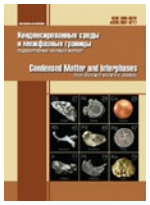

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 537.226
Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13970

Электрокинетические режимы поведения слабопроводящих жидкостей в условиях окислительно-восстановительного процесса

М. И. Петухов✉, **В. А. Демин**

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Целью работы является математическое моделирование процессов транспорта и взаимодействия ионов в слабопроводящей жидкости, помещенной между двумя плоскими металлическими электродами, в условиях окислительно-восстановительного процесса.

Постановка задачи: Основными процессами, которые описываются в рамках предлагаемой физико-математической модели, являются диффузия, электромиграция, рекомбинация и диссоциация. Присутствие разности потенциалов на электродах приводит к тому, что формируемое в жидкости электрическое поле смещает ионы, появляющиеся в результате диссоциации ионных пар. Это приводит к концентрационной поляризации, т.е. накоплению ионов у противоположно-заряженных электродов и образованию концентрационных пограничных слоев. Ионы, непосредственно контактирующие с электродами, нейтрализуются обратно в ионные пары, поведение которых описывается отдельным уравнением переноса. В зависимости от приложенной к электродам разности потенциалов в системе наблюдаются два режима электропроводности. При малых напряженностях электрического поля ток поддерживается за счет нейтрализации ионов на электродах вследствие быстрой диссоциации и рекомбинации в приэлектродных областях. Ионы в данном случае не сильно отдаляются от электродов. В свою очередь, при больших напряженностях энергии электрического поля достаточно для того, чтобы организовать миграцию ионов через все межэлектродное пространство. Таким образом, при малых разностях потенциалов прохождение тока лимитируется интенсивностью рекомбинации и диссоциации, в то время как при больших – скоростью переноса ионов от одного электрода к другому. Данное обстоятельство прослеживается в вольтамперных характеристиках, на начальных участках которых имеется множество точек перегиба. Однако при смене медленной стадии электропроводности вольтамперная характеристика принимает линейный характер.

Выводы: Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что варьирование значений кинетических коэффициентов и коэффициента электропроводности позволяет независимым образом корректировать участки вольтамперных характеристик, отвечающие за тот или иной режим прохождения тока.

Ключевые слова: электропроводность, численное моделирование, диффузия, диссоциация, рекомбинация, вольтамперная характеристика

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Пермского края (проект № 24-29-20277).

Для цитирования: Петухов М. И., Демин В. А. Электрокинетические режимы поведения слабопроводящих жидкостей в условиях окислительно-восстановительного процесса. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;26(3): 415–424. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13970

✉ Петухов Максим Иванович, e-mail: geniusmaxp@yandex.ru
© Петухов М. И., Демин В. А., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original articles

Research article
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13970

Electrokinetic regimes of weakly conducting liquids under conditions of oxidation-reduction process

M. I. Petukhov✉, V. A. Demin

Perm State University,
15, ul. Bukireva, Perm 614990, Russian Federation

Abstract

Objectives: The purpose of the work is mathematical modeling of the transport processes and interaction of ions in a weakly conducting liquid placed between two flat metal electrodes under conditions of a redox process.

Problem statement: The main mechanisms described within the proposed physical and mathematical model are the diffusion, electromigration, recombination, and dissociation. The presence of a potential difference between the electrodes causes the electric field generated in the liquid to displace ions resulting from the dissociation of ion pairs. This leads to concentration polarization, i.e. the accumulation of ions near oppositely charged electrodes and the formation of concentration boundary layers. Ions in direct contact with the electrodes are neutralized back into ion pairs, the behavior of which is described by a separate transport equation. Depending on the potential difference applied to the electrodes, two conductivity regimes are observed in the system. At low electric field strengths, the current is maintained due to the neutralization of ions at the electrodes because of rapid dissociation and recombination in the near-electrode regions. In this case, the ions do not diffuse very far from the electrodes. In turn, at high intensities, the electric field energy is sufficient to drive ion migration across the entire interelectrode space. Thus, at low potential differences, current flow is limited by the intensity of recombination and dissociation, while at high potential differences, it is limited by the rate of ion transfer from the one electrode to other. This circumstance is evident in the current-voltage characteristics, which have multiple inflection points in the initial sections. However, as the slow stage of electrical conductivity passes, the current-voltage characteristic becomes linear.

Conclusions: The calculation results allow us to conclude that the varying values of the kinetic coefficients and the electrical conductivity coefficient allows independent adjustment of the regions of the current-voltage characteristics responsible for a particular regime of current flow.

Keywords: Electroconductivity, Numerical simulation, Diffusion, Dissociation, Recombination, Voltage-current characteristic

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation and Perm Region (Grant No. 24-29-20277).

