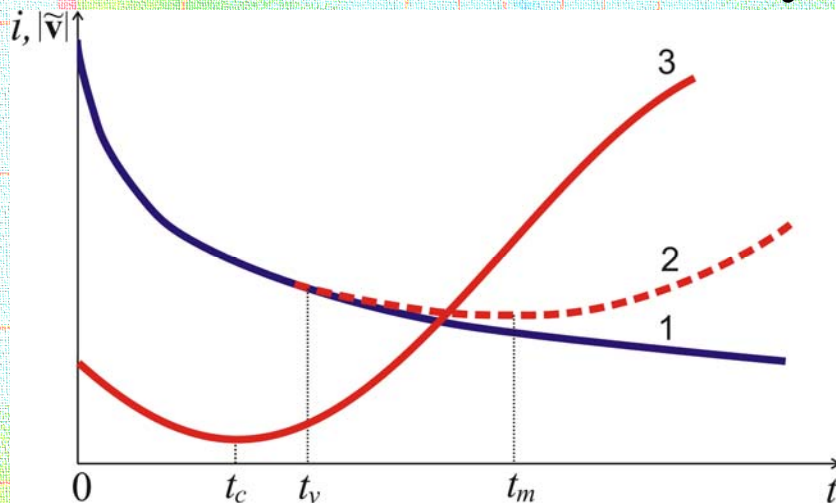


$Ra > Ra_c$ (конвекция)

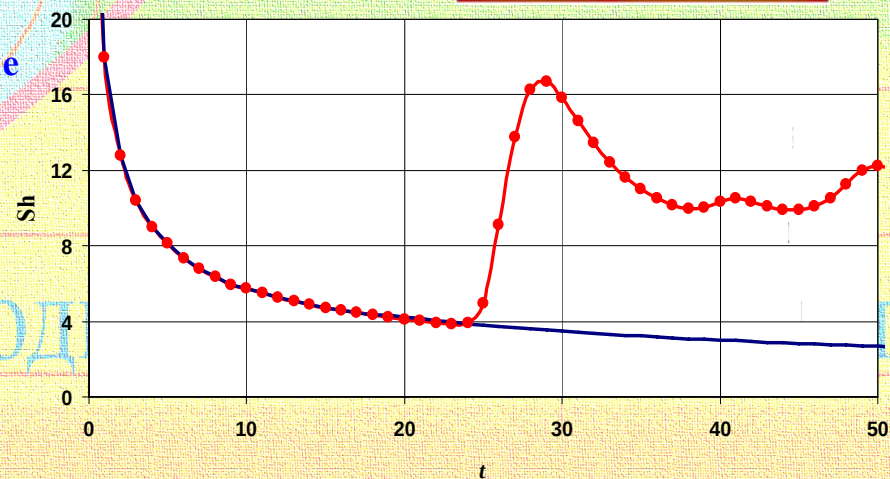
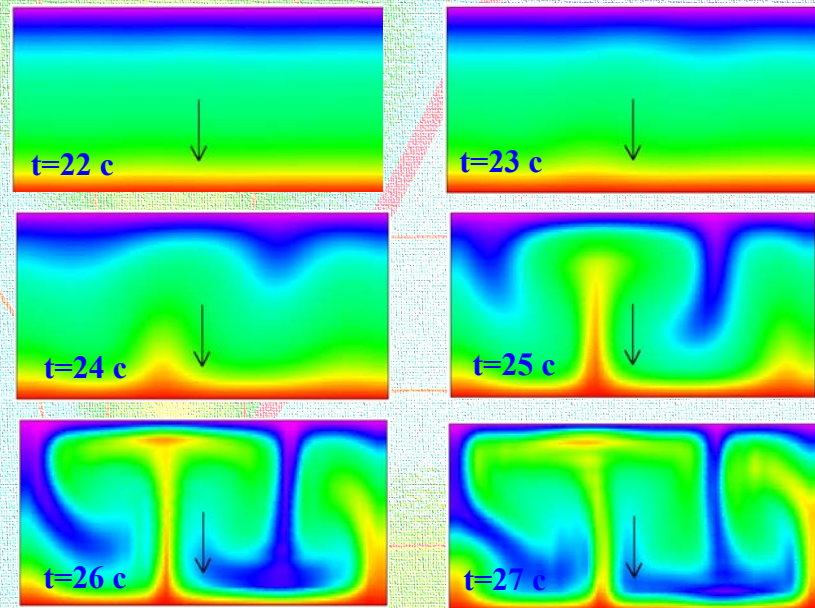
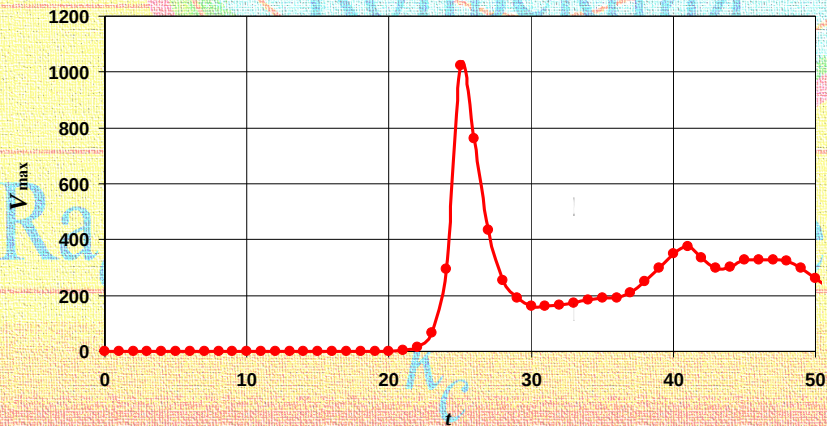


