

УДК 53.082.8, 51-73, 517.9

С. И. Геращенко, С. М. Геращенко, Е. В. Кучумов,
Н. О. Голотенков, М. В. Маркулева, С. П. Кравцова, Н. В. Шпенглер

АНАЛИЗ И ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ ВЫВОДОВ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ ИНТЕГРОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ РАБОТУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Аннотация. Анализируется система кинетических уравнений на степень соответствия имеющимся представлениям различных процессов в электрохимической ячейке.

Ключевые слова: система интегродифференциальных уравнений, анализ на адекватность, электрохимическая реакция, электрохимическая ячейка.

Abstract. The article analyzes a closed system of integro-differential equations to find out a degree of its correspondence to different processes in an electrochemical cell.

Key words: system of integro-differential equations, check analysis, electrochemical reaction, electrochemical cell.

Введение

Рассмотрим замкнутую математическую модель, построенную и обоснованную в работах [1, 2],

$$\begin{aligned} z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t} + z_i F u_i \left\{ \vec{\nabla} c_i \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \iiint_V \vec{\nabla} G(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k(t, \mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' + \mathbf{E}(\mathbf{r}) \right] + \right. \\ \left. + c_i \frac{4\pi}{\epsilon} F \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k \right) \right\} - \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_{k=1}^N D_{ik} \vec{\nabla} c_k \right) + \\ + z_i F \vec{\nabla} \cdot (c_i \mathbf{v}_C) = z_i F \sum_{k=1}^B \alpha_{i,k} k_{VGi,k} \prod_l c_l^{\vartheta_{l,k}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $i = \overline{1, N}$ – количество компонент (веществ), участвующих в электрохимических процессах переноса заряда; z_i – заряд ионов (валентность) i -го вещества; F – постоянная Фарадея ($F = 96485,3$ Кл/моль); c_i – молярная концентрация ионов i -го вещества; u_i – абсолютные подвижности носителей заряда i -го вещества; $G(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ – функция Грина, выражаемая с помощью ньютонова потенциала $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$; $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\vec{\nabla} \varphi_{Эл}$ ($\varphi_{Эл}$ – потенциал, получаемый из граничных условий на электродах); D_{ik} – матрица электрохимических коэффициентов диффузии i -го 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; $k = \overline{1, B}$ – количество химических

реакций; $\alpha_{i,k}$ – стехиометрический коэффициент i -го компонента в k -й химической реакции; $k_{VGi,k}$ – константа скорости i -го компонента в k -й химической реакции; ϑ_i – порядок реакции i -го компонента в k -й химической реакции.

Предварительные замечания

В электрохимической ячейке рассматриваются процессы под влиянием постоянного тока во внешней цепи, изменяющегося скачком от нуля до некоторого конечного значения в начальный момент времени ($t = 0$). Такая ситуация характерна для хронопотенциометрии, и поэтому целесообразно использовать такие же соотношения для размеров индикаторного электрода и электрода сравнения, когда площадь последнего берется значительно больше (порядка сотен раз). Следовательно, основной перепад напряжения придется на индикаторный электрод, и, таким образом, можно будет рассматривать процессы только вблизи его поверхности.

Относительно связи соотношения площадей поверхности индикаторного электрода и электрода сравнения и соответствующих перепадов напряжения можно использовать следующие соображения. Полный ток через электрохимическую ячейку можно представить в виде соотношения

$$I_{ec} = S \cdot j, \quad (2)$$

где S – площадь поверхности электрода; j – средняя плотность тока на поверхности электрода.

В силу того, что полный ток I_{ec} не зависит от места сечения, должно выполняться следующее равенство

$$S_{es} \cdot j_{es} = S_{ie} \cdot j_{ie}, \quad (3)$$

где S_{es} и S_{ie} – соответственно площади электрода сравнения и индикаторного электрода; j_{es} и j_{ie} – соответствующие усредненные по поверхности электродов плотности тока.

Равенство (3) удобнее представить в виде пропорций:

$$\frac{S_{ie}}{S_{es}} = \frac{j_{es}}{j_{ie}}. \quad (4)$$

Данное выражение показывает, что отношение между площадями электрода сравнения S_{es} и индикаторного электрода S_{ie} обратно отношению между плотностями токов данных электродов.

