УДК 519.63(075.8)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА С КОНЕЧНОЙ СКОРОСТЬЮ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Е.Ю. ГЕРАСИМЕНКО, Ю.Я. ГЕРАСИМЕНКО

(Донской государственный технический университет)

Поставлена и решена начально-краевая задача системного исследования концентрационного и электрического полей в двухэлектродном электрохимическом устройстве. Рассмотрены вопросы сопряжения этих полей. Получена электрическая схема замещения электрохимического устройства как объекта с распределенными параметрами, позволяющая вести строгие расчеты систем, содержащих эти устройства.

Ключевые слова: краевые условия, концентрация электролита, скачок электрического потенциала, уравнение Нернста, электрическая схема замещения.

Введение. При строгих расчетах и исследовании динамики электрохимических устройств требуются их современные математические модели. Последние могут быть получены только в результате системного исследования в них процессов электро- и массопереноса в динамическом режи-



Рис. 1. Геометрия электрохимического устройства

ме. Важным моментом этого исследования является замкнутая связь концентрационного и электрического полей с помощью процессов, протекающих на границах раздела «электрод – электролит» – электродных процессов. Конечной целью системного исследования электрохимического устройства является получение его математической модели как элемента электрической цепи.

Постановка задачи. Исследуется электрохимическое устройство, состоящее из двух одинаковых плоскопараллельных электродов. Через это устройство проходит ток *I* (*t*), причем плотность тока по поверхностям электродов распределена равномерно. Площадь электродов *s*, расстояние между электродами *l*. Лимитирующей стадией кинетики электродных процессов является молекулярно-гиперболическая диффузия в электролите, протекающая с конечной скоростью $V = \sqrt{D/\tau_r}$, где D – коэффициент диффузии, τ_r – постоянная релаксации. Будем считать пространственно-временное концентрационное поле электролита *c* (*x*, *t*) одномерным, причем координата *x* нормальна поверхностям электродов. Электродам соответствуют координаты *x* = 0 и *x* = *l* (рис. 1).

Относительно концентрационного поля электролита c(x; t) ставится [1] следующая начально-краевая задача на отрезке [0; ℓ]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

$$c(x; 0) = c_0,$$
 (2)

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x;0) = 0, \qquad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0;t) = N \frac{I(t)}{s}, \qquad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(\ell;t) = N \frac{I(t)}{s}, \qquad (5)$$

где *N* > 0 – кинетическая константа электродной реакции; *c*₀ – начальная концентрация электролита.

Системное исследование полей. Задачу (1) – (5) удобно решать операторным методом Лапласа. Пусть имеют место соответствия c(x;t) = c(x;p), I(t) = I(p).

Относительно изображения c(x; p) получаем следующую краевую задачу:

$$\frac{d c(x;p)}{dx^2} - \frac{p(\tau, p+1)}{D} c(x;p) = -\frac{c_0(\tau, p+1)}{D}, \qquad (6)$$

$$\frac{d c(o;p)}{dx} = N \frac{I(p)}{s},$$
(7)

$$\frac{d c(\ell; p)}{dx} = N \frac{I(p)}{s}.$$
(8)

Общее решение дифференциального уравнения (6) имеет следующую структуру:

$$\overset{\circ}{c}(x;p) = \overset{\circ}{\tilde{c}}(x;p) + \overset{\circ}{c}_{H}(x;p),$$
(9)

где $\tilde{c}(x; p)$ – общее решение соответствующего однородного дифференциального уравнения

$$\frac{d^{2}\tilde{\tilde{c}}(x;p)}{dx^{2}} - \frac{p(\tau_{r}p+1)}{D}\tilde{\tilde{c}}(x;p) = 0, \qquad (10)$$

 $c_{H}(x;p)$ – некоторое частное решение исходного неоднородного уравнения (9).

Для решения (10) составим характеристическое уравнение

$$\kappa^2 - \frac{p(\tau, p+1)}{D} = 0. \tag{11}$$

Корни уравнения (11)

$$\kappa_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}}$$

позволяют записать общее решение (10) в виде:

$$\overset{\circ}{\tilde{c}}(x;\rho) = A(\rho) \operatorname{sh}_{\sqrt{\frac{p(\tau,\rho+1)}{D}}} x + B(\rho) \operatorname{ch}_{\sqrt{\frac{p(\tau,\rho+1)}{D}}} x, \qquad (12)$$

где *А* (*p*), *В* (*p*) – произвольные постоянные интегрирования, подлежащие определению.

