

С. И. Геращенко, С. М. Геращенко, Е. В. Кучумов

ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ ДИНАМИКИ ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Аннотация. Рассмотрены вопросы моделирования электрохимических процессов при разработке методов и средств контроля динамики воспалительных процессов. Основной моделью является электрохимическая ячейка, которая рассмотрена с позиции термодинамики и диффузии электрически заряженных частиц. В конце получены уравнения, позволяющие связать термодинамическое и статистическое описание явлений в электрохимической ячейке.

Ключевые слова: математическое моделирование, электрохимическая ячейка, методы и средства контроля, динамика воспалительных процессов.

Abstract. This article is dedicated to some modeling problems of electrochemical methods and control ways of inflammatory process dynamics. Electrochemical cell is a main model which analyse from points of thermodynamics and diffusion of electric particles. At the end of paper was obtaining equations which could associate thermodynamic and statistic description of effects in electrochemical cell.

Keywords: mathematical modeling, electrochemical cell, methods and control ways, inflammatory process dynamics.

Наиболее простой и в то же время базовой моделью, описывающей процессы протекания электрического тока через раствор электролита между двумя электродами при наличии химических превращений, является электрохимическая ячейка (рис. 1). Она состоит из двух электродов 1, корпуса 2, электролита 3 и выводов 4. Электроды соединяются с электрическими выводами и закреплены в корпусе.

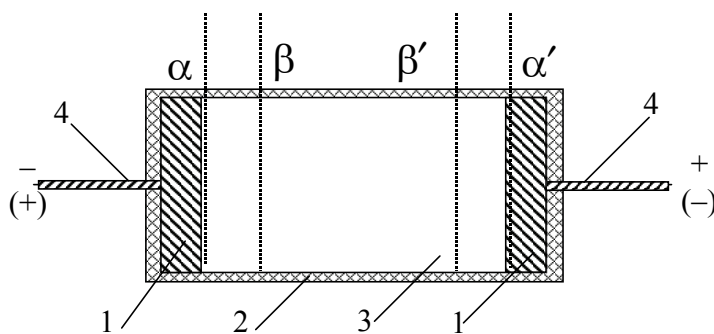


Рис. 1. Схематическое изображение электрохимической ячейки

При математическом моделировании процессов в электрохимической ячейке нужно учесть, что электрический ток в электролитах имеет много общего с током в металлах.

В электролитах и металлах, в отличие от газов, носители заряда образуются независимо от электрического тока. Из этого следует ряд выводов относительно зарядовой структуры электролита [1]:

– заряд положительных ионов в каждом объеме электролита равен заряду отрицательных ионов, и поэтому суммарный объемный заряд в электролитах, так же как и в металлах, равен нулю;

– концентрация ионов (положительных и отрицательных), как правило, одинакова в разных точках электролита, вследствие этого градиент концентрации ионов внутри электролита почти везде равен нулю и диффузия ионов не играет особой роли в образовании тока.

Данные выводы относятся именно к внутренней области электролита ($\beta - \beta'$). Случаи электрохимической ячейки сложной структуры (наличие мембран и ионообменников, например как в гальваническом элементе), а также сильной разницы в геометрических размерах пары электродов и конвективном движении электролита при протекании значительных токов требуют отдельного дополнительного рассмотрения [2, 3].

Исторически первые успехи в теоретическом описании электрохимических процессов были достигнуты с применением термодинамического подхода [2, 4].

Действительно, следуя Гиббсу, составим основное уравнение термодинамики [5] для электрохимической ячейки с учетом электрической работы и химических превращений N веществ:

$$dU = TdS - pdV + \varphi d\rho + \sum_{i=1}^N \mu_i dc_i, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия; S – энтропия; p – давление; V – объем;

$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i$ – суммарная объемная плотность заряда в приэлектродных областях $\alpha - \beta$ и $\beta' - \alpha'$; μ_i – химический потенциал i -го вещества; c_i – молярная концентрация ионов i -го вещества.

Учитывая, что $d\rho = \sum_{i=1}^N z_i F dc_i$ и $\mu_i = \bar{\mu}_i + RT \sum_{i=1}^N \ln a_i$, где a_i – активность i -го вещества (связанная с концентрацией c_i i -го вещества с помощью коэффициента активности, введенного Льюисом [4] следующим образом: $a_i = f_i c_i$ [4, 6], и выводимая из распределения Больцмана [2, 4, 6]) и $\bar{\mu}_i$ – химический потенциал i -го вещества при $a_i = 1$, уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$dU + pdV - TdS = \sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_i + z_i F \varphi + RT \ln a_i) dc_i = \sum_{i=1}^N \theta_i dc_i, \quad (2)$$

где уже $\theta_i = \bar{\mu}_i + RT \ln a_i + z_i F \varphi$ – электрохимический потенциал i -го вещества, введенный Гуггенгеймом [2].