Будем рассматривать случай с фиксированной площадью электрода сравнения $S_{es} = \text{const} \gg S_{ie}$. В случае способа измерения на основе хронопотенциометрии (когда во внешней цепи с некоторого момента времени задается постоянный ток) это приводит к тому, что плотность тока электрода сравнения $j_{es} = \text{const} \ll j_{ie}$.

Стоит отметить [3], что обычно в качестве электрода сравнения выбирают электрохимические системы со значительно большими плотностями то-

ка обмена j_{0es} , численно равного плотности тока прямого и обратного процесса через межфазную границу. Это приводит к тому, что для достаточно большого интервала токов ($j_{es} \leq 10^{-4} j_{0es}$) изменением потенциала на электроде сравнения можно пренебречь.

Таким образом, основное падение напряжения будет происходить на индикаторном электроде, что указывалось выше. Если ток во внешней цепи задан и может варьироваться в конечном интервале, то по известной зависимости $j_{ie} = j_{ie}(\eta)$, где η – перенапряжение на межфазной границе, с помощью соотношения $j_{ie}(\eta)S_{ie} = I_{ec}$ можно подобрать такую площадь индикаторного электрода S_{ie} , чтобы переходные процессы проявлялись наиболее явно в целях оптимизации джоульметрии [1, 2]. Например, в случае одностадийной реакции разряда-ионизации на индикаторном электроде, хорошо описываемой формулой Тафеля, связь плотности тока с перенапряжением выражается экспонентной

$$j_{ie}(\eta) = j_{ie0} \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right), \quad (*)$$

где j_{ie0} – ток обмена на индикаторном электроде; β – коэффициент переноса; z – заряд окисленного деполаризатора (число электронов, участвующих в электрохимической реакции); R – универсальная газовая постоянная. В данном случае зависимость перенапряжения η от площади электрода S_{ie} примет логарифмический вид

$$\eta = \frac{RT}{\beta z F} \cdot (\ln I_{ec} - \ln j_{ie0} - \ln S_{ie}),$$

из которой видно, что с ростом площади индикаторного электрода перенапряжение уменьшается. Стоит заметить, что зависимость (*) имеет место для перенапряжения $\eta \gg RT/F = 25$ мВ [3].

Пусть на индикаторном электроде протекает реакция, в которой окисленная форма O принимает z электронов и превращается в восстановленную форму R по следующей схеме:



где $\bar{k}_e$, k_e – константы скорости гетерогенного переноса заряда в катодном и в анодном процессах соответственно. Частица O может быть как нейтральной молекулой, так и ионом. Если заряд частицы O равен z_O , а частицы R – z_R , то закон сохранения заряда в реакции (5) запишется как

$$z_O - z = z_R.$$

Одновременно с процессом восстановления O до R идет обратный процесс окисления R до O .

Вводятся следующие упрощающие положения:

а) окисленная и восстановленная формы деполяризатора растворимы в растворе;

б) в растворе имеется избыток индифферентного электролита, концентрация которого по меньшей мере на два порядка превышает концентрацию деполяризатора;

в) отсутствует адсорбция как деполяризатора, так и нейтральных поверхностно-активных веществ;

г) доставка вещества к электроду осуществляется за счет свободной диффузии.

Для индикаторного электрода выберем геометрию с такой симметрией, чтобы решение системы (1) зависело только от одной пространственной переменной $c_i = c_i(x, t)$ (в случае сферической и цилиндрической симметрии $x = r$, что отразится на виде градиента $\vec{\nabla}$). Электрод находится в координате $x \equiv 0$.

В силу вида реакции (5) система (1) для индикаторного электрода будет состоять из двух уравнений относительно окисленной формы O и восстановленной формы R , т.е. $N = 2$. Обозначим соответствующие концентрации через c_O и c_R .

Избыток индифферентного электролита в растворе, определяемый условием (б), говорит о том, что можно пренебречь падением потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя, т.е. $\psi_1 \approx 0$. А также это определяет условие электронейтральности раствора вдали от электрода, в частности, при $z_R \equiv 0$.