Неустойчивость нестационарного состояния: критическое время

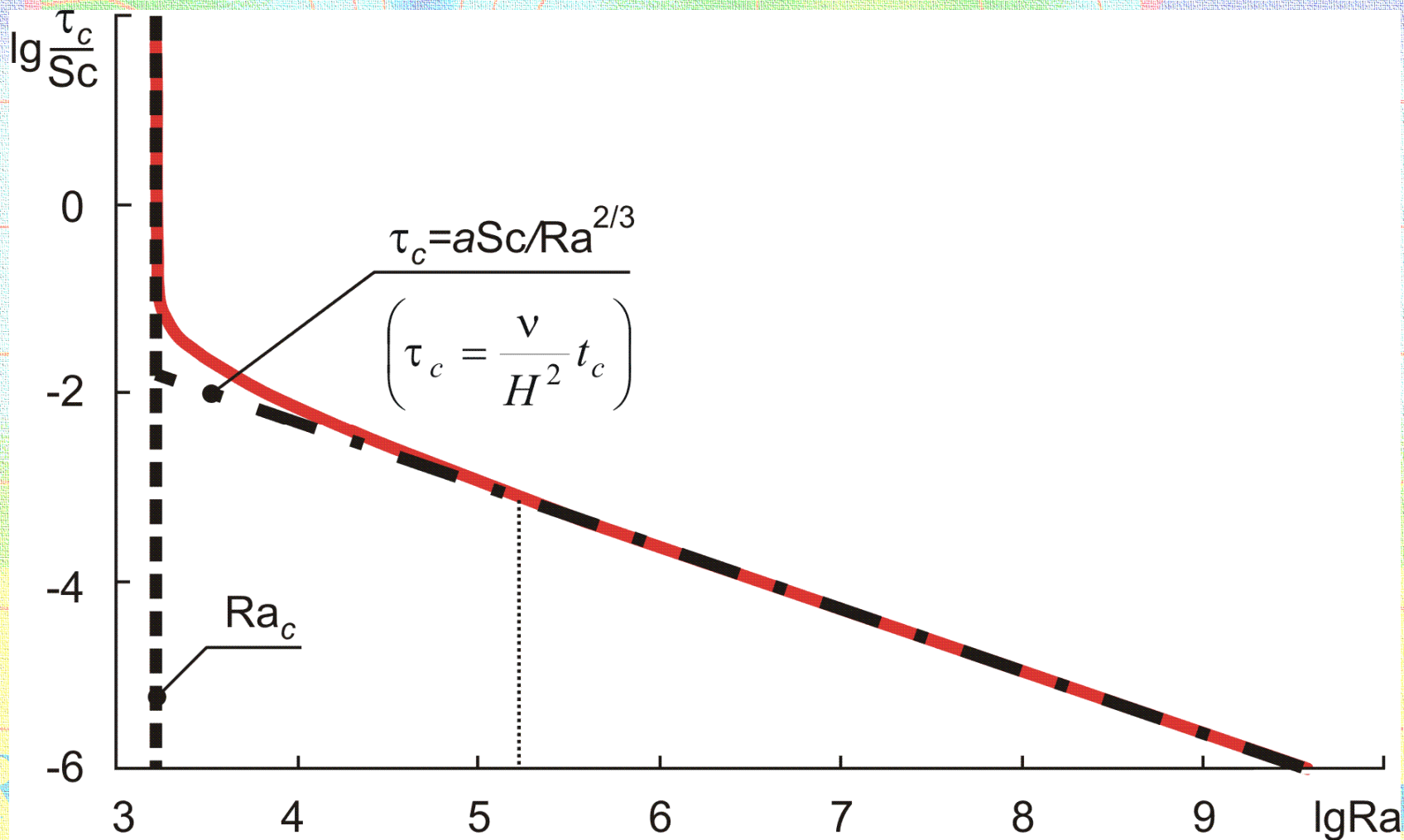
Критическое время - t_c



1, 2 – плотность тока
3 – амплитуда гидродинамической скорости
1 – устойчивое состояние; 2, 3 – неустойчивое состояние



Зависимость безразмерного критического времени от числа Рэлея



Условие устойчивости

Амплитуда возмущений с течением времени уменьшается или остается постоянной

Типы конвективной неустойчивости

- монотонная
- колебательная

Схема линейного анализа устойчивости

- формулировка математической модели системы
- определение невозмущенного решения, соответствующего неподвижному электролиту
- формулировка математической модели для малых возмущений
- исследование поведения малых возмущений с течением времени (определение нетривиальных решений характеристической системы для амплитуд возмущений) и определение условий, при которых амплитуда возмущений с течением времени не будет возрастать

