

ПОСТРОЕНИЕ ЗАМКНУТОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Аннотация. Автором ранее был рассмотрен круг вопросов, возникающих при построении модели внутренних физических и химических процессов в классической электрохимической ячейке, с помощью которых были получены уравнения, описывающие электродиффузионные процессы без явного учета химических превращений. В данной работе рассмотрены вопросы описания слагаемых, отвечающих за химическую кинематику, построена замкнутая математическая модель физико-химических процессов внутри электрохимической ячейки в целях разработки и обоснования электрохимических методов и средств оценки состояния биологических объектов.

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

Abstract. Previously the author considered the questions, appearing during the development of the model of inner physical and chemical processes for a classic electrochemical cell, resulting in production of equations for electrodiffusion processes without taking into account chemical transformation. In this article, the author has disclosed chemical kinematics, which helps to construct a self-contained mathematical model of physicochemical processes in electrochemical cell, intended for development and substantiation of electrochemical methods and means for biological object condition estimation.

Key words: mathematical modeling, electrochemical cell, methods and means of control, inflammatory process dynamics.

В различных областях медицины оценка состояния биологических тканей и жидкостей является очень важной задачей [1]. Практически при каждом заболевании требуются диагностика на ранних стадиях и выбор рациональной тактики лечения.

Биологические объекты изменяют свои свойства при воздействии электрического тока во время электрохимических исследований. Это обстоятельство требует оценки получаемых значений параметров, характеризующих исследуемый объект, в динамике [2, 3]. В этой связи разработка математической модели физико-химических процессов внутри электрохимической ячейки приобретает актуальность.

Отталкиваясь от общих законов сохранения массы/заряда в виде уравнения непрерывности в [4] была получена следующая система нелинейных интегродифференциальных уравнений пространственно-временной эволюции концентраций в растворе электролита классической электрохимической ячейки

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

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 – подвижности носителей заряда i -го вещества; $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\vec{\nabla}\varphi_{\text{эл}}$ ($\varphi_{\text{эл}}$ – потенциал, получаемый из граничных условий на электродах); χ_i – изменение (рождения/исчезновения) массы m_i i -й компоненты смеси в единицу времени на единицу объема за счет химической реакции или ионизации.

Раскроем явную структуру правой части уравнений χ_i , отвечающую за рождение/уничтожение носителей заряда в системе, с помощью определений и закономерностей химической кинетики.

Изменение массы i -й компоненты для данной единичной химической реакции в закрытой системе за промежуток времени dt можно представить следующим образом:

$$dm_i = \alpha_i M_i d\xi, \quad (2)$$

где M_i – молярная масса i -го компонента; α_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента в химической реакции (он считается положительным, если i -й компонент появляется в правой части уравнения реакции, и отрицательным, если он находится в левой части уравнения); ξ – степень полноты данной химической реакции.

Суммарное изменение масс всех компонент реакции:

$$\sum_{i=1}^N dm_i = d\left(\sum_{i=1}^N m_i\right) = dm = \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i M_i\right) d\xi.$$

С учетом того, что в закрытой системе полная масса $\sum_{i=1}^N m_i = m = \text{const}$ сохраняется, т.е. $dm = 0$, должно выполняться

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

Выражение (3) называется *уравнением химической реакции*, или, короче, *стехиометрическим уравнением* [5, 6].

Скорость изменения массы за счет химической реакции имеет следующий вид:

$$\frac{dm_i}{dt} = \alpha_i M_i \frac{d\xi}{dt} = \alpha_i M_i v. \quad (4)$$

Вместо молекулярных весов компонент реакции удобнее использовать число молей ($n_i = m_i/M_i$), инфинитезимальное изменение которых можно представить как

$$dn_i = \alpha_i d\xi,$$

а скорость соответственно

$$\frac{dn_i}{dt} = \alpha_i v.$$

В случае, если в изменении i -й компоненты задействовано несколько химических реакций, для каждой реакции задают отдельный коэффициент степени полноты k -й реакции ξ_k , скорости k -й реакции $v_k = d\xi_k/dt$ и стехиометрические коэффициенты $\alpha_{i,k}$ ($k = 1, \dots, R$). Выражение (2) запишется тогда как сумма

$$dm_i = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} d\xi_k,$$

а скорость изменения массы i -й компоненты как

$$\frac{dm_i}{dt} = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} v_k. \quad (5)$$