Условие (г) определяет отсутствие конвекции (естественной или искусственной), т.е. $\mathbf{v}_C = \mathbf{0}$. В случае эксперимента для недопущения естественной конвекции за счет градиента плотности раствора время электролиза ограничивают одной минутой.

Анализ системы (2) и построение ее решения

В соответствии с предварительными замечаниями система (1) представится в следующем виде:

$$z_R F \frac{\partial c_R}{\partial t} + z_R F u_R \left\{ \nabla_x c_R \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \int_0^l \nabla_x G(x; x') (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx' + E_x(x) \right] + c_R \frac{4\pi}{\epsilon} F (z_R c_R + z_O c_O) \right\} - D_R \nabla_x^2 c_R = z_R F \sum_{k=1}^B \alpha_{R,k} k_{VGR,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}; \quad (6)$$

$$z_O F \frac{\partial c_O}{\partial t} + z_O F u_O \left\{ \nabla_x c_O \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \int_0^l \nabla_x G(x; x') (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx' + E_x(x) \right] + c_O \frac{4\pi}{\epsilon} F (z_R c_R + z_O c_O) \right\} - D_O \nabla_x^2 c_O = z_O F \sum_{k=1}^B \alpha_{O,k} k_{VGO,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}, \quad (7)$$

где $\nabla_x G(x; x') = \iint_{S_{ie}} \nabla_x G(x, 0, 0; \mathbf{r}') ds$.

Переход в уравнениях (6), (7) от градиента объемного потенциала $\bar{\nabla} G(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ к градиенту одномерного потенциала $\nabla_x G(x; x')$ можно обосновать также на основе специфического строения двойного электрического слоя на межфазовой границе. Дело в том, что характерный размер области двойного слоя мал (плотная часть имеет размер в единицы молекулярного радиуса) по сравнению с характерным размером индикаторного электрода. Таким образом, так как объемная плотность заряда $\rho_z = F(z_R c_R + z_O c_O)$ отлична от нуля только в области двойного электрического слоя, то можно считать, что интегральное слагаемое дает вклад в уравнение только в области двойного слоя. Поэтому, пренебрегая кривизной поверхности электрода и краевыми условиями на нем (в случае плоской или цилиндрической геометрии), можно считать распределение заряда (концентрации носителей заряда) одномерными и решать систему (1) в приближении одномерного потенциала. В случаях наличия конвекции, сложной геометрии электрода или сильных токов данное приближение уже недействительно, и поэтому необходимо решать уже систему (1).

В частном случае, если $z_R \equiv 0$, то восстановленная форма деполаризатора является электронейтральной, а значит, $u_R \equiv 0$, и тогда уравнение (6) преобразуется в уравнение диффузии незаряженных частиц (так как $z_R u_R \sim o(z_R^2)$, а $D_R/z_R \sim O(z_R)$):

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} - \tilde{D}_R \nabla_x^2 c_R = \sum_{k=1}^B \alpha_{R,k} k_{VGR,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}, \quad \tilde{D}_R = \lim_{z_R \rightarrow 0} \left(\frac{D_R}{z_R F} \right); \quad (8)$$

соответственно, уравнение (7) упростится до следующего вида:

$$zF \frac{\partial c_O}{\partial t} + zF u_O \left\{ \nabla_x c_O \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} zF \int_0^l \nabla_x G(x; x') c_O(t, x') dx' + E_x(x) \right] + \right. \\ \left. + zc_O^2 \frac{4\pi}{\epsilon} F \right\} - D_O \nabla_x^2 c_O = zF \sum_{k=1}^B \alpha_{O,k} k_{VGO,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}. \quad (9)$$

Как видно, несмотря на упрощения, уравнение (9) все равно остается нелинейным неоднородным интегродифференциальным уравнением.

В электрохимической кинетике поляризацию внутри электрохимической ячейки принято разделять на электрохимическую поляризацию и концентрационную поляризацию [3, 4]. Покажем, что система уравнений (6), (7), как и (1), адекватно описывает оба вида поляризации.