Особенности возникновения конвекции в электрохимических системах

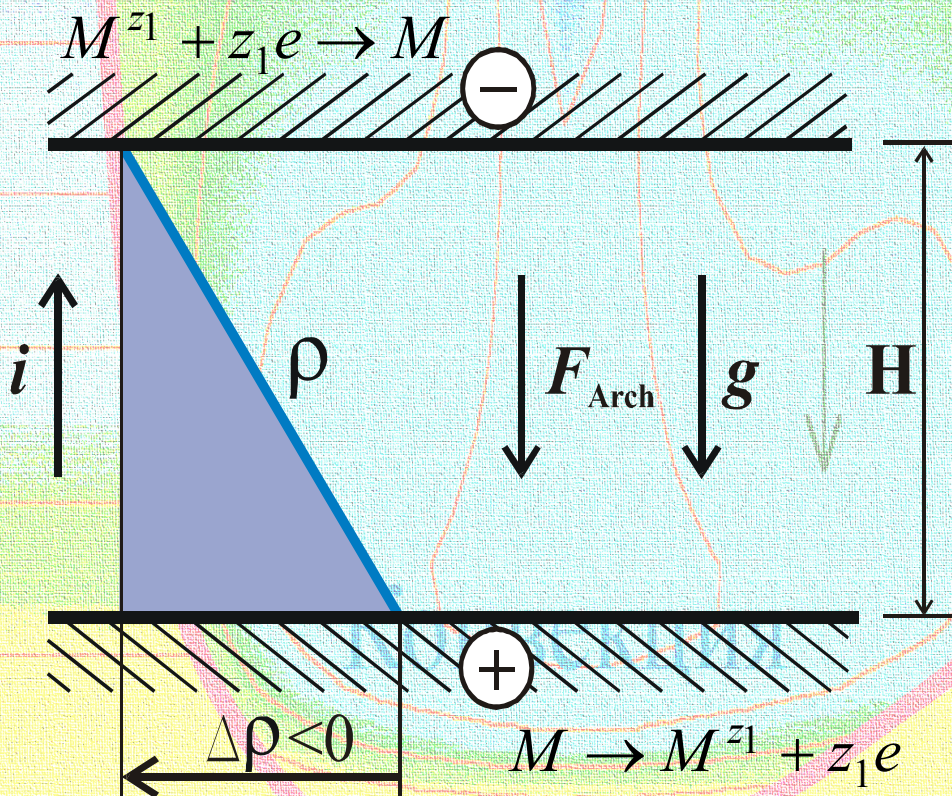
- наличие в растворе заряженных частиц (ионов)
- миграционный перенос ионов
- наличие объемного электрического заряда
- зависимость скорости электродной реакции от концентрации электроактивных ионов и потенциала электрода
- зависимость плотности раствора от концентрации всех компонентов электролита



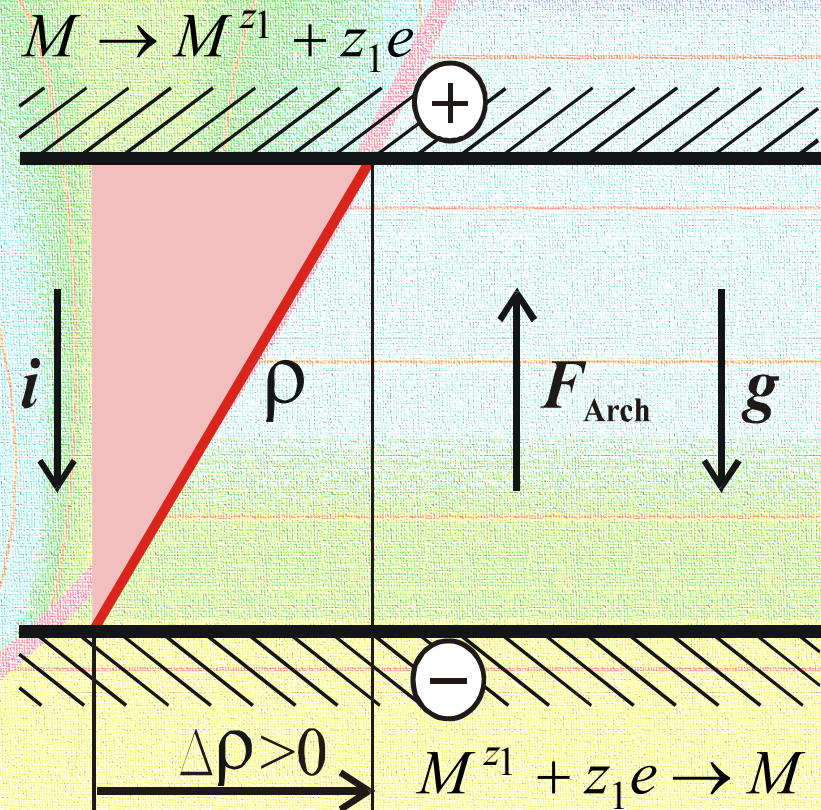
Для электрохимических систем критическое число Рэлея и критическое время, в отличие от тепловой конвекции, не является постоянным и должно зависеть от состава раствора, транспортных свойств компонентов и кинетических параметров электродной реакции

Устойчивость стационарного состояния

I. Всегда устойчив



II. Устойчив лишь при $Ra < Ra_c$



$Ra_c \dots\dots\dots$
 k_c

Неподвижный электролит

Известные решения задачи устойчивости стационарного состояния бинарного электролита

Автор	Критическое число Рэлея	Особенности решения
Baranowski B.	1708	■ не учитываются возмущения потенциала и концентраций на электродах
Григин А.П.	1540	■ учитывается объемный электрический заряд и силы Кулона при плотности тока близкой к предельной ■ не учитываются возмущения потенциала электрода
Нечипорук В.В.	720 - 1708	■ связь между возмущениями тока и потенциала устанавливается с учетом свойств внешней цепи ■ считается, что устойчивость системы зависит от режима электролиза ■ не учитываются возмущения потенциала электрода



Существующие решения не обеспечивают удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными

Математическая модель

Принятые допущения

- теория разбавленных электролитов
- приближение Буссинеска для несжимаемой вязкой жидкости
- учет объемного заряда (сила Кулона) только в уравнениях движения
- локальная электронейтральность раствора
- уравнение Батлера-Фольмера для необратимой электродной реакции
- внешнее магнитное поле является однородным и имеет направление перпендикулярное к электродам
- учитывается сила Лоренца и индуцированное электрическое поле
- не учитывается индуцированное магнитное поле