For citation: Petukhov M. I., Demin V. A. Electrokinetic regimes of weakly conducting liquids under conditions of oxidation-reduction process. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;26(3): 415–424. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13970

✉ Maxim I. Petukhov, e-mail: geniusmaxp@yandex.ru
© Petukhov M. I., Demin V. A., 2026

1. Введение

Физико-химические закономерности протекания электрического тока через жидкий диэлектрик, находящийся между двумя электродами, на которых поддерживается постоянная разность потенциалов, являются объектом активного изучения на протяжении многих десятилетий [1, 2]. Тем не менее, на данный момент нельзя говорить о всестороннем описании процессов электропроводности указанной системы. Сложности, возникающие в ходе исследований и не дающие объяснения экспериментов в рамках единой теории, обусловлены множеством факторов, таких как многообразие приэлектродных процессов [3–5], сложная кинетика комплексообразования [6, 7], влияние конвективного тепло- и массопереноса [8, 9] и пр. Несмотря на наличие уже разработанных теорий, описывающих явление электропроводности, множество эффектов, приводящих в том числе к точкам перегиба в вольтамперных характеристиках, требуют более тщательного анализа, который как правило сводится к учету влияния того или иного осложняющего фактора.

Зачастую при теоретическом исследовании прохождения тока через слабопроводящие жидкости используют так называемое электрогидродинамическое приближение, в рамках которого анализируется влияние на жидкость электрического поля с относительно большой напряженностью. Это позволяет значительно упростить уравнения переноса ионов, исключая из них слагае-

мое, отвечающее за диффузию [10–12]. Несмотря на технические преимущества данного подхода он не дает возможность описать электропроводность в случае слабых электрических полей, когда диффузионные потоки будут конкурировать с электромиграционными. Помимо этого, в подобных постановках зачастую возникают вопросы справедливости граничных условий [13].

Особое внимание в последние годы уделяется моделированию электропроводности мембран [14–16]. В отличие от работ [10–13] здесь математическая постановка учитывает диффузионное слагаемое. Слабопроводящая мембранная система в рассматриваемых постановках погружена в раствор электролита, что позволяет упростить граничное условие на концентрацию до условия первого рода. Данное обстоятельство позволяет не только получить численные результаты с относительной легкостью, но и сравнить их с экспериментом.

В работе [17] при описании электропроводности жидкого диэлектрика между плоскими электродами предпринята попытка сохранить диффузию и электромиграцию в уравнениях переноса и одновременно учесть в граничных условиях на электродах возможность появления и уничтожения ионов. Однако, несмотря на то, что учет приэлектродных процессов, пусть и в модельной форме, представляется очень актуальной задачей, предложенный подход не позволяет приблизиться к результатам экспериментов, т.к. введенные в граничные условия коэффициенты [17], отвечающие за, соответственно, появление и уничтожение ионов нельзя ассоциировать с конкретным процессом и измерить.

Важно отметить, что ни в одной из вышеупомянутых работ не учитывается влияние распределения ионных пар на процесс электропроводности как в объеме жидкого диэлектрика, так и в приэлектродном пространстве. Концентрация ионных пар в рассмотренных постановках присутствует как параметр, регулирующий интенсивность диссоциации в уравнении переноса ионов. Наличие такого параметра заставляет рассматривать все перечисленные постановки как предельный случай электропроводности в слабоионизированной среде, что далеко не всегда может быть справедливым.

Так, к примеру, при анализе электропроводности расплава бензойной кислоты производятся эксперименты как с веществом, предварительно находящимся в условиях 100 % влажности, так и с предварительно “высушенным” веществом [18]. Результаты исследований показывают, что ионные пары в расплаве бензойной кислоты присутствуют в виде комплексов ее молекул и молекул воды. Таким образом, регулируя условия выдержки бензойной кислоты, можно очень сильно повлиять на количество ионных пар и, соответственно, степень ионизации на заданных режимах электропроводности. Исследование свойств именно этого вещества представляет собой большую актуальность, поскольку расплав бензойной кислоты применяется для протонирования кристаллов ниобата лития при создании интегральных оптических схем. Наличие в расплаве примесей сильно влияет на свойства волноводов, получаемых в ходе технологического процесса. В частности, присутствие примеси бензоата лития, формирующейся из продуктов реакции протонного обмена [19, 20], способно уменьшить интенсивность наводороживания кристалла [21]. Более того, как показывается в [19, 20] неотъемлемым эффектом, сопровождающим протонный обмен, является образование вблизи кристалла ионного пограничного слоя, характеристики которого также способны повлиять на конечный продукт и определяются электрокинетическими свойствами расплава. Согласно более ранним экспериментам [21], внешнее электрическое поле, сгенерированное вблизи протонируемой поверхности кристалла, позволяет значительно изменить характеристики получаемого волновода. Для того, чтобы смоделировать процесс протонного обмена с учетом данного поля необходимо иметь детальное представление о том, какие именно явления наблюдаются в жидких диэлектриках, через которые пропускается электрический ток.

В связи с этим, в настоящей работе предлагается математическая модель, и с помощью нее описывается влияние распределения ионных пар на процесс электропроводности слабопроводящей среды, помещенной между двумя электродами.