Частное решение $c_{\mu}(x;p)$ уравнения (6) можно записать в виде:

$$\overset{\circ}{C}_{_{H}}(x;p) = \frac{C_{0}}{p}.$$
 (13)

Подстановка (12) и (13) в (9) приводит к такому результату:

$$\overset{\circ}{c}(x;p) = A(p)\operatorname{sh}_{\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}} x + B(p)\operatorname{ch}_{\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}} x + \frac{c_0}{p}.$$
(14)

Коэффициенты *A* (*p*) и *B* (*p*) находим из краевых условий (7) и (8). Для этого продифференцируем (14) по *x* :

$$\frac{d c(x;p)}{dx} = \sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}} \left(A(p) \operatorname{ch}_{\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}} x + B(p) \operatorname{sh}_{\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}} x \right).$$
(15)

Из (15) при x = 0 имеем:

$$\frac{d c(o;p)}{dx} = A(p) \sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}}.$$
(16)

Сопоставление (7) и (16) приводит к такому результату:

$$A(p) = N \frac{I(p)}{s \sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}}}.$$
(17)

Подстановка (17) и $x = \ell$ в (15) дает:

$$\frac{d c(\ell; p)}{dx} = \frac{N I(p)}{s} \operatorname{ch}_{\sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}}} \ell + B(p) \sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}} \operatorname{sh}_{\sqrt{\frac{p(\tau, p+1)}{D}}} \ell.$$
(18)

Сопоставление (8) и (18) определяет коэффициент B(p).

$$B(p) = N \frac{\overset{\circ}{I}(p) \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}}{s \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}}.$$
(19)

Общее решение c(x; p), заданное выражением (14), с учетом (17) и (19) приобретает следующий вид:

$$\overset{\circ}{C}(x;p) = \frac{c_0}{p} + \frac{N I(p) \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \left(x - \frac{\ell}{2}\right)}{s \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}}.$$
(20)

В любой электрохимической системе на границе раздела «электрод – электролит» существует скачок электрического потенциала, однозначно определяемый при принятых нами допущениях значением концентрации электролита на граничной поверхности. Эта зависимость задается уравнениями Нернста, которые в исследуемом случае задаются следующими линейными соотношениями [1]:

$$\Delta^{-}(t) = g_0 + g_1 c(o;t), \tag{21}$$

$$\Delta^{+}(t) = g_{0} + g_{1}c(\ell;t), \qquad (22)$$

где $\Delta^{-}(t)$ – скачок потенциала на катоде; $\Delta^{+}(t)$ – скачок потенциала на аноде; $g_0 > 0$, $g_1 > 0$ – параметры линейной аппроксимации уравнения Нернста.

Применяя преобразования Лапласа к соотношениям (21) и (22), получаем следующие операторные зависимости:

$$\overset{\circ}{\Delta}^{-}(p) = \frac{g_{0}}{p} + g_{1} \overset{\circ}{c}(o; p),$$
(23)

$$\overset{t^{\circ}}{\Delta}(\boldsymbol{p}) = \frac{\boldsymbol{g}_0}{\boldsymbol{p}} + \boldsymbol{g}_1 \stackrel{\circ}{\boldsymbol{C}}(\ell; \boldsymbol{p}).$$
(24)

Напряжение на электрохимическом устройстве U(t) рассчитывается с помощью 2-го закона Кирхгофа:

$$\Delta^{+}(t) + I(t)r_{\mathfrak{s}} - \Delta(t) - U(t) = 0,$$

где $r_{\mathfrak{s}} = \frac{\ell}{\gamma_{\mathfrak{s}} s}$ – сопротивление столба электролита между пластинами. Здесь $\gamma_{\mathfrak{s}}$ – удельная

электропроводность электрона.

Из 2-го закона Кирхгофа получаем:

$$U(t) = \Delta^+(t) - \Delta^-(t) + I(t)r_{\mathfrak{s}}.$$
(25)

$$\overset{\circ}{\mathcal{U}}(p) = \overset{\circ}{\Delta}(p) - \overset{\circ}{\Delta}(p) + \overset{\circ}{I}(p)r_{3}.$$
(26)

Подставим (23) и (24) в (26).

$$\dot{U}(p) = g_1(\dot{c}(\ell; p) - \dot{c}(o; p)) + \dot{I}(p)r_3.$$
(27)

...