Ra_c $\circ$
|
 k_c

Неподвижный электролит

Линейный анализ устойчивости

Система уравнений для малых возмущений

$$\frac{\partial \Delta \tilde{V}_Z}{\partial \tau} = \Delta^2 \tilde{V}_Z - 2i \text{Ha}^2 \frac{\partial}{\partial Z} \left(\bar{C}_1 \frac{\partial \tilde{V}_Z}{\partial Z} \right) - \Gamma \Delta_2 (\Phi''' \tilde{\Phi} - \Phi' \Delta \tilde{\Phi}) - \text{Ra} \Delta_2 \tilde{C}_1$$

$$\text{Sc} \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \tau} = \Delta \tilde{C}_1 - \tilde{V}_Z$$

$$\frac{\partial \tilde{\zeta}_Z}{\partial \tau} = \Delta \tilde{\zeta}_Z - 2i \text{Ha}^2 \frac{\partial \tilde{I}_Z}{\partial Z}$$

$$\frac{\partial \tilde{I}_Z}{\partial Z} + A \Delta_2 \tilde{C}_1 + \bar{C}_1 \Delta_2 \tilde{\Phi} - \bar{C}_1 \tilde{\zeta}_Z = 0$$

$$\text{Ha} = bH \sqrt{\frac{\chi_b}{\rho_b \nu}}$$

- число Гартмана

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D}$$

- число Шмидта

$$\Gamma = \frac{\epsilon \epsilon_0 R^2 T^2}{\rho_b \nu D F^2}$$

- кулоновское
число

Число Рэлея

$$\text{Ra} = \frac{2gH^3 c_{1b} \bar{i}}{\rho_b \nu D} \frac{\partial \rho}{\partial c_1}$$

$$\tilde{\zeta}_Z = \frac{FD b}{RT} \left(\frac{\partial \tilde{V}_Y}{\partial X} - \frac{\partial \tilde{V}_X}{\partial Y} \right)$$

- вертикальная составляющая
завихренности

$$\tilde{I}_Z = A \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial Z} + \bar{C}_1 \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial Z} + \tilde{C}_1 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial Z}$$

- вертикальная составляющая
плотности тока

Граничные условия

$$\tilde{V}_Z|_{Z=0, Z=1} = \frac{\partial \tilde{V}_Z}{\partial Z}|_{Z=0, Z=1} = 0, \quad \tilde{\zeta}_Z|_{Z=0, Z=1} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial Z} + \frac{z_2(1-i)}{2i} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial Z} - \frac{2i}{1-i} \tilde{C}_1 \right) \Big|_{Z=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial Z} + \frac{z_2(1+i)}{2i} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial Z} - \frac{2i}{1+i} \tilde{C}_1 \right) \Big|_{Z=1} = 0,$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = a_0 \tilde{\Phi} \Big|_{Z=0} + b_0 \tilde{C}_1 \Big|_{Z=0}, \quad \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = -a_1 \tilde{\Phi} \Big|_{Z=1} - b_1 \tilde{C}_1 \Big|_{Z=1}$$

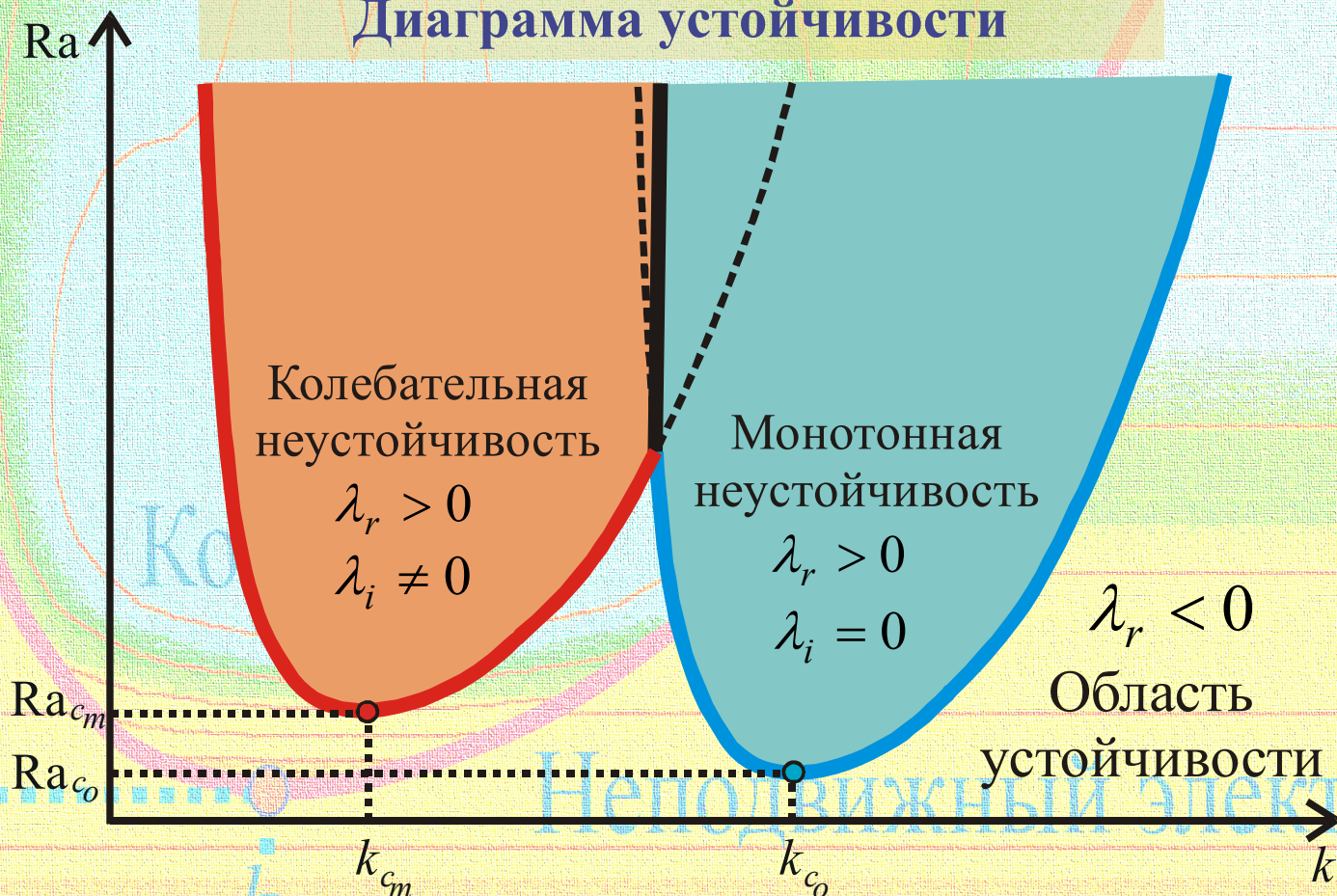
$$D = \frac{(z_1 - z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 - z_2 D_2}$$