С другой стороны, уравнения неразрывности в [1] записаны в терминах интенсивных параметров системы, т.е. относящихся к каждой точке (физически бесконечно малой частичке) системы, в том числе и параметр изменения массы χ_i . А масса m_i , как и ее скорость изменения dm_i/dt , в свою очередь является экстенсивным параметром, так же как и объем V , т.е. относятся ко всей системе в целом [6].

Таким образом, нужно представить скорость изменения массы i -го компонента системы следующим образом [7]:

$$\frac{dm_i}{dt} = \iiint_V \chi_i(\mathbf{r}, t) dV. \quad (6)$$

Сравнивая (5) и (6), приходим к выражению

$$\iiint_V \chi_i(\mathbf{r}, t) dV = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} v_k(t), \quad (7)$$

где скорости k -й реакции v_k являются также экстенсивными параметрами.

Современное определение скорости химической реакции звучит следующим образом: это число элементарных актов или изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице объема, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента [5]. Данное определение дает не зависящее от природы компонента, используемого для нахождения скорости единичной химической реакции, общее выражение

$$v = \frac{1}{\alpha_i V} \frac{dn_i}{dt}, \quad (8)$$

где количество i -го вещества n_i берется по конечному объему V . Рассматривая достаточно физически малые объемы исследуемой физико-химической

системы, мы можем считать, что скорость химической реакции v имеет локальный характер, т.е. характеризуется в данной точке. Выражение (8) позволяет естественно перейти от числа молей n_i к концентрации C_i i -го вещества:

$$v = \frac{1}{\alpha_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (8^*)$$

В пределе $V \rightarrow 0$ в выражении (8*) можно перейти к локальным концентрациям вещества $\lim_{V \rightarrow 0} \frac{n_i}{V} = c_i$:

$$v = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (9)$$

Опираясь на определение (8), введем интенсивный эквивалент скорости k -й реакции для физически бесконечно малого элемента системы в следующем виде:

$$v_k(t) = \frac{1}{V} \iiint_V v_k(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v},$$

и, используя выражение (7), окончательно получим для параметра изменения массы i -го компонента χ_i связь со скоростями химических реакций:

$$\chi_i = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} v_k. \quad (10)$$

Экспериментальным путем для многих реакций, протекающих при постоянной температуре, было показано [5], что скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ в объеме V , возведенных в определенные степени:

$$v = k_{VG} \prod_i C_i^{\vartheta_i}, \quad (11)$$

где k_{VG} – коэффициент пропорциональности, который не зависит от концентраций реагирующих веществ (по предложению Я. Вант-Гоффа называется «константой скорости реакции», $[k_{VG}] = [C]^{1-\vartheta} [t]^{-1}$), но сильно зависит от температуры; C_i – экстенсивные концентрации веществ ($C_i(t) = \frac{1}{V} \iiint_V c_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v}$);

ϑ_i – экспериментально определяемые показатели степени при концентрации i -го компонента.

Коэффициент ϑ_i называется порядком реакции по i -му веществу, $\sum \vartheta_i = \vartheta$ – порядок реакции в целом ($\sum \vartheta_i$, как правило, отличается от суммы стехиометрических коэффициентов α_i , равенство $\sum \vartheta_i = \vartheta = \sum \alpha_i$

выполняется только для простейших (элементарных) реакций). *Порядок реакции* – число, формальная величина, принимающая любые значения, в гомогенной среде обычно от 0,5 до 4; этот термин используется при описании простых и сложных реакций. Порядок реакции зависит, как правило, от механизма сложной реакции и, следовательно, от влияющих на него параметров (концентрации, давления, температуры, катализатора) [5].