2. Постановка задачи

Рассмотрим в качестве слабопроводящей жидкости расплав, по кинетике молекул похожий на расплав бензойной кислоты с небольшой примесью воды и заключенный между двумя плоскими металлическими электродами, на которых поддерживается постоянная разность потенциалов. Поскольку электроды считаются плоскими, достаточно рассмотреть одномерную задачу, в которой начало оси x совпадает с расположением положительного электрода. Отри-

цательный электрод расположен в точке с координатой h. В объеме расплава за счет диссоциации постоянно образуются положительный гидроксоний и отрицательный бензоат-ион [18]. Наличие электрического поля приводит к тому, что ионы начинают мигрировать в сторону противоположно заряженных электродов. Диффузия, электромиграция и взаимные превращения ионов описываются при помощи следующих уравнений [10]:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D_{\pm} n_{\pm}'' \pm k_{\pm}\left(n_{\pm}'\varphi' + n_{\pm}\varphi''\right) - \\ -k_R n_+ n_- + 2k_D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \quad (1)$$

где $n_{\pm}(x,t)$, и $n_0(x,t)$ – распределения концентрации положительных и отрицательных ионов, а также ионных пар, $\varphi(x,t)$ – поле электрического потенциала, $D_{\pm}$ и $k_{\pm}$ – коэффициенты диффузии и подвижности соответствующих ионов, k_R и k_D – коэффициенты рекомбинации и диссоциации:

$$k_R = \frac{e\left(k_+ + k_-\right)}{\varepsilon_0 \varepsilon},\ k_D = \frac{3e\left(k_+ + k_-\right)}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon a^3} \exp\left(\frac{-2L_b}{a}\right),$$

$I_1(z)$ – модифицированная функция Бесселя первого рода, $z = L_b/L_e$:

$$L_b = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0 \varepsilon kT},\ L_e = \sqrt{\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon \left|\varphi'\right|}}.$$

Подвижности определялись при помощи соотношения Эйнштейна:

$$k_{\pm} = \frac{eD_{\pm}}{k_B T}.$$

Параметры e, ε_0, ε, k_B, T и a – элементарный заряд, электрическая постоянная, диэлектрическая проницаемость, постоянная Больцмана, температура и характерное расстояние между ионами в ионной паре. Штрихом обозначаются производные по координате.

Неоднородности, возникающие в распределении концентраций ионов и связанные с различием в коэффициентах подвижности, приводят к формированию сложного распределения электрического поля между электродами. Данное поле описывается при помощи уравнения Пуассона:

$$\varepsilon_0 \varepsilon \varphi'' = e\left(n_+ - n_-\right). \quad (2)$$

Комбинация уравнений (1)–(2) позволяет автоматически включить в постановку задачи концентрационное перенапряжение [8], связанное с ростом концентраций ионов в приэлектродных пограничных слоях. С точки зрения электрохимии наличие концентрационной поляризации приводит к изменению потенциала электрода (концентрационному перенапряжению), величину которого можно оценить, пользуясь термодинамическими соотношениями, выведенными в [3, 8]. В нашей математической модели эффект, аналогичный перенапряжению, появляется из-за соответствующей связи уравнений электростатики и переноса.

В отличие от более ранних работ, посвященных моделированию процесса электропроводности, распределение ионных пар также является неоднородным и подчиняется отдельному уравнению переноса, неразрывно связанным с распределением ионов:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D_0 n_0'' + k_R n_+ n_- - 2k_D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \quad (3)$$

где D_0 – коэффициент диффузии ионных пар, вычисляемый согласно [23] для случая, когда абсолютное значение заряда ионов разных знаков одинаково и равно e:

$$D_0 = \frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-}.$$

В начальный момент времени концентрации ионов были равны нулю, а в расплаве присутствовали только ионные пары с концентрацией $\bar{n}_0$. Для упрощения расчетов в этот же момент времени также задавалось распределение электрического потенциала:

$$n_{\pm}\left(t=0\right) = 0,\ n_0\left(t=0\right) = \bar{n}_0,\ \varphi\left(t=0\right) = \varphi_0\left(1 - \frac{x}{h}\right).$$

На электродах поддерживается постоянная разность потенциалов φ_0 таким образом, чтобы вектор напряженности электрического поля был направлен вдоль оси x. Вместе с этим в рассматриваемой постановке моделируется случай окислительно-восстановительного процесса, т.е. ионы, достигающие противоположно заряженного электрода, нейтрализуются (рис. 1). Для простоты будем считать, что и бензоат-ион и гидроксоний превращаются в изначальную ионную пару после контакта с электродом противоположного знака посредством промежуточных химических реакций, которые не рассматриваются в явной форме. В ответ на нейтрализацию со стороны электродов в расплав появляется по-