Получим *c*(*o*;*p*) и *c*(*l*;*p*) из (20):

$$\overset{\circ}{c}(o;p) = \frac{c_0}{p} + \frac{\overset{\circ}{NI}(p)}{s} \cdot \frac{\sinh\sqrt{\frac{p(\tau,p+1)}{D}}\frac{\ell}{2}}{\sqrt{\frac{p(\tau,p+1)}{D}}\cosh\sqrt{\frac{p(\tau,p+1)}{D}}\frac{\ell}{2}},$$
(28)

$$\overset{\circ}{c}(\ell;p) = \frac{c_0}{p} + \frac{\overset{\circ}{NI}(p)}{s} \cdot \frac{\operatorname{sh}\sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}}\frac{\ell}{2}}{\sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}}\operatorname{ch}\sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}}\frac{\ell}{2}}.$$
(29)

Из (27) с помощью (28), (29) получаем:

$$\overset{\circ}{U}(p) = \frac{2Ng_1 \operatorname{sh}\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}\frac{\ell}{2}}{s\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}\operatorname{ch}\sqrt{\frac{p(\tau_r p+1)}{D}}\frac{\ell}{2}} \cdot \overset{\circ}{I}(p) + r_{\mathfrak{s}} \overset{\circ}{I}(p).$$
(30)

Синтез электрической схемы замещения. Полученное соотношение (30) лежит в основе синтеза электрической схемы замещения.

Коэффициент при *I*(*p*) в первом слагаемом (30) является диффузионно-гиперболическим импедансом:

$$Z(p) = \frac{2Ng_1 \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}}{s\sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}}.$$

Обратная ему величина – проводимость – выражается так:

$$Y(p) = \frac{s}{2Ng_1} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{p(\tau_r p + 1)}{D}} \frac{\ell}{2}.$$
(31)

Разложим [2] гиперболическую функцию, входящую в (31), в следующий ряд:

$$\operatorname{cth}_{\sqrt{\frac{p(\tau_{r},p+1)}{D}}} \frac{\ell}{2} = \frac{2}{\ell\sqrt{\frac{p(\tau_{r},p+1)}{D}}} + \sqrt{\frac{p(\tau_{r},p+1)}{D}} \cdot \frac{\ell}{\pi^{2}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{p(\tau_{r},p+1)}{4D\pi^{2}}} \ell^{2} + k^{2}$$

Подставляя последнее разложение в (31) и опуская промежуточные выкладки, получаем: 2*s* 2*s* 2*s*

$$Y(p) = \frac{s}{2Ng_{1}\ell} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\frac{2s}{\ell g_{1}N} p^{2} + \frac{2s}{\ell g_{1}N\tau_{r}} p}{p^{2} + \frac{1}{\tau_{r}} p + \frac{4k^{2}\pi^{2}D}{\tau_{r}\ell^{2}}}.$$
(32)

Проводимость *Y*(*p*), определенная формулой (32), отвечает условиям [3] физической реализуемости пассивными электрическими элементами.

Покажем, что каждый член ряда в формуле (32) можно моделировать электрической схемой (рис. 2).

Импеданс схемы, приведенной на рис. 2, имеет вид:

$$Z_{k}(p) = \frac{p^{2}L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)}) + p(L_{k} + C_{k}r_{k}^{(1)}r_{k}^{(2)}) + r_{k}^{(2)}}{pC_{k}(pL_{k} + r_{k}^{(2)})}.$$



Рис. 2. Электрическая схема ветви замещения

Соответственно, проводимость ветви определяется выражением:

$$Y_{k}(p) = \frac{pC_{k}(pL_{k} + r_{k}^{(2)})}{p^{2}L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)}) + p(L_{k} + C_{k}r_{k}^{(1)}r_{k}^{(2)}) + r_{k}^{(2)}}.$$
(33)

Приведем выражение (33) к виду (32):

$$Y_{k}(p) = \frac{p^{2} \frac{1}{r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)}} + p \frac{r_{k}^{(2)}}{L_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})}}{p^{2} + p \frac{L_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})}{L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})} + \frac{r_{k}^{(2)}}{L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})}}.$$
(34)

Сопоставляя соответствующие коэффициенты в (32) и (34), получаем систему уравнений для определения параметров ветви электрической схемы замещения:

$$\begin{cases} \frac{1}{r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)}} = \frac{2s}{\ell g_{1}N}, \\ \frac{r_{k}^{(2)}}{L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})} = \frac{2s}{\ell g_{1}N\tau_{r}}, \\ \frac{L_{k} + C_{k}r_{k}^{(1)}r_{k}^{(2)}}{L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})} = \frac{1}{\tau_{r}}, \\ \frac{r_{k}^{(2)}}{L_{k}C_{k}(r_{k}^{(1)} + r_{k}^{(2)})} = \frac{4k^{2}\pi^{2}D}{\tau_{r}\ell^{2}}. \end{cases}$$