Теперь подставим (11) в (10), учитывая связь экстенсивной концентрации C_i с локальной концентрацией i -го вещества c_i ,

$$\chi_i = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} k_{VGk} \prod_l^N c_l^{\vartheta_{l,k}}. \quad (12)$$

Таким образом, выражение (12) позволяет полностью замкнуть систему (1) относительно концентраций c_i и представить ее в следующем виде:

$$\begin{aligned} z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t} + z_i F u_i \left\{ \vec{\nabla} c_i \cdot \left[\frac{4\pi}{\epsilon} F \iiint_V \vec{\nabla} G(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' + \mathbf{E}(\mathbf{r}) \right] + \right. \\ \left. + c_i \frac{4\pi}{\epsilon} F \left(\sum_{k=1}^N z_k c_k \right) \right\} - \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_{k=1}^N D_{ik} \vec{\nabla} c_k \right) + z_i F \vec{\nabla} \cdot (c_i \mathbf{v}_C) = \\ = M_i \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} k_{VGk} \prod_l^N c_l^{\vartheta_{l,k}}, \end{aligned} \quad (13)$$

Данная система уравнений позволяет записать в едином виде изменение концентрации вещества в электрохимической ячейке под влиянием естественной диффузии, диффузии заряженных частиц во внешнем электрическом поле и химической реакции.

Замечание. В выражении (13) учтена не только самодиффузия, но и возможность взаимной диффузии с помощью недиагональных элементов матрицы коэффициентов диффузии D_{ik} через обобщенный закон Фика. Взаимная диффузия отсутствует только тогда, когда равны между собой все коэффициенты самодиффузии D_{ii} . Как правило, при упрощенном анализе полагается, что матрица «диффузии» является диагональной. Однако в некоторых случаях такое упрощение принципиально недопустимо. Например, в водном растворе сильных электролитов NaSO_4 и H_2SO_4 $D_{ik} \sim 1/2 D_{ii}$. Также стоит отметить, что в общем случае необходимо учитывать зависимость коэффициентов диффузии D_{ik} от концентраций c_i и температуры T , особенно в случае таких нелинейных сред, как сильный электролит или плазма. Однако вдали от критических состояний системы использование уравнений диффузии с постоянными коэффициентами часто вполне оправдано.

Объединяющие свойства системы (13) являются следствием того, что они были получены из уравнений неразрывности на основе закона сохранения заряда и массы вещества.

Учитывая, что плотности заряда и тока связаны с концентрацией следующим образом:

$$\rho_i = z_i F c_i, \quad \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}_i = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = z_i F \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad (14)$$

можно сделать заключение о том, что, зная изменения концентраций веществ в пространстве и времени, можно однозначно определить плотность заряда, находящегося в электрохимической ячейке, и с точностью до константы определить ток в ячейке.

Далее рассмотрим равенство

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

и проинтегрируем его от 0 до t :

$$S(t) = \frac{1}{T} \int_0^t \left\{ \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p,T} + \sum_{i=1}^N \tilde{A}_i v_i \right\} dt'. \quad (15)$$

Будем считать, что изменение тепла в электрохимической ячейке осуществляется за счет притока тепла Джоуля – Ленца при протекании через нее электрического тока $\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p,T} = j^2 R_{\beta\beta'}$; $R_{\beta\beta'}$ – интегральное сопротивление электрохимической ячейки; j – полный (общий) ток через ячейку.

Тогда выражение (14) можно представить в виде

$$S(t) = \frac{1}{T} \int_0^t \left\{ j^2 R_{\beta\beta'} + \sum_{i=1}^N \tilde{A}_i v_i \right\} dt'. \quad (16)$$

С другой стороны, $\frac{\tilde{A}_i v_i}{T} = -\frac{1}{T} \frac{\theta_i j_i}{z_i F}$ и (16) можно представить в виде

$$S(t) = \frac{1}{T} \int_0^t \left\{ j^2 R_{\beta\beta'} - \sum_{i=1}^N \frac{\theta_i j_i}{z_i F} \right\} dt', \quad (17)$$

где токи j_i связаны с плотностями $\mathbf{j}_i$ соотношением $j_i = \iint_{\Sigma} \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) d\boldsymbol{\tau}$; Σ –

площадь поперечного сечения электрохимической ячейки.