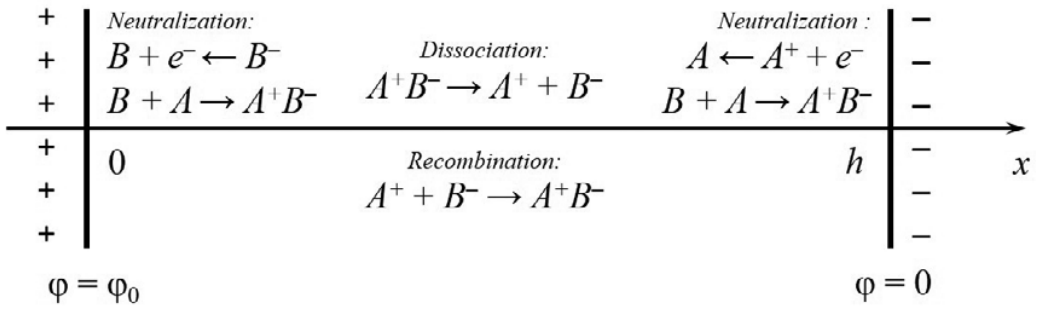

Рис. 1. Система координат и схематичное изображение реакций

ток ионных пар. На электродах, имеющих тот же знак, что и ионы, поток последних должен быть равен нулю. Таким образом граничные условия для системы уравнений (1)–(3) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} x=0:\quad & -D_+n_+' - k_+n_+\varphi' = 0,\\ & -D_n_' + k_n_\varphi' = \frac{\sigma\varphi'}{e}, \\ & D_0n_0' = \frac{\sigma\varphi'}{2e},\quad \varphi=\varphi_0, \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} x=h:\quad & -D_+n_+' - k_+n_+\varphi' = -\frac{\sigma\varphi'}{e},\\ & -D_n_' + k_n_\varphi' = 0, \\ & D_0n_0' = -\frac{\sigma\varphi'}{2e},\quad \varphi=0. \end{aligned} \tag{5}$$

В данных граничных условиях фигурирует величина σ, имеющая смысл электропроводности расплава. Граничные условия (4)–(5) предполагают, что на электродах отсутствует электроосаждение или электрорастворение вещества, т.е. рассматриваемый в математической модели процесс можно назвать окислительно-восстановительным [9].

Сформулированная задача решалась в безразмерных переменных. Координата, время, концентрации и электрический потенциал нормировались, соответственно, на h, h^2/D_+, $\bar{n}_0$ и φ_0. После процедуры обезразмеривания краевая задача и начальные условия принимали следующий вид:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial n_\pm}{\partial t} = \\ &= A_\pm n_\pm'' \pm B_\pm\left(n_\pm'\varphi' + n_\pm\varphi''\right) - Cn_+n_- + 2D\frac{I_1(z)}{z}n_0, \end{aligned} \tag{6}$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = A_0n_0'' + Cn_+n_- - 2D\frac{I_1(z)}{z}n_0, \tag{7}$$

$$\varphi'' = E\left(n_+ - n_-\right), \tag{8}$$

$$\begin{aligned} x=0:\quad & -A_+n_+' - B_+n_+\varphi' = 0,\\ & -A_n_' + B_\varphi' = \bar{\sigma}\varphi', \\ & A_0n_0' = \frac{\bar{\sigma}\varphi'}{2},\quad \varphi=1, \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} x=1:\quad & -A_+n_+' - B_+\varphi' = -\bar{\sigma}\varphi',\\ & -A_n_' + B_\varphi' = 0, \\ & A_0n_0' = -\frac{\bar{\sigma}\varphi'}{2},\quad \varphi=0, \end{aligned} \tag{10}$$

$$A_\pm = \frac{D_\pm}{D_+},\quad A_0 = \frac{D_0}{D_+},\quad B_\pm = \frac{k_\pm\varphi_0}{D_+},\quad C = \frac{k_R\bar{n}_0h^2}{D_+},$$

$$D = \frac{k_Dh^2}{D_+},\quad E = \frac{e\bar{n}_0h^2}{\varepsilon_0\varepsilon\varphi_0},\quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma\varphi_0}{e\bar{n}_0D_+},$$

$$n_\pm\left(t=0\right)=0,\quad n_0\left(t=0\right)=1,\quad \varphi\left(t=0\right)=1-x.$$

3. Метод решения

Сформулированная задача решалась численно в математическом пакете Comsol Multiphysics при помощи вычислительного алгоритма MUMPS (MUltifrontal Massively Parallel sparse direct Solver). Наличие слагаемых, отвечающих за рекомбинацию и диссоциацию в уравнениях (6) и (7), требует, чтобы на расчетную область приходилось сравнительно большое число элементов. Более того, для разрешения пограничных слоев, образующихся у поверхностей электродов, необходимо сгущение вычислительной сетки у границ расчетной области. В связи с этим во время решения генерировалась симметричная относительно центра расчетной области неоднородная сетка со сгущением вблизи точек $x = 0$ и $x = 1$. Общее рабочее число элементов сетки составляло 120000.

В ходе решения моделировались случаи с различными значениями электропроводности и параметров, определяющих кинетику отрицательных ионов, что позволило получить семейство вольтамперных характеристик и рас-

ширить тем самым область применения результатов на множество веществ. Необходимо отметить, что значение электропроводности для простоты бралось существенно меньшим, чем то, что получалось в эксперименте [18], что, тем не менее, не изменяет сути полученных результатов. Характерные значения, которые принимали электропроводность, коэффициент диффузии отрицательных ионов и разность потенциалов: $\sigma = 5\cdot10^{-13} \ldots 2\cdot10^{-12}$ См/м, $D_- = 5\cdot10^{-10} \ldots 2\cdot10^{-9}$ м^2/с, $\varphi_0 = 0 \ldots 8000$ В. Остальные параметры сохраняли свое значение: $h = 0.01$ м, $D_+ = 0.5\cdot10^{-8}$ м^2/с, $\varepsilon = 10$, $T = 300$ К, $a = 5\cdot10^{-10}$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м$^{-3}$.