Электрохимическая поляризация имеет место, когда лимитирующей стадией процесса внутри ячейки является электрохимическая (необратимая) реакция на электроде. В силу медленности электрохимической реакции доставка и отвод реагирующих веществ за счет диффузии протекает практически без задержки, поэтому можно считать, что в самом растворе c_R^p и c_O^p по-

стоянны, следовательно, их пространственные производные равны нулю. Кроме того, необходимо учесть, что подвижности носителей заряда u_R и u_O определены для объема электролита, и поэтому на поверхности электрода они также должны быть равны нулю. Учитывая все это, а также то, что концентрации зависят от одной пространственной переменной x , мы приходим к следующим уравнениям для электрохимической поляризации:

$$\nabla_x j_R = -z_R F \sum_{k=1}^B \alpha_{R,k} k_{VGR,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}, \quad (10)$$

$$\nabla_x j_O = -z_O F \sum_{k=1}^B \alpha_{O,k} k_{VGO,k} c_R^{\vartheta_{R,k}} c_O^{\vartheta_{O,k}}. \quad (11)$$

Здесь учтено, что

$$z_R F \frac{\partial c_R}{\partial t} = \frac{\partial \rho_R}{\partial t} = -\nabla_x j_R, \quad z_O F \frac{\partial c_O}{\partial t} = \frac{\partial \rho_O}{\partial t} = -\nabla_x j_O. \quad (12)$$

Если учесть конкретный вид электрохимической реакции (5), а также то, что данная реакция происходит только на границе электрод–раствор, т.е. носит пространственный характер дельта-функции Дирака, то интегрирование по переменной x в пределах электрохимической ячейки приведет к следующим выражениям для плотности тока:

$$j_R = z_R F (\bar{k}_e c_R - \bar{k}_e c_O), \quad (13)$$

$$j_O = z_O F (\bar{k}_e c_O - \bar{k}_e c_R). \quad (14)$$

В тождествах (13), (14) предполагается, что концентрации c_R и c_O определены для $x=0$, но как принято выше, концентрации у поверхности электрода и в глубине раствора совпадают, т.е. $c_R = c_R^p$ и $c_O = c_O^p$. Однако в случае, если скорость диффузии или конвекции сравнимы со скоростями электрохимической реакции, то в соотношения (13), (14) нужно уже брать концентрации $c_R(0,t)$ и $c_O(0,t)$.

Учитывая то, что измеряемая плотность тока через электрод определяется разность противоположных токов $j_O - j_R$ и что количество электронов, участвующих в электродном процессе, определяется как $z_O - z_R = z$, окончательно придем к соотношению

$$\begin{aligned} j &= j_O - j_R = zF (\bar{k}_e c_O - \bar{k}_e c_R) = \\ &= zF k_e (c_O \exp[-\beta zF(\phi_k - \phi_0)/RT] - c_R \exp[(1-\beta)zF(\phi_a - \phi_0)/RT]), \end{aligned} \quad (15)$$

где β – коэффициент переноса; ϕ – потенциал электрода; ϕ_0 – стандартный потенциал электрода; k_e – константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале электрода.

В случае $z_R \equiv 0$ общая плотность тока j определяется плотностью тока окисленной формы деполяризатора j_O как носителей заряда, т.е. $j = j_O$, однако все равно будет выражаться соотношением (15).

Уравнение (15) является уравнением плотности тока для реакции первого порядка, известного из теории замедленного разряда-ионизации [3, 4].

В случае концентрационной поляризации замедленный подвод или отвод реагирующих веществ может быть обусловлен замедленностью некоторых стадий: собственно стадии доставки вещества к электроду; предшествующих химических реакций, в результате которых из электрохимически-неактивных форм получают электрохимически-активные формы вещества; последующих реакций превращения продукта электродного процесса в другие вещества и т.д.

Рассмотрим случай, когда лимитирующей стадией является собственно стадия подвода к электроду (или отвода от электрода) электроактивного вещества.

В этом случае систему уравнений (6), (7) нужно рассматривать в около-электродной области, а процесс диффузии без учета влияния электрического поля. Однако в действительности, несмотря на то, что абсолютные подвижности большинства ионов $u \ll 1$, для относительной подвижности uF можно гарантировать только выполнение условия $uF < 1$.