Электрохимический потенциал важен тем, что в электрохимической ячейке в принципе невозможно разделить процессы переноса вещества и переноса заряда, что эквивалентно невозможности выполнения следующей опе-

рации дифференцирования $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V,S,\bar{c}}$, поэтому в общих расчетах более естественно отталкиваться от него.

Далее, отталкиваясь от соотношения (2) и переходя к независимым переменным p и T , приходим к так называемому изобарно-изотермическому потенциалу $G = U + pV - TS$ (энергии Гиббса). При изобарно-изотермическом процессе изменение энергии Гиббса можно охарактеризовать следующим образом:

$$(dG)_{p,T} = \sum_{i=1}^N \theta_i dc_i.$$

Таким образом, в случае равновесия внутри электрохимической ячейки для изобарно-изотермического процесса должно выполняться условие [2, 4]

$$(dG)_{p,T} = \sum_{i=1}^N \theta_i dc_i = 0,$$

или для конечных приращений ΔG

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \theta_i = 0, \quad (3)$$

где α_i – стехиометрические коэффициенты i -го вещества в суммарной реакции ячейки.

Подставляя в (3) выражение для электрохимического потенциала $\theta_i = \mu_i + z_i F \phi = \bar{\mu}_i + RT \ln a_i + z_i F \Delta \phi$, приходим к выражению

$$\Delta \phi = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{\mu}_i + RT \sum_{i=1}^N \alpha_i \ln a_i}{nF} = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{\mu}_i}{nF} + \frac{RT}{nF} \sum_{i=1}^N \alpha_i \ln a_i.$$

Пусть $\Delta \phi^0 = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{\mu}_i}{nF}$, тогда для металлического электрода имеет место

выражение

$$\Delta \phi = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{nF} \sum_{i=1}^N \alpha_i \ln a_i. \quad (4)$$

Выражение (4) является основным в описании равновесного электрического потенциала (точнее, напряжения) электрохимической ячейки.

С другой стороны, процессы в электрохимической ячейке можно описывать с позиции диффузионных токов, которые должны следовать из закона неразрывности для многокомпонентных смесей

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}_i = \chi_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad \sum_{i=1}^N \chi_i = 0, \quad \mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i, \quad (5)$$

где ρ_i – плотность данного вещества (носителей заряда в электролите); $\mathbf{v}_i$ – скорость перемещения данного вещества; χ_i – изменение (рождения/исчезновения) массы m_i i -й компоненты смеси в единицу времени на единицу объема за счет химической реакции или ионизации; $\vec{\nabla}$ – оператор набла; N – количество компонент.

Саму структуру электрохимической ячейки формально можно разбить на три подобласти (см. рис. 1): *межфазовые границы электрод–электролит* (области $\alpha - \beta$ и $\beta' - \alpha'$), *среду электролита* ($\beta - \beta'$).

Как отмечалось выше, электрохимическая ячейка представляет собой проводник, т.е. некоторую систему со свободными носителями зарядов, следовательно, выражение для плотности тока в самом электролите $\beta - \beta'$ имеет такой же вид, что и для плотности тока в металлах $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i = z_i F c_i \mathbf{v}_i$, где z_i – заряд ионов (валентность) i -го вещества; F – постоянная Фарадея ($F = 96485,3$ Кл/моль); c_i – молярная концентрация ионов i -го вещества. Здесь учтено, что плотность носителей заряда в электролите выражается через постоянную Фарадея, валентность и молярную концентрацию ионов i -го вещества $\rho_i = z_i F c_i$, что является следствием законов Фарадея для электролиза.

Скорости ионов можно выразить через их подвижности u_i и напряженность $\mathbf{E}$ электрического поля в электролите $\mathbf{v}_i = u_i \mathbf{E}$, следовательно, выражения для плотностей тока различных ионов переписутся в виде [1]

$$\mathbf{j}_i = z_i F c_i u_i \mathbf{E}. \quad (6)$$

Выражение (6), являющееся дифференциальной формой закона Ома, верно для малых токов, в случае больших токов наблюдается отклонение [2].