$$A = \frac{D_1 - D_2}{z_1 D_1 - z_2 D_2}$$

Критическое число Рэлея

$$Ra_c = \min_k [Ra(\lambda, k, Sc, \bar{i}, \bar{i}_0, z_1, z_2, A, Na, \Gamma)]$$

Диаграмма устойчивости



Численное решение

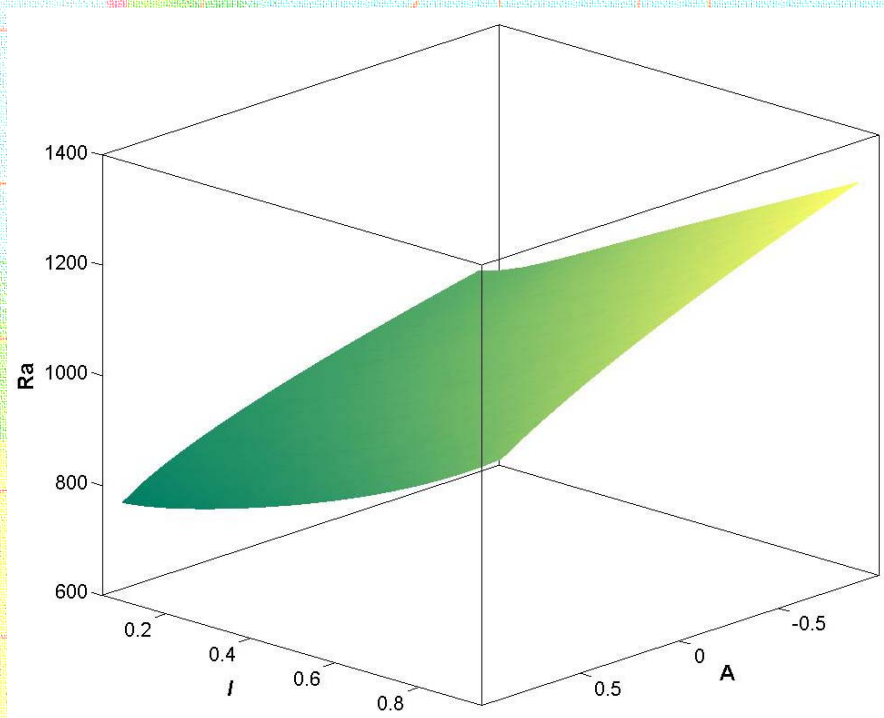
- аппроксимация распределений амплитуд возмущений полиномами Чебышева
- применение метода коллокаций для сведения краевой задачи к алгебраической задаче на собственные значения ($\lambda \mathbf{B}\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{X}$)
- определение спектра собственных значений
- уточнение значения Ra методом Ньютона для обеспечения наибольшего значения действительной части декремента λ равного нулю
- определение точки на нейтральной кривой, в которой происходит смена типа неустойчивости
- минимизация Ra по волновому числу k для участков нейтральной кривой с колебательной и монотонной неустойчивостью
- определение критического значения числа Рэлея