Очевидно, что если положить $u_R = u_O = 0$, то система уравнения (6), (7) просто станет несколькими независимыми параболическими уравнениями диффузии. Их решения в случае плоского электрода в приближении полубесконечного раствора будут иметь следующий вид [3, 4]:

$$z_R F c_R(x, t) = z_R F c_R^p + \frac{2j_R \sqrt{z_R F t}}{\sqrt{D_R} \pi} \exp\left(-\frac{z_R F x^2}{4D_R t}\right) - \frac{j_R x}{D_R} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{z_R F x}}{2\sqrt{D_R t}}\right); \quad (16)$$

$$z_O F c_O(x, t) = z_O F c_O^p + \frac{2j_O \sqrt{z_O F t}}{\sqrt{D_O} \pi} \exp\left(-\frac{z_O F x^2}{4D_O t}\right) - \frac{j_O x}{D_O} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{z_O F x}}{2\sqrt{D_O t}}\right), \quad (17)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = \int_x^{+\infty} e^{-z^2} dz$.

И для случая $z_R \equiv 0$ система (8), (9) даст решения в виде

$$c_R(x, t) = c_R^p - \frac{2j\sqrt{t}}{zF\sqrt{\tilde{D}_R} \pi} \exp\left(-\frac{x^2}{4\tilde{D}_R t}\right) + \frac{jx}{zF\tilde{D}_R} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_R t}}\right); \quad (16')$$

$$zFc_O(x, t) = zFc_O^p + \frac{2j\sqrt{zFt}}{\sqrt{D_O} \pi} \exp\left(-\frac{zFx^2}{4D_O t}\right) - \frac{jx}{D_O} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{zF x}}{2\sqrt{D_O t}}\right). \quad (17')$$

В хронопотенциометрии принято в соотношениях (16), (17) отталкиваться от плотности измеряемого тока j , к которому можно перейти с помощью соотношений $j_R = z_R j / z$, $j_O = z_O j / z$.

Теперь рассмотрим вид уравнений (6), (7) в достаточном удалении от электрода, где выполняется условие $\rho_z = F(z_R c_R^p + z_O c_O^p) = 0$, и, следовательно, уравнения принимают вид

$$z_R F \frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \nabla_x^2 c_R - z_R F u_R \nabla_x c_R \cdot E_x(x); \quad (18)$$

$$z_O F \frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \nabla_x^2 c_O - z_O F u_O \nabla_x c_O \cdot E_x(x). \quad (19)$$

В случае $z_R \equiv 0$ условие $\rho_z = 0$ выполняется за счет индифферентного электролита в растворе.

Если учесть, что среда однородная и в целом электронейтральная, т.е. $\vec{\nabla} c_{R,O} = 0$ и $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \rho_z = 0$, то, используя соотношения (12), получаем классический закон Ома в дифференциальной форме для каждой из компонент:

$$j_R = z_R F u_R c_R E_x = \sigma_R E_x,$$

$$j_O = z_O F u_O c_O E_x = \sigma_O E_x.$$

Далее, так как выше было определено, что электрохимический процесс протекает на границе электрода, то в области раствора электролита изменение концентрации окисленной и восстановленной форм деполяризатора описывается уже однородными интегродифференциальными уравнениями (6), (7) и, соответственно, (8), (9) при $z_R \equiv 0$, которые удобно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_R}{\partial t} - \tilde{D}_R \nabla_x^2 c_R = -u_R \left\{ \nabla_x c_R \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \int_0^l \nabla_x G(x; x') (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx' + \right. \right. \\ \left. \left. + E_x(x) \right] + c_R \frac{4\pi}{\epsilon} F (z_R c_R + z_O c_O) \right\}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_O}{\partial t} - \tilde{D}_O \nabla_x^2 c_O = -u_O \left\{ \nabla_x c_O \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \int_0^l \nabla_x G(x; x') (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx' + \right. \right. \\ \left. \left. + E_x(x) \right] + c_O \frac{4\pi}{\epsilon} F (z_R c_R + z_O c_O) \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

где $\tilde{D}_R = D_R / z_R F$ и $\tilde{D}_O = D_O / z_O F$ – коэффициенты диффузии восстановленной и окисленной форм деполяризатора.