Из-за наличия в растворе электролита источника носителей зарядов (межфазовая граница), в приэлектродном слое ($\alpha - \beta$, $\beta' - \alpha'$) вследствие диффузии образуется некоторое распределение ионов, которое можно описать с применением первого закона Фика:

$$\mathbf{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i, \quad (7)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го вещества.

Как указывалось выше, плотность носителей в электролите $\beta - \beta'$ постоянна, т.е. $\rho_i = \text{const}$ в объеме носителя и, следовательно, $c_i = \text{const}$.

Избыток носителей заряда создает электрическое поле, влияющее на характер диффузии в приэлектродном слое. Считая, что движение заряженных частиц под действием электрического поля подчиняется закону Ома (6), используя соотношение $\mathbf{E} = -\vec{\nabla} \phi$, где потенциал ϕ отсчитывается относительно точки в глубине электролита $\beta - \beta'$, приходим к так называемому уравнению Нернста – Планка [7], в котором учитывается поток частиц носителей зарядов за счет градиента потенциала ϕ :

$$\mathbf{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - z_i F u_i c_i \vec{\nabla} \varphi. \quad (8)$$

Подставляя в (5) выражение (8), получим систему уравнений кинематики молярной концентрации вещества c_i с учетом потенциала поля носителей зарядов φ :

$$\vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i) + z_i F u_i \vec{\nabla} \cdot (c_i \vec{\nabla} \varphi) - z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\chi_i. \quad (9)$$

Данные уравнения достаточно подробно описывают процессы, происходящие в электрохимической ячейке при протекании через нее электрического тока. Природа χ_i носит химический характер, т.е. описывает прирост/убыль i -го вещества за счет химической реакции, поэтому требует отдельного определения.

Связь концентрации носителей заряда c_i с потенциалом поля этих носителей φ осуществляется через уравнение Пуассона (считаем диэлектрическую проницаемость ϵ диэлектрика однородной):

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho = -\frac{4\pi}{\epsilon} F \sum_{i=1}^N z_i c_i. \quad (10)$$

Решение (10) можно записать с помощью функции Грина для лапласиана в соответствующих координатах:

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} F \iiint_V G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' + (\text{п.г.у.}),$$

здесь (п.г.у.) – потенциал, получаемый из граничных условий на электродах, который будем считать определенным *a-priori*, поэтому в актуальных расчетах не учитываем.

Следовательно, с градиентом $\vec{\nabla} \varphi$ концентрации c_i свяжутся следующим образом:

$$\vec{\nabla} \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} F \iiint_V \vec{\nabla} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}'. \quad (11)$$

Расписывая в системе (9) второй член слева

$$\vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i) + z_i F u_i \left(\vec{\nabla} c_i \cdot \vec{\nabla} \varphi + c_i \nabla^2 \varphi \right) - z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\chi_i$$

и подставляя соотношения (10), (11), приходим к окончательному виду:

$$\vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i) - \frac{4\pi}{\epsilon} z_i F^2 u_i \times \\ \times \left\{ \vec{\nabla} c_i \cdot \iiint_V \vec{\nabla} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' + c_i \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k \right) \right\} - z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\chi_i. \quad (12)$$

Система (12) представляет собой систему нелинейных интегродифференциальных уравнений и требует отдельного серьезного анализа.

Замечание. Использование уравнения Пуассона (10) для определения связи концентраций носителей зарядов c_i с потенциалом φ в случае направленно двигающихся зарядов некорректно, так как в этом случае сохраняет свой вид дивергенция напряжения $\vec{\nabla} \cdot \epsilon \mathbf{E} = 4\pi\rho$, где $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ [8]. Однако, считая токи слабыми, членом $-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ можно пренебречь и отталкиваться непосредственно от уравнения Пуассона (10).

В практических расчетах не рассматриваются уравнения наподобие (12), а используются различного рода приближения. Например, отталкиваясь от уравнения Пуассона (10), в котором заряды распределены по закону Больцмана

$$\rho_i = \rho_{i0} e^{-\frac{z_i F}{RT} \Delta \varphi},$$

приэлектродные слои ($\alpha - \beta$, $\beta' - \alpha'$) рассматриваются в виде конденсатора (плоского, сферического, в зависимости от геометрии электродов) и рассчитывают его емкость и потенциал [2]. Так же используются более простые, линейные уравнения, в сравнении с (12), для описания процессов диффузии зарядов в электрохимической ячейке [2, 6, 9].