4. Результаты и обсуждение

Вне зависимости от значений управляющих параметров $A_\pm$, A_0, $B_\pm$, C, D, E, $\bar{\sigma}$, расчеты всегда приводят к стационарному режиму ($\partial/\partial t = 0$), характеризующемуся тем, что вблизи положительного и отрицательного электродов накапливаются, соответственно, отрицательные и положительные ионы. В зависимости от значения приложенной к электродам разности потенциалов φ_0 распределения всех рассчитываемых величин претерпевают сильные изменения. Так, при малых φ_0 (рис. 2a) преимущественно во всем расплаве за исключением приэлектродных областей, ионы присутствуют с одинаковыми значениями концентраций. Вблизи же электродов формируются тонкие пограничные слои, в которых разность концентраций резко увеличивается. Это также приводит к резкому скачку электрического поля (рис. 3a). Протекание электрического тока в данной ситуации обеспечивается

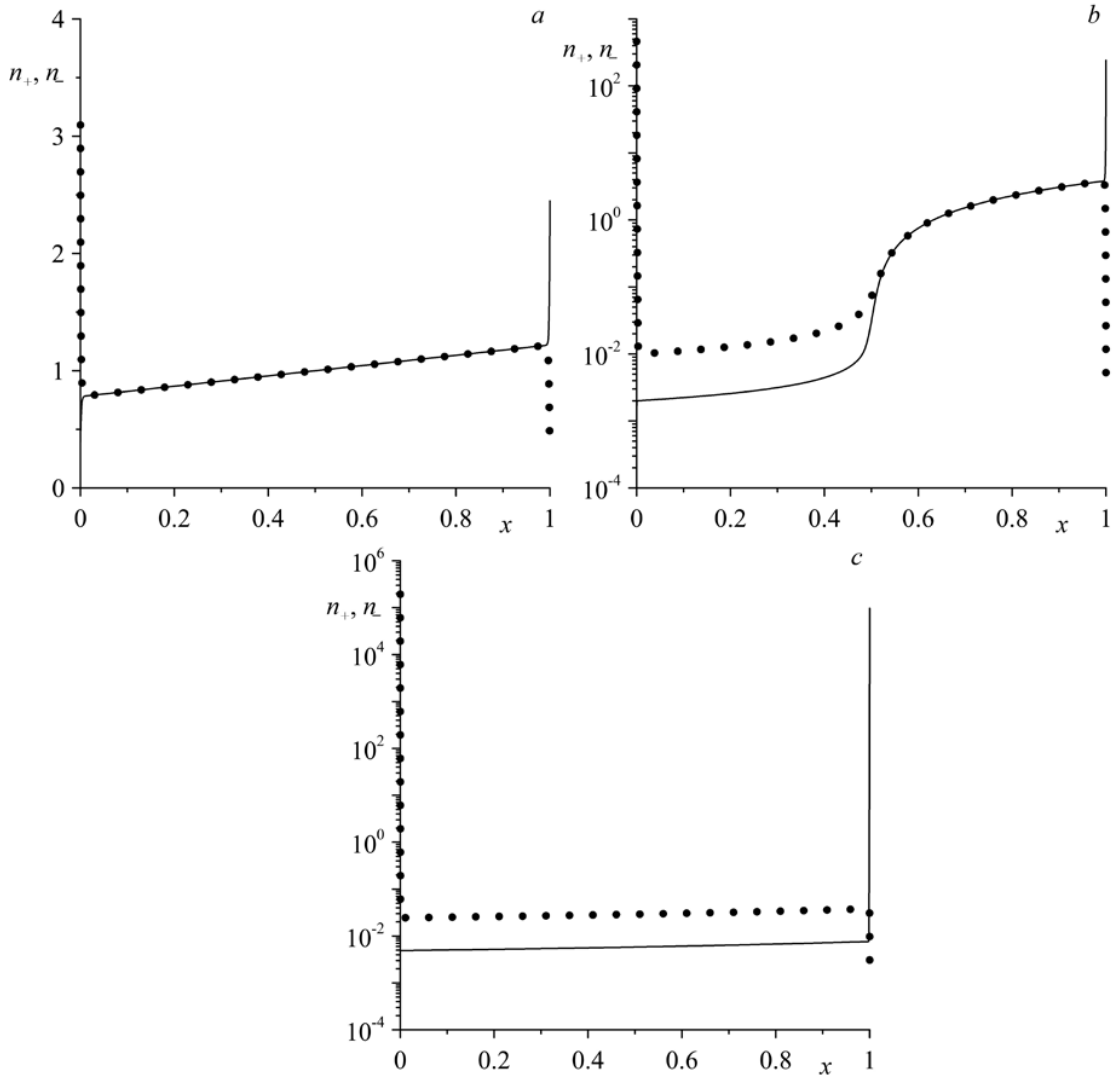

Рис. 2. Распределения положительных (сплошные линии) и отрицательных (точки) ионов в зависимости от приложенной к электродам разности потенциалов при $D_- = 5\cdot10^{-10}$ м^2/с, $\sigma = 5\cdot10^{-13}$ См/м: *a* – $\varphi_0 = 0.2$ В, *b* – $\varphi_0 = 100$ В, *c* – $\varphi_0 = 1000$ В

главным образом за счет диссоциации и рекомбинации в приэлектродных областях.