Чтобы представить в явном виде для декартовой системы координат правую часть системы (20), (21), необходимо взять интеграл

$$\nabla_x G(x; x') = \iint_{S_{ie}} \nabla_x G(x, 0, 0; x', y', z') d\mathbf{s}' =$$

$$= - \int_{-l_z/2}^{l_z/2} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \frac{(x-x')}{\left((x-x')^2 + y'^2 + z'^2\right)^{3/2}} dy' dz', \quad (22)$$

который в элементарных функциях не выражается.

Для обхода данной сложности используется следующий подход – считая область определения функции Грина достаточно малой, в силу сказанного выше разлагаем подынтегральное выражение (22) в ряд по параметру $(x-x')$:

$$\begin{aligned} \nabla_x G(x; x') &= - \int_{-l_z/2}^{l_z/2} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \left\{ \frac{(x-x')}{\left(y'^2 + z'^2\right)^{3/2}} - \frac{3}{2} \frac{(x-x')^3}{\left(y'^2 + z'^2\right)^{5/2}} + \dots \right\} dy' dz' = \\ &= -g_0(x-x') + \frac{3}{2} g_2(x-x')^3 - \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$g_k = \int_{-l_z/2}^{l_z/2} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \frac{dy' dz'}{\left(y'^2 + z'^2\right)^{k+3/2}}, \quad k=0, 2, 4, \dots$$

Таким образом, оставляя существенные члены в разложении (23), можно рассматривать систему (20), (21) в различных приближениях. Например, если оставить первый член $-g_0(x-x')$ с учетом свойства

$$\int_0^l (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx' = 0,$$

то уравнения (20), (21) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_R}{\partial t} - \tilde{D}_R \nabla_x^2 c_R &= -u_R \left\{ \nabla_x c_R \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} d(t) + E_x(x) \right] + c_R \frac{4\pi}{\epsilon} F(z_R c_R + z_O c_O) \right\}; \\ \frac{\partial c_O}{\partial t} - \tilde{D}_O \nabla_x^2 c_O &= -u_O \left\{ \nabla_x c_O \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} d(t) + E_x(x) \right] + c_O \frac{4\pi}{\epsilon} F(z_R c_R + z_O c_O) \right\}, \end{aligned}$$

где $d(t) = g_0 F \int_0^{l_{de}} x' (z_R c_R(t, x') + z_O c_O(t, x')) dx'$ – дипольный момент двойного

электрического слоя. В контексте электрохимической ячейки дипольному моменту $d(t)$ можно придать следующую интерпретацию: если представить $d(t) = C_{de} \eta(t) l_{de}$ (где C_{de} – удельная емкость двойного электрического слоя; η – падение напряжения на индикаторном электроде; l_{de} – условная толщина двойного электрического слоя), то в системе (20), (21) данный член описывает собой не что иное, как процесс зарядки-разрядки двойного электрического слоя.

Если же оставить два члена разложения (23), то в соотношениях для интегрального слагаемого появляется зависимость дипольного момента от координаты x , а также другие мультипольные компоненты.

Как указывалось выше, слагаемое $E_x(x)$ определяется из условий на электродах, и, в частности, в приближении для бесконечных электродов его можно считать постоянным по всей длине ячейки. В противном случае его нужно рассчитывать исходя из площади электрода с помощью интеграла

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\vec{\nabla} \left(\iint_{\Sigma} \psi_2(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_{\mathbf{r}'}} G(\mathbf{r}; \mathbf{r}') d\tau_{\mathbf{r}'} - \iint_{\Sigma} \psi_1(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}; \mathbf{r}') d\tau_{\mathbf{r}'} \right),$$