Ra_c k_c

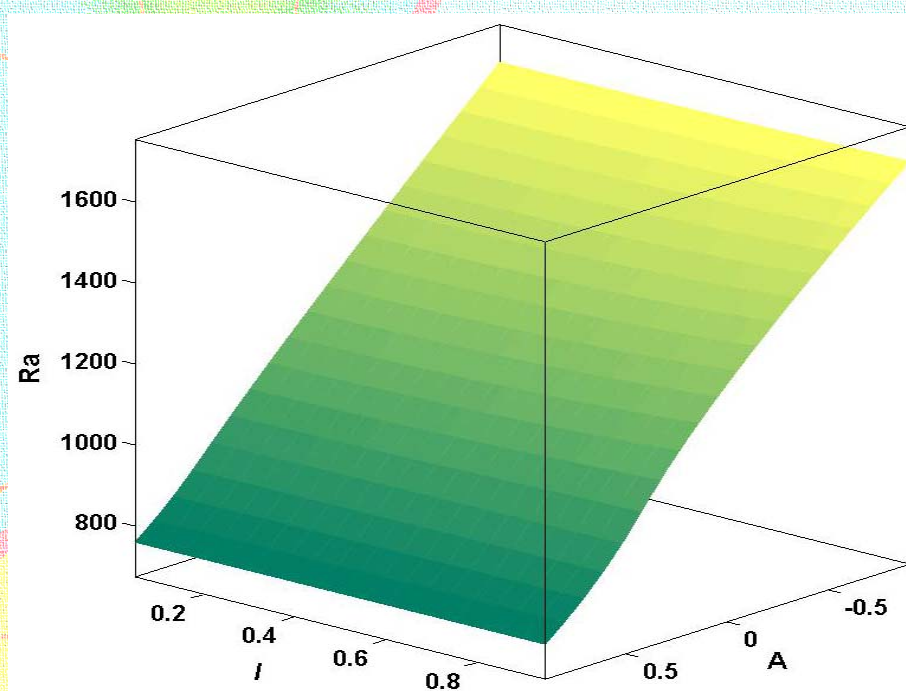
Неподвижный электролит

Зависимости критического числа Рэлея от параметра A , характеризующего транспортные свойства раствора, и безразмерной плотности тока ($Na=0$, $\Gamma=0$)

Необратимая реакция ($\bar{i}_0 = 0.1$)



Обратимая реакция ($\bar{i}_0 = 10^3$)



Влияние плотности тока на критическое число Рэлея водного раствора CuSO_4 ($\text{Na}=0$, $\text{Г}=0$)

Эксперимент	Безразмерная плотность тока	Безразмерная плотность тока обмена	Критическое число Рэлея	
			Эксперимент *	Расчет
1	0.767	0.604	1351.7 ± 34.7	1180.2
2	0.276	0.412	1209.3 ± 165.2	1048.7
3	0.187	0.385	1251.0 ± 133.8	1036.4
4	0.142	0.399	1039.8 ± 101.6	1038.7
5	0.086	0.760	1182.0 ± 121.8	1109.2
6	0.022	0.671	763.3 ± 85.0	1095.2

* Baranowski B., Kawczynski A.L. // Electrochim. Acta. 1972. V.17. P.695

$Ra_c \dots \dots \dots \circ$
 k_c

Неподвижный электролит

Результаты

- Получено решение задачи конвективной устойчивости бинарного электролита с учетом кинетики электродных реакций, однородного внешнего магнитного поля, кулоновских сил в объеме электролита и возмущений концентрации и потенциала на границе раздела фаз электрод/электролит
 - Получены зависимости критического числа Рэлея от транспортных свойств раствора, плотности тока и кинетических параметров электродной реакции
 - Исследовано влияние числа Гартмана и параметров электрохимической системы на критическое число Рэлея и волновое число, характеризующее размер конвективных ячеек
- Установлено, что при определенных значениях параметра A , наблюдается немонотонное изменение волнового числа
- Установлено, что объемная электроконвекция может возникать только при определенных соотношениях значений коэффициентов диффузии катионов и анионов (при их равенстве неустойчивость не возникает)
 - Установлено, что действие кулоновских сил приводит к немонотонной зависимости критического значения числа Рэлея от параметра A , характеризующего соотношение коэффициентов диффузии катионов и анионов
 - За счет действия кулоновских сил возможно существенное уменьшение критических значений числа Рэлея до 100 и менее

Устойчивость нестационарного состояния электролита с тремя сортами ионов

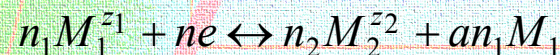
$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + \frac{1}{Sc_1} (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\nabla P + \Delta \mathbf{V} - \mathbf{e}_z Ra_1 (C_1 - 0.5 + C_4)$$

$$\text{div}(\mathbf{V}) = 0$$

$$Sc_1 \frac{\partial C_1}{\partial \tau} = \Delta C_1 - \mathbf{V} \nabla C_1$$

$$Sc_1 \frac{\partial C_4}{\partial \tau} = \bar{D}_4 \Delta C_4 - \mathbf{V} \nabla C_4 + \bar{D}^* \Delta C_1$$

Электродная реакция



Плотность раствора

$$\rho - \rho_b = \frac{\partial \rho}{\partial c_1} (c_1 - c_{1b}) + \frac{\partial \rho}{\partial c_2} (c_2 - c_{2b})$$

Числа Рэлея и Шмидта

$$Ra_1 = \frac{2gH^3 c_{1b} \alpha}{\rho_b D_1 \nu} \quad Sc_1 = \frac{\nu}{D_1}$$

Граничные условия

$$\mathbf{V}|_{Z=0, Z=1} = 0$$

$$C_1|_{Z=0} = 0, \quad C_1|_{Z=1} = 1$$

$$\left. \frac{\partial C_4}{\partial Z} \right|_{Z=0, Z=1} = 0$$

Безразмерные переменные и параметры

$$C_1 = \frac{c_1}{2c_{1b}}$$

$$C_4 = \frac{z_3 c_4}{2\alpha c_{1b} (z_3 - z_2)} \frac{\partial \rho}{\partial c_2}$$

$$c_4 = \frac{n_2 D_1}{n_1 D_2} (c_1 - c_{1b}) + c_2 - c_{2b} + c_3 - c_{3b}$$

$$\bar{D}_4 = \frac{D_2 D_3 (z_3 - z_2)}{D_1 (z_3 D_3 - z_2 D_2)}$$

$$\alpha = \frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \frac{z_1 - z_3 n_2 D_1 / n_1 D_2}{z_3 - z_2} \frac{\partial \rho}{\partial c_2}$$

$$\bar{D}^* = \frac{z_3}{\alpha D_2 (z_3 - z_2)} \left[\frac{n_2}{n_1} D_1 - \frac{D_3 (z_3 - z_2) + (D_3 - D_2) z_1}{z_3 D_3 - z_2 D_2} D_2 - \frac{n_2 - n_1}{n_1} D_4 \right] \frac{\partial \rho}{\partial c_2}$$