Увеличение φ_0 приводит к искажению профилей (рис. 2b). Постепенно, со стороны положительного электрода, в объеме расплава появляется область, в которой ионы имеют ненулевую разность концентраций. Напряженность электрического поля в данной области существенно больше, чем в той, где ионы находятся в равных концентрациях (рис. 3a). Из-за увеличения напряженности электромиграция ионов становится более интенсивной. Тем не менее энергии поля пока недостаточно для организации сквозного тока ионов от одного электрода к другому. На определенном удалении от положительного электрода вероятность рекомбинации мигрирующих ионов существенно вырастает, и их концентрации выравниваются. Таким образом, область равных концентраций выполняет роль области стагнации, в которой процессы транспорта замедляются.

Дальнейший рост φ_0 делает энергию электрического поля между электродами достаточной для организации сквозного тока, т.е. миграции ионов во всем межэлектродном пространстве от одного электрода к другому. Область неравных концентраций занимает практически все межэлектродное пространство (рис. 2c). Иными словами, при больших разностях потенциалов можно говорить о пространственном разделении зарядов во всем объеме. Распределение электрического потенциала устремляется к линейному в объеме расплава. Можно также отметить, что постепенное вытеснение области стагнации приводит к существенно большей степени ионизации расплава (рис. 3b).

Изменения, происходящие в расплаве при увеличении разности потенциалов на электродах, также приводят к нелинейности вольтамперной характеристики. Результирующий удельный ток, протекающий между электродами, вычислялся при помощи следующего размерного выражения:

$$i = \int_0^h \left(j_+ - j_-\right) dx =$$

$$= \int_0^h \left(-D_+ n_+' - k_+ n_+ \varphi' + D_- n_-' - k_- n_- \varphi'\right) dx,$$

где $j_\pm$ – плотности тока, соответствующие определенным типам ионов.

Начальный участок вольтамперных характеристик, отвечающий наличию в межэлектродном пространстве области стагнации, демонстрирует нелинейный рост силы тока. Как показали расчеты, кинетика ионов определяет значения силы тока на данном участке. К примеру, увеличение коэффициента диффузии отрицательных ионов и, как следствие, увеличение их подвижности, а также коэффициента диффузии ионных пар, диссоциации и рекомбинации, приводит к увеличению темпа роста удельной силы тока (рис. 4a).

В свою очередь, исчезновение области стагнации приводит к тому, что вольтамперные ха-

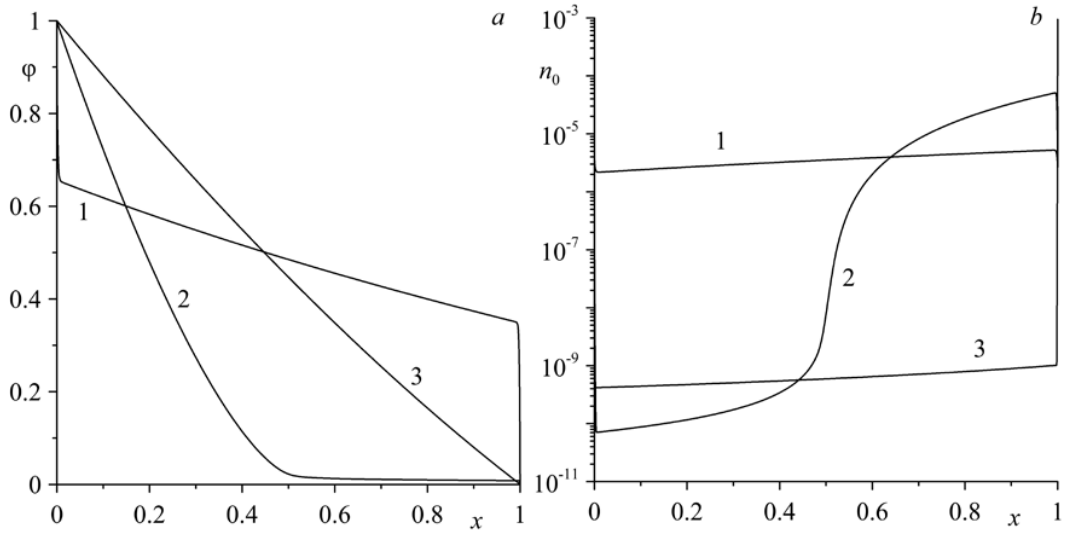

Рис. 3. Распределения электрического потенциала (*a*) и ионных пар (*b*) в зависимости от приложенной к электродам разности потенциалов при $D_- = 5 \cdot 10^{-10}$ м^2/с, $\sigma = 5 \cdot 10^{-13}$ См/м: 1 – $\varphi_0 = 0.2$ В, 2 – $\varphi_0 = 100$ В, 3 – $\varphi_0 = 1000$ В