где $\psi_1 = (\partial\phi/\partial \mathbf{n}_{\mathbf{r}'})|_{\Sigma}$ – поверхностная плотность заряда простого слоя; $\psi_2 = \phi|_{\Sigma}$ – поверхностная плотность заряда двойного слоя; $\partial/\partial \mathbf{n}_{\mathbf{r}'}$ – градиент в направлении нормали к элементарной площадке $d\tau_{\mathbf{r}'}$; Σ – площадь электрода. Может показаться, что $E_x(x)$, как и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, определяется независимо от среды электрохимической ячейки только на основе заданного потенциала на поверхности электрода, т.е. исходя из свойств материала электрода. Но в случае проводящего или полупроводящего материала электрода в самом электроде также существует аналог двойного электрического слоя, который активно взаимодействует с двойным слоем электролита и определяет равновесный потенциал на поверхности. Таким образом, для того чтобы определить точные условия на поверхности, необходимо знать решение. Кроме того, к условиям на поверхности электрода необходимо отнести и адсорбцию (как физическую, так и химическую) различных компонент среды электролита. В этом случае в выражение для напряженности $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ добавляются два слагаемых, не выражаемых с помощью интегральных соотношений с функцией Грина в виде решения уравнения Лапласа и существенно зависящих от природы веществ как электрода, так и электрохимического раствора. Как правило, расчет абсорбционных процессов проводится на основе термодинамических соотношений [3].

Нелинейное слагаемое в правой части (20), (21) не обусловлено химической нелинейностью, которое часто проявляется через закон действующих масс в химической кинетике и служит основой для теоретического изучения многих чисто химических диссипативных структур [5]. Данный член связан с взаимным действием и самодействием носителей заряда того же характера, что приводит, в частности, к вытеснению избыточного заряда в проводящей среде на ее границу и исключаем только в случае отсутствия зарядов, например полной нейтральности среды или отсутствием проводимости ($u_i \rightarrow 0$).

Заключение

Анализ системы (1) показал, что она способна описывать большой спектр процессов в электрохимической ячейке, связывая в одной структуре диффузионные процессы с процессами протекания электрического тока. Преобразование системы (1) для случая простой (базовой) реакции вида $O + ze^- \rightleftharpoons R$ в приближении различных лимитирующих стадий электрохи-

мической реакции показал адекватность ее заключений по сравнению с результатами классической теории хронопотенциометрии.

Список литературы

1. **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. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – № 3 (15). – С. 165–172.
2. **Геращенко, С. М.** Построение замкнутой математической модели электрохимических методов и средств оценки состояния биологических объектов / С. М. Геращенко // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – № 2 (18). – С. 90–97.
3. **Дамаскин, Б. Б.** Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1983. – 400 с.
4. **Захаров, М. С.** Хронопотенциометрия (Методы аналитической химии) / М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. – М. : Химия, 1978. – 200 с.
5. **Васильев, В. А.** Автоволновые процессы / В. А. Васильев, Ю. М. Романовский, В. Г. Яхно ; под ред. Д. С. Чернавского. – М. : Наука, 1987. – 240 с.

Геращенко Сергей Иванович

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

E-mail: sgerash@inbox.ru

Gerashchenko Sergey Mikhaylovich

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

Кучумов Евгений Владимирович

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт
физических измерений (г. Пенза)

E-mail: evgenii_kuchumov@mail.ru

Kuchumov Evgeny Vladimirovich

Candidate of engineering sciences,
senior staff scientist, Research Institute
of Physical Measurements (Penza)

Голотенков Николай Олегович

кандидат технических наук, доцент,
кафедра автономных и информационных
управляющих систем, Пензенский
государственный университет

E-mail: aius@pnzgu.ru

Golotenkov Nikolay Olegovich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of self-contained
and information control systems,
Penza State University

Маркулева Марина Владимировна

студент, Пензенский
государственный университет

E-mail: mpo@list.ru

Markuleva Marina Vladimirovna

Student, Penza State University

Кравцова Светлана Павловна
студент, Пензенский
государственный университет
E-mail: mpo@list.ru

Kravtsova Svetlana Pavlovna
Student, Penza State University

Шпенглер Нина Владимировна
студент, Пензенский
государственный университет
E-mail: mpo@list.ru

Shpengler Nina Vladimirovna
Student, Penza State University

УДК 53.082.8, 51-73, 517.9

Анализ и проверка адекватности выводов замкнутой системы интегродифференциальных уравнений, описывающих работу электрохимической ячейки / С. И. Геращенко, С. М. Геращенко, Е. В. Кучумов, Н. О. Голотенков, М. В. Маркулева, С. П. Кравцова, Н. В. Шпенглер // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 3 (23). – С. 47–58.