Решение последней системы уравнений приводит к следующим результатам:

$$C_{k} = \frac{s\ell}{2g_{1}Nk^{2}\pi^{2}D}; \ r_{k}^{(1)} = \frac{g_{1}N4k^{2}\pi^{2}\tau_{r}D}{2s\ell}; \ r_{k}^{(2)} = \frac{2k^{2}\pi^{2}\tau_{r}g_{1}ND}{s\ell}; \ L_{k} = \frac{2k^{2}\pi^{2}\tau_{r}^{2}Dg_{1}N}{s\ell}.$$

Учитывая структуру выражений (32) и (30), получаем полную электрическую схему замещения электрохимического устройства (рис. 3).



Рис. 3. Электрическая схема замещения электрохимического устройства

В этой схеме сопротивление r_g , моделирующее омические потери процесса поляризации электродов, вычисляется по формуле:

$$r_g=\frac{Ng_1\ell}{s}\,.$$

При исходных данных

$$s = 10 \text{ м}^2$$
; $\ell = 0,01 \text{ м}$; $g_1 = 0,025 \text{ B/(кмоль/м}^3)$; $N = 5,45 \text{ (кмоль/м}^3) \text{ м} \cdot \text{A}^{-1}$;
 $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ c}$; $\gamma_3 = 35 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; $D = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{c}^{-1}$

получаем следующие значения параметров электрической схемы замещения:

*r*_э = 2,857 Ом; *r_q* = 13,625 Ом;

$$C_1 = 0,225 \Phi; r_1^{(1)} = 6,813 \text{ Om}; r_1^{(2)} = 4,438 \cdot 10^{-6} \text{ Om}; L_1 = 4,438 \cdot 10^{-6} \text{ mkFh};$$

 $C_3 = 0,025 \Phi; r_3^{(1)} = 6,813 \text{ Om}; r_3^{(2)} = 39,942 \cdot 10^{-6} \text{ Om}; L_3 = 39,942 \cdot 10^{-6} \text{ mkFh}.$

Заключение. Полученная математическая модель и электрическая схема замещения электрохимического устройства могут быть использованы для инженерных и научных расчетов режимов работы этих устройств. Особенно эффективным использование этой модели может быть при изучении релаксационных и ключевых (быстропеременных) режимов коммутаций.

Библиографический список

1. Герасименко Ю.Я. Математическое моделирование электрохимических систем / Ю.Я. Герасименко. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2009. – 314 с.

2. Привалов И.И. Введение в теорию функций комплексного переменного / И.И. Привалов. – М.: Наука, 1977. – 444 с.

3. Толстов Ю.Г. Теория линейных электрических цепей / Ю.Г. Толстов. – М.: Высш. шк., 1978. – 280 с.

Материал поступил в редакцию 02.11.2011.

References

1. Gerasimenko Yu.Ya. Matematicheskoe modelirovanie e`lektroximicheskix sistem / Yu.Ya. Gerasimenko. – Novocherkassk: YuRGTU (NPI), 2009. – 314 s. – In Russian.

2. Privalov I.I. Vvedenie v teoriyu funkcij kompleksnogo peremennogo / I.I. Privalov. – M.: Nauka, 1977. – 444 s. – In Russian.

3. Tolstov Yu.G. Teoriya linejny`x e`lektricheskix cepej / Yu.G. Tolstov. – M.: Vy`ssh. shk., 1978. – 280 s. – In Russian.

MATHEMATICAL SIMULATION OF ELECTROCHEMICAL DEVICE WITH TERMINAL VELOCITY OF MASSTRANSFER IN ELECTROLYTE

E.Y. GERASIMENKO, Y.Y. GERASIMENKO

(Don State Technical University)

The initial-boundary value problem of the system research on the concentration and electrical fields in the doubleelectrode electrochemical device is suggested and solved. The problems on the conjugation of fields are considered. The electric equivalent circuit of the electrochemical device as an object with distributed parameters, which permit to keep rigorous calculations on the systems containing these devices, is developed.

Keywords: boundary conditions, electrolyte concentration, electrical potential step, Nernst equation, electric equivalent circuit.