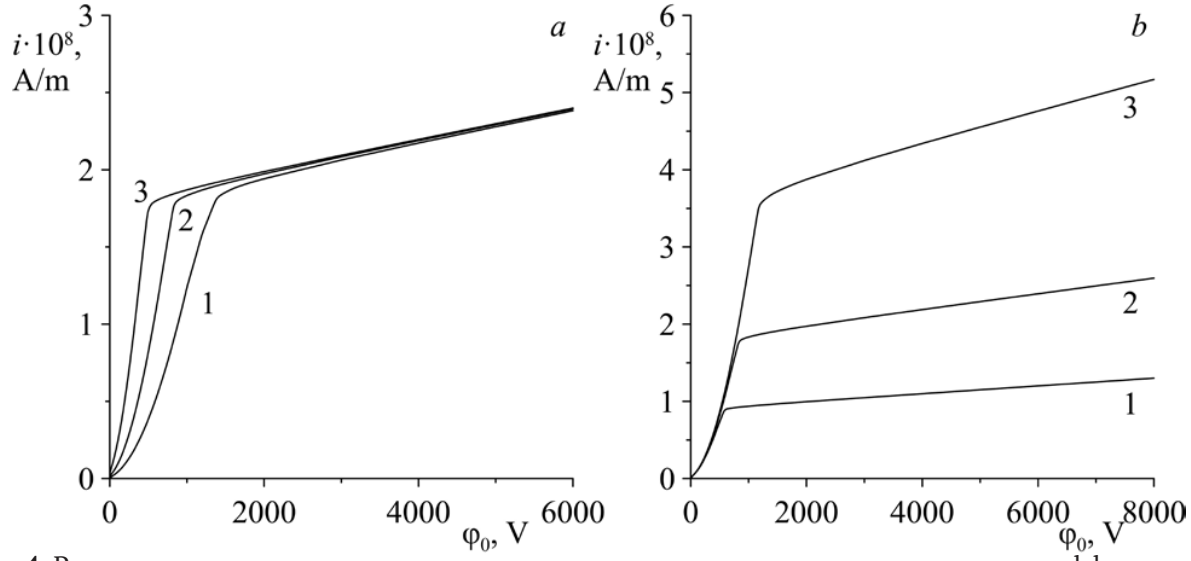

Рис. 4. Размерные вольтамперные характеристики при варьировании кинетических коэффициентов и электропроводности: *a*) 1 – D_- = 5·10^{-10} м^2/с, 2 – D_- = 10^{-9} м^2/с, 3 – D_- = 2·10^{-9} м^2/с, σ = 10^{-12} См/м; *b*) 1 – σ = 5·10^{-13} См/м, 2 – σ = 10^{-12} См/м, 3 – σ = 2·10^{-12} См/м, D_- = 5·10^{-10} м^2/с

рактеристики приобретают линейный характер. Угол наклона линейного участка определяется величиной электропроводности σ (рис. 4b). Интересно отметить, что изменение кинетики ионов никак не сказывается на наклоне линейного участка, а изменение электропроводности, в свою очередь, регулирует главным образом только наклон линейного участка. Таким образом, регулируя данные параметры, можно независимым образом влиять на режимы протекания электрического тока в слабопроводящих жидкостях.

Полученные результаты позволяют четко определить момент, во время которого меняется фактор, лимитирующий течение электрического тока [3, 8]. Так, при малых φ_0, когда течение тока связано только с приэлектродными пограничными слоями, сила тока определяется именно диссоциацией и рекомбинацией ионов и ионных пар, а диффузионные явления не вносят в ток заметного вклада. Как известно, сопротивление электролитов в случае малых разностей потенциалов определяется главным образом приэлектродными процессами. Таким образом, диссоциация и рекомбинация в представленной модели отвечают за ту часть химического перенапряжения, которая задается свойствами жидкости. Потенциальный учет процессов, происходящих непосредственно в электродах (идея предложена в работах [8]), может скорректировать начальные участки вольтамперных характеристик, однако качественно не изменит результатов. Кривые, которые демонстрируются на рис. 3а, таким образом, можно интерпретировать как сравнение вольтамперных характеристик у трех веществ, кинетика которых различна, но взаимодействие с электродами одинаково.

В свою очередь, когда между электродами появляется сквозной ток, сопротивление, связанное с химическим перенапряжением, становится пренебрежимо малым по сравнению тем, что связано с концентрационным перенапряжением. Количественной характеристикой концентрационного перенапряжения в рамках предложенной модели является электропроводность. Таким образом, на рис. 4b сравниваются вольтамперные характеристики трех веществ, диссоциационно-рекомбинационные свойства и взаимодействие с электродами которых одинаковы, однако способность проводить электрический ток – разная. Результаты, представленные на рис. 4a и 4b, позволяют охарактеризовать различные механизмы, отвечающие за прохождение тока в рассматриваемой системе.

5. Заключение

Как показали расчеты, в течении электрического тока через слабопроводящую среду можно выделить два режима, в которых сила тока лимитируется различными факторами. Если при малых разностях потенциалов определяющей является кинетика ионов, то при больших – электропроводность в объеме жидкости. Варьирование значений кинетических коэффициентов или электропроводности позволяет независимым образом регулировать участки вольтамперных

характеристик системы. Если значения кинетических коэффициентов определяют, главным образом, приэлектродные процессы, и, соответственно, начальные участки вольтамперных характеристик, то электропроводность управляет интенсивностью сквозного тока между электродами и линейным участком характеристик.