Отметим, что уравнение (4) описывает потенциал электрохимической ячейки в равновесии или в состоянии, близком к равновесию. Для того чтобы описать неравновесное состояние электрохимической ячейки, будем следовать Пригожину [10] и составим уравнения производства энтропии, отталкиваясь от уравнения (2) в случае изобарно-изотермического процесса:

$$dS = \frac{1}{T} \left(dU - \sum_{i=1}^N \theta_i dc_i \right),$$

или

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \frac{\theta_i}{z_i F} j_i, \quad (13)$$

где $j_i = z_i F \frac{dc_i}{dt}$ – плотности тока i -го вещества (носителей зарядов), а член

$\frac{dU}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p,T}$ описывает тепловые потоки в электрохимической ячейке для

изобарно-изотермического процесса.

Таким образом, уравнение (13) можно представить, следуя [10], в следующем виде

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p,T} + \sum_{i=1}^N \frac{A_i v_i}{T}, \quad (14)$$

где $\frac{\tilde{A}_i v_i}{T} = -\frac{1}{T} \frac{\theta_i j_i}{z_i F}$, $\tilde{A}_i = A_i + z_i F \Delta \varphi$ – электрохимическое сродство i -го вещества; A_i – введенное де Донде [10] химическое сродство i -го вещества; v_i – скорость реакции i -го вещества. Сравнение (13) и (14) позволяет сделать вывод о связи скорости данной реакции в электрохимической ячейке и плотностью тока для данного вещества.

При практических измерениях определяется интегральный ток, т.е. $j = \sum_{i=1}^N j_i$, что не позволяет непосредственно судить о скорости химического превращения того или иного вещества на межфазовой границе электрод–электролит. Однако, измеряя количество энергии проходящей через электрохимическую ячейку и вычитая из нее составляющую $\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p,T}$, мы сможем судить о члене $\sum_{i=1}^N \frac{A_i v_i}{T}$. Зная свойства той или иной реакции в ячейке, определяемых исходя из системы уравнений (12), мы сможем судить о том, какой вклад вносит каждая из составляющих $\frac{A_i v_i}{T}$ i -го вещества.

Список литературы

- 1 **Калашников, С. Г.** Электричество / С. Г. Калашников. – М. : Наука, 1964. – 668 с.
- 2 **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
- 3 Курс физической химии / под ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М. : Химия, 1973. – Т. II. – 624 с.
- 4 **Путилов, К. А.** Термодинамика / К. А. Путилов. – М. : Наука, 1971. – 376 с.
- 5 **Базаров, И. П.** Термодинамика : учеб. для вузов / И. П. Базаров. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1991. – 376 с.
- 6 **Захаров, М. С.** Хронопотенциометрия (Методы аналитической химии) / М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. – М. : Химия, 1978. – 200 с.
- 7 **Волобуев, А. Н.** Биофизика : научное издание / А. Н. Волобуев. – Самара : Самар. Дом печати, 1999. – 168 с.
- 8 **Левич, В. Г.** Курс теоретической физики / В. Г. Левич. – 2-е изд., перераб. – М. : Наука, 1969. – Т. I. – 912 с.
- 9 **Гороховская, В. И.** Практикум по электрохимическим методам анализа : учеб. пособие для студентов вузов / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М. : Высш. школа, 1983. – 191 с.
- 10 **Пригожин, И.** Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 160 с.

Геращенко Сергей Иванович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой медицинских
информационных систем и технологии,
Пензенский государственный
университет

E-mail: sgerash@inbox.ru

Gerashchenko Sergey Ivanovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of medical
information systems and technologies,
Penza State University

Геращенко Сергей Михайлович

кандидат технических наук, доцент,
кафедра медицинские информационные
системы и технологии, Пензенский
государственный университет

E-mail: sgerash@inbox.ru

Gerashchenko Sergey Mikhaylovich

Candidate of engineering scientists,
associate professor, sub-department
of medical information systems
and technologies, Penza State University

Кучумов Евгений Владимирович

аспирант, Пензенский государственный
университет

E-mail: evgenii_kuchumov@mail.ru

Kuchumov Evgeniy Vladimirovich

Postgraduate student,
Penza State University

УДК 53.082.8, 54.084

Геращенко, С. И.

**Вопросы моделирования электрохимических методов и средств
контроля динамики воспалительных процессов / С. И. Геращенко,
С. М. Геращенко, Е. В. Кучумов // Известия высших учебных заведений. По-
волжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – № 3 (15). –
С. 165–172.**