Критическое время

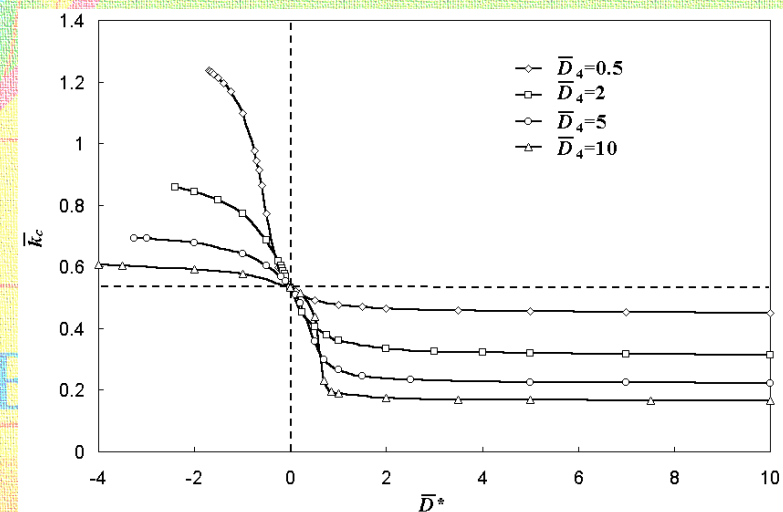
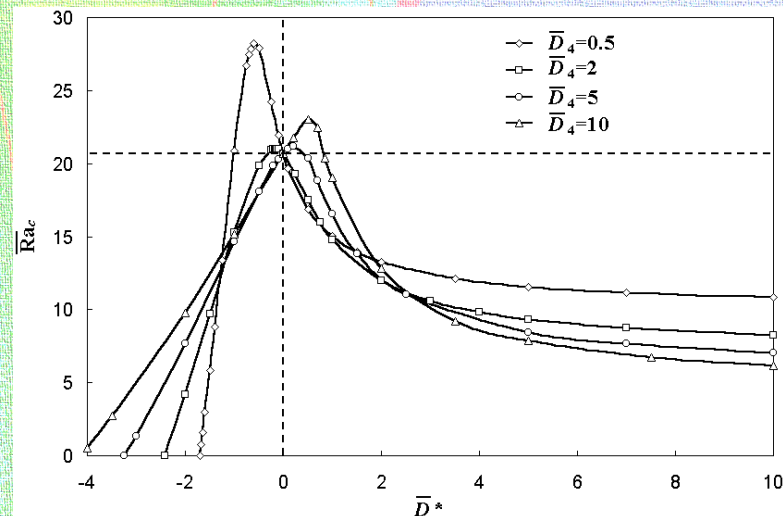
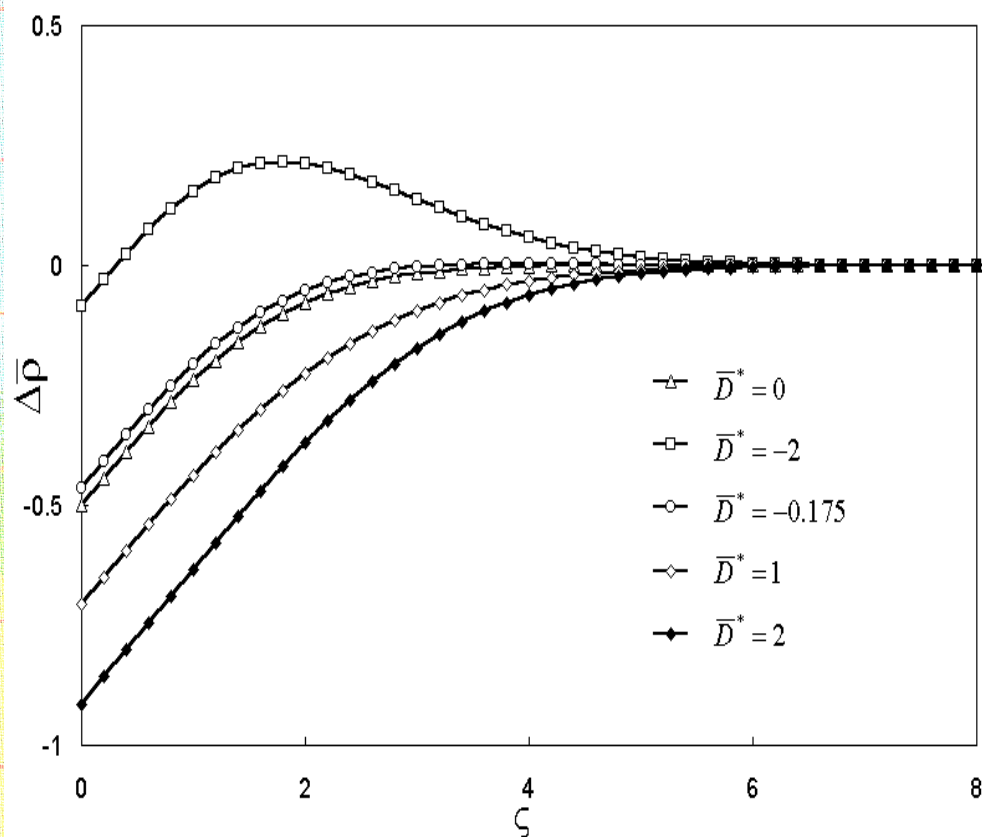
$$\overline{Ra}_c = \min_k Ra(\bar{k}, Sc_1, \bar{D}_4, \bar{D}^*, \beta)$$

$$\tau_c = \overline{Ra}_c^{2/3} Sc_1 Ra^{-2/3} \quad t_c = \frac{H^2}{\nu} \overline{Ra}_c^{2/3} Sc_1 Ra^{-2/3}$$