Заявленный вклад авторов

Петухов М. И. – разработка математической модели, проведение расчетов, написание текста, обсуждение результатов. Демин В. А. – разработка математической модели, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kim S. J., Wang Y.-C., Lee J. H., Jang H., Han J. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel. *Physical Review Letters*. 2007;99: 044501. https://doi.org/10.1103/physrevlett.99.044501

2. Ganchenko G. S., Shelistov V. S., Olberg I. I., Morshneva I. V., Demekhin E. A. A study of electroconvection during uniform flow of an electrolyte solution through an ion-selective region. *Colloid Journal*. 2025;87: 454–461. https://doi.org/10.1134/s1061933x25600551

3. Антропов Л. И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа; 1975. 568 с.

4. Newman J., Balsara N. P. *Electrochemical systems*. Wiley; 2021. 608 p.

5. Гамбург Ю. Д., Поляков Н. А. Электрокристаллизация металлов и сплавов в работах лаборатории строения поверхностных слоев ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина. *Журнал физической химии*. 2020;94(3): 349–357. https://doi.org/10.31857/s0044453720030103

6. Жакин А. И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *Успехи физических наук*. 2003;173(1): 51–68. https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200301c.0051

7. Жакин А. И. Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках. *Электронная обработка материалов*. 2015;51(4): 49–60. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-agregirovaniya-v-nepolyarnyh-zhidkih-dielektrikah/viewer

8. Левич В. Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Государственное издательство физико-химической литературы; 1959. 700 с.

9. Остроумов Г. А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М.: Наука; 1979. 322 с.

10. Pontiga F., Castellanos A. Physical mechanisms of instability in a liquid layer subjected to an electric field and a thermal gradient. *Physics of Fluids*. 1994;6: 1684–1701. https://doi.org/10.1063/1.868231

11. Smorodin B. L., Kartavykh N. N. Periodic and chaotic oscillations in a low conducting liquid in an alternating electric field. *Microgravity Science and Technology*. 2020;32: 423–434. https://doi.org/10.1007/s12217-020-09779-y

12. Nekrasov O., Smorodin B. The electroconvective flows of a weakly conducting liquid in the external DC and AC electric fields. *Microgravity Science and Technology*. 2022;34: 75. https://doi.org/10.1007/s12217-022-10002-3

13. Ильин В. А., Задорожный Н. И. Устойчивость слабопроводящей жидкости в электрическом поле при униполярной автономной инжекции заряда. *Вестник Пермского университета. Физика*. 2022;4: 27–33. https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-4-27-33

14. Melnikov S. Ion transport and process of water dissociation in electromembrane system with bipolar membrane: modelling of symmetrical case. *Membranes*. 2022;13: 47. https://doi.org/10.3390/membranes13010047

15. Ganchenko N., Repina M., Ganchenko G., Demekhin E. Thermodiffusion in electrolyte between electric membranes under external electric field. *Microgravity Science and Technology*. 2020;32: 1199–1210. https://doi.org/10.1007/s12217-020-09842-8

16. Zhang P., Wan Z., Wei P., Wang P., Liu W. Controlling electroconvective flow via circular geometry. *Physics of Fluids*. 2025;37: 052020. https://doi.org/10.1063/5.0265294

17. Блощицын В. В., Стишков Ю. К., Шапошников А. М. Моделирование процессов ионной проводимости многокомпонентных слабопроводящих сред в MATLAB. *Вестник Санкт-Петербургского университета*. 2008;10(3): 114–120. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-protsessov-ionnoy-provodimosti-mnogokomponentnyh-slaboprovodyaschih-sred-v-matlab-114/viewer

18. Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 315–320. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853

19. Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Kuneva M. Dynamics of the proton exchange process in benzoic acid interacting with lithium niobate crystals. *Langmuir*. 2023;39: 10855–10862. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00957

20. Петухов М. И., Усатов М. В. Релаксация ионного пограничного слоя в задаче протонного обмена. *Вестник Пермского университета. Физика*. 2024;1: 16–23. https://doi.org/10.17072/1994-3598-2024-1-16-23

21. Pitt C. W., Burbie G., Wan T. Electric-field-assisted proton-exchanged optical waveguides in lithium niobate. *Electronic Letters*. 1987;23(19): 987–989. https://doi.org/10.1049/el:19870693

22. Kichigin V. I., Petukhov I. V., Mushinsky S. S., … Volyntsev A. B. Structure and properties of proton exchange waveguides on Z cut of lithium niobate crystal fabricated in molten benzoic acid with the addition of lithium benzoate. In: *International Conference and Seminar of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices*. 2012; 238–241. https://doi.org/10.1109/edm.2012.6310225

23. Эрдеи-Груз Т. *Явления переноса в водных растворах*. М.: Мир, 1976. 586 с.

Информация об авторах

Петухов Максим Иванович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории интегральной фотоники Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0001-8771-6893

geniusmaxp@yandex.ru

Демин Виталий Анатольевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики *Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).*

https://orcid.org/0000-0002-6095-1380

demin@psu.ru

Поступила в редакцию 31.07.2025; одобрена после рецензирования 10.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.09.2026.