Выражение (17) позволяет сделать заключение о возможности использования в качестве обобщенного интегрального показателя значения работы. Этот показатель характеризует изменение электрохимических свойств биологических объектов в процессе воздействия внешнего импульса. Данный показатель определяется разностью между работой, затраченной источником тока (воздействия), и работой, произведенной в объекте при переводе его из одного состояния в другое, в течение времени достижения равновесия.

Рассматривая процессы, происходящие в электрохимических объектах, как процессы, которые требуют затраты энергии извне в течение некоторого времени в количестве, пропорциональном произведенному изменению, мож-

но сказать, что работа выступает в качестве интегрального параметра, характеризующего изменение энтропии. Она зависит от реакции всех видов веществ, содержащихся в исследуемой системе, и динамик их превращения, определяемого с помощью системы (13), которая характеризует электрохимические превращения и ответную реакцию биообъекта.

Учитывая, что $v_i = k_{VGi} \prod_l C_l^{\vartheta_{l,i}}$, выражение (16) можно представить

в виде

$$S(t) = \frac{1}{T} \int_0^t \left\{ j^2 R_{\beta\beta'} + \sum_{i=1}^N \tilde{A}_i k_{VGi} \prod_l C_l^{\vartheta_{l,i}} \right\} dt', \quad (18)$$

где $C_i(t) = \frac{1}{V} \iiint_V c_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v}$, а c_i определяются системой уравнений (13).

К выражению (18) можно прийти другим путем, отталкиваясь от равенства (17) и учитывая связь токов с электрохимическими процессами в ячейке с помощью закона Фарадея.

Теперь представим систему (13) в виде уравнения неразрывности (материального баланса) для концентраций c_i , аналогичного исходному уравнению для плотностей заряда ρ_i в [1]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1, \dots, c_N) - \vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_i, \quad (19)$$

где

$$F_i(c_1, \dots, c_N) = \frac{M_i}{z_i F} \sum_{k=1}^R \alpha_{i,k} k_{VGk} \prod_l C_l^{\vartheta_{l,k}},$$

$$\mathbf{J}_i = c_i (\mathbf{v}_C + u_i \vec{\nabla} \varphi) - \sum_{k=1}^N \frac{D_{ik}}{z_i F} \vec{\nabla} c_k,$$

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

С помощью систем, аналогичных системе (19), моделируются многие так называемые *автоволновые процессы* в физике, технике, химии и биологии, такие как распространение уединенных фронтов возбуждения и бегущего импульса, горение, стоячие волны, ревербатор, диссипативные структуры и многое другое.

Таким образом, система (19) потенциально описывает целый класс явлений, в том числе и нелинейных, происходящих в электрохимической ячейке. Также стоит отметить, что система интегродифференциальных уравнений (19) охватывает более широкий круг процессов, чем аналогичная система квазилинейных параболических уравнений и совпадает с математической моделью, описывающей динамику биологических нейронных ансамблей.

Список литературы

1. **Волчихин, В. И.** Джоульметрические медицинские приборы и системы / В. И. Волчихин, С. И. Геращенко, С. М. Геращенко // Избранные труды Российской школы по проблемам науки и технологий. – М. : РАН, 2008. – 131 с.
2. **Геращенко, С. М.** Оценка параметров линейных динамических моделей биологических тканей / С. М. Геращенко // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2008. – № 3. – С. 63–70.
3. **Геращенко, С. М.** Джоульметрический метод контроля объектов с ионной проводимостью / С. М. Геращенко // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2008. – № 2. – С. 106–114.
4. **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.
5. **Байрамов, В. М.** Основы химической кинетики и катализа : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов – М. : Академия, 2003. – 256 с.
6. **Пригожин, И.** Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 160 с.
7. **Седов, Л. И.** Механика сплошной среды / Л. И. Седов – М. : Наука, 1970. – Т. 1. – 492 с.

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

УДК 53.082.8, 54.084

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.