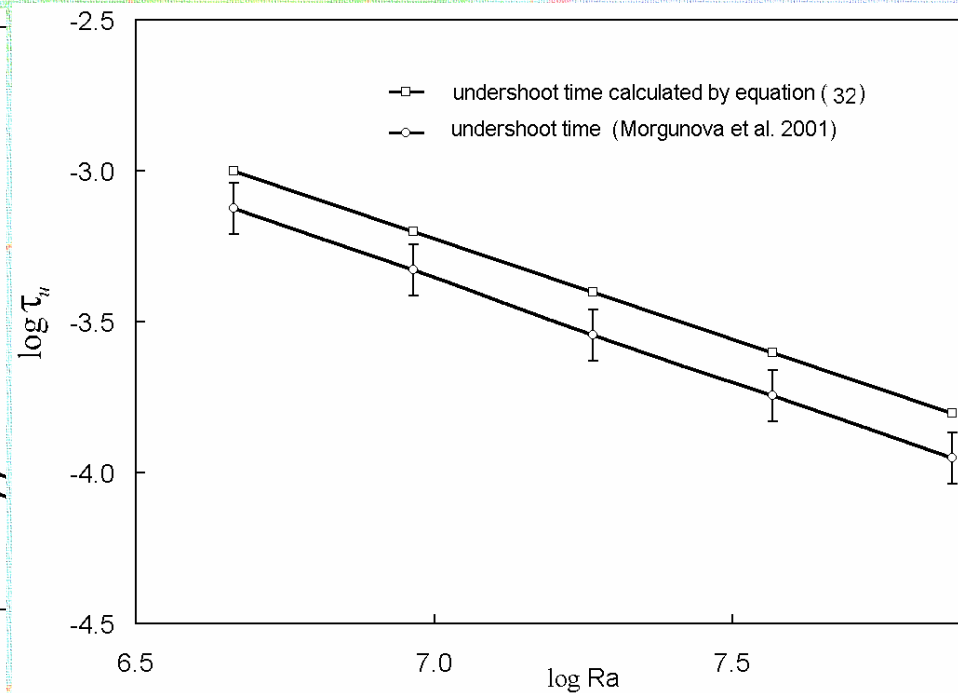
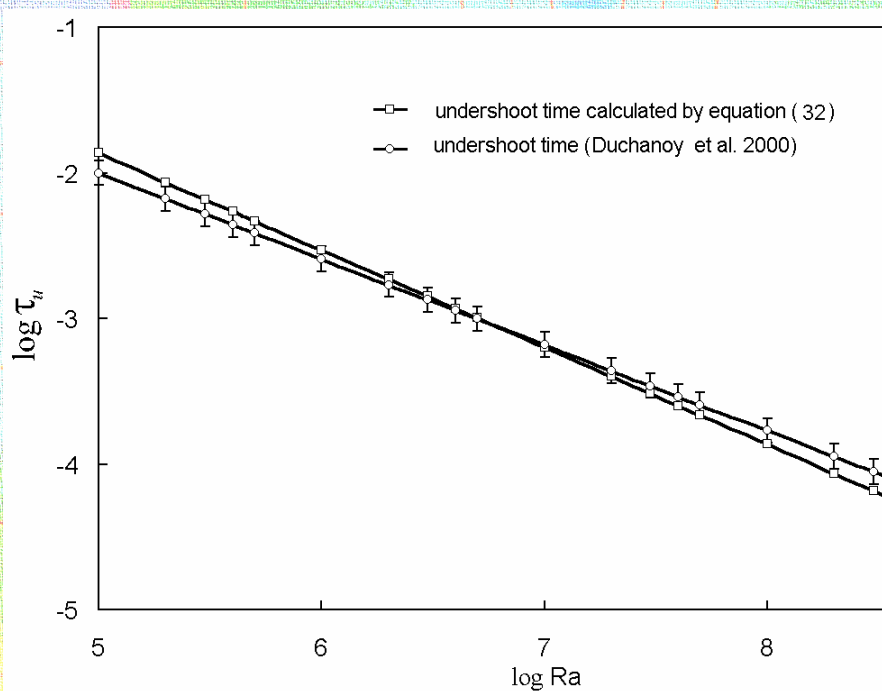
Численное решение

- конечно-разностная аппроксимация амплитудных уравнений
- задание предварительного значения волнового числа k
- задание предварительных значений зависимых переменных на поверхности электрода
- интегрирование системы уравнений методом Рунге-Кутты до внешней границы расчетной области и определение невязки граничных условий
- уточнение значений зависимых переменных на поверхности электрода по величине невязки методом Ньютона – в результате определяется точка нейтральной кривой
- минимизация Ra по волновому числу k и определение Ra_c

Влияние параметров системы на устойчивость нестационарного состояния электролита с тремя сортами ионов



Сравнение с экспериментальными данными



$$\tau_u = 4 \frac{\tau_c}{Sc_1} \quad - \text{ время видимого проявления конвекции}$$

$Ra_c \dots \dots \dots$

k_c

Неподвижный электролит

Результаты

- Получено решение задачи конвективной устойчивости электролита с тремя сортами ионов
- Получены зависимости критического времени от транспортных свойств раствора для режима предельного тока
- Показано, что немонотонное изменение плотности электролита, связанное с миграционным переносом фонового электролита, оказывает значительное влияние на критическое время

Конвекция

Ra_c k_c

Неподвижный электролит