

УДК 544.43:544.63:544.65

*В.В. Міщенчук^а, М.М. Ткачук^а, В.Д. Юзькова^б, В.В. Нечипорук^в***ГРАНИЧНІ УМОВИ МОДЕЛЕЙ СТАЦІОНАРНОЇ ТА НЕСТАЦІОНАРНОЇ
МАКРОКІНЕТИКИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З ДИСКОВИМ
ОБЕРТОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ**^а Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці^б Інститут післядипломної педагогічної освіти, м. Чернівці^в Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Розглядаються одномірні електрохімічні системи з обертовим дисковим електро-
дом в якості робочого. Швидкість обертання електрода постійна, через що вста-
новлюється стаціонарна конвекція. Формулюється математична модель нестаци-
онарної електрохімічної кінетики на обертовому дисковому електроді, яка врахо-
вує масоперенесення, що зумовлене дифузією, конвекцією та міграцією. Аналізу-
ються граничні умови, межі їх використання та похибки, які пов'язані з прийняти-
ми на практиці наближеннями в математичній моделі. Встановлено, що основна
зміна концентраційного профілю відбувається на незначних відстанях від електро-
да в приграничному шарі $0 \leq x \leq a$, де $a = (2+5)\delta$. Виявлені умови дослідження (часові
інтервали та розміри системи), за яких реальний концентраційний розподіл і роз-
поділ концентрацій в наближенні «безкінечного резервуара» будуть близькими. Ре-
зультати роботи можуть бути використані при аналізі стаціонарних і нестационар-
них методів електрохімічного аналізу, а також при моделюванні стаціонарної та
нестационарної макрокінетики на обертовому дисковому електроді.

Ключові слова: граничні умови, матеріальний баланс, математична модель, кон-
центраційний профіль, обертовий дисковий електрод.

Вступ

Серед задач, які стоять перед сучасною на-
укою, важливе місце займає ліквідація розриву
між теорією і експериментом. Одним із шляхів
такого зближення є моделювання результатів
експерименту в рамках різних теоретичних

підходів з використанням в якості критерію спра-
ведливості узгодженості модельного розрахунку
із експериментом.

В даній роботі ставиться завдання проана-
лізувати граничні умови, межі їх використання
та похибки, які пов'язані з прийнятими на прак-

тиці наближеннями в сформульованій математичній моделі нестационарної або стаціонарної електрохімічної кінетики на обертовому дисковому електроді (ОДЕ), яка строго враховує масоперенесення, зумовлене дифузією, міграцією та конвекцією.

Описання масоперенесення в електрохімічних системах з обертним дисковим електродом

Згідно з теорією масоперенесення точне описання переміщення частинок в електрохімічних системах описуються рівняннями матеріального балансу, з врахуванням умови електронейтральності та механізмів перенесення речовини, яке зумовлене дифузією, конвекцією та міграцією.

Рівняння матеріального балансу для системи з n -ю кількістю видів іонів, надаються таким чином [1–3]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_i, \quad \vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \varphi + \vec{V} c_i, \\ \sum_{k=1}^n z_k c_k = 0, \quad \text{де } i=1, \dots, n. \quad (1)$$

Щоб зменшити кількість змінних, дані рівняння доцільно надати в еквівалентному вигляді.

Шляхом використання умови електронейтральності та введення густини струму

$\vec{j} = F \sum_{k=1}^n z_k \vec{J}_k$ дозволить виключити концентрацію іонів типу n :

$$z_n c_n = -\sum_{k=1}^{n-1} z_k c_k = 0,$$

та градієнт потенціалу $\nabla \varphi$.

Отримаємо:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i + \vec{V} c_i + \frac{t_i}{z_i F} (\vec{j} - \vec{j}_c),$$

$$\text{де } \vec{j}_c = -F \sum_{k=1}^n z_k D_k \nabla c_k = -F \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla c_k$$

– частина загальної густини фазового струму, спричиненої існуванням градієнтів концентрації;

$$\text{зрозуміло, що } \vec{j}_m = \vec{j} - \vec{j}_c = -\frac{F^2}{RT} \nabla \varphi \sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k$$

– частина від загальної густини фазового струму, яка зумовлена існуванням градієнту потен-

ціалу електричного поля (міграційна складова).

У такий спосіб отримується рівнозначна до (1) система рівнянь матеріального балансу [1–4]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \nabla c_i - \frac{j \nabla t_i}{z_i F} - \\ - \frac{1}{z_i} \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla (t_i \nabla c_k), \quad \text{де } i=1, \dots, n-1. \quad (3)$$

Представимо рівняння (3) в зручнішому для інтегрування вигляді. З цією метою суму дифузійного і міграційного потоків позначимо через \vec{N}_i :

$$\vec{N}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \varphi = \\ = -D_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i F} (\vec{j} - \vec{j}_c), \quad (4)$$

звідки

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{N}_i - \vec{V} \nabla c_i, \quad \text{де } i=1, \dots, n-1. \quad (5)$$

Гідродинамічні умови: в роботі розглядається випадок стаціонарної конвекції для систем з ОДЕ за незмінної частоти обертання електрода. Вираз для швидкості в циліндричних координатах відповідно до гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса та неперервності матиме вигляд [4–6]:

$$\vec{V} = V_\rho \vec{e}_\rho + V_\varphi \vec{e}_\varphi + V_x \vec{e}_x, \quad (6)$$

де $\vec{e}_\rho, \vec{e}_\varphi, \vec{e}_x$ – ортонормований базис у циліндричній системі координат;

$$V_\rho(x, \rho) = \rho \omega F(\zeta); \quad V_x(x) = \sqrt{\nu \omega} H(\zeta);$$

$$V_\varphi(x, \rho) = \rho \omega G(\zeta); \quad \zeta = x \sqrt{\frac{\omega}{\nu}};$$

$$F(\zeta) = \alpha \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{1}{3} \beta \zeta^3 + \dots;$$

$$G(\zeta) = 1 + \beta \zeta + \frac{1}{3} \alpha \zeta^3 + \dots;$$

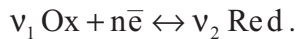
$$H(\zeta) = -\alpha \zeta^2 + \frac{1}{3} \zeta^3 + \frac{\beta}{6} \zeta^4 \dots;$$

$$\alpha = 0,51023; \quad \beta = -0,61602.$$

Граничні умови в електрохімічних системах з конвективною дифузією на ОДЕ

Для постановки граничних умов розгляне-

мо перш за все відому модель конвективної дифузії, яка описує реакцію:



За рахунок присутності великих концентрацій фонового електроліту, міграційною складовою можна знехтувати:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \nabla c_i, \text{ де } i=1,2. \quad (7)$$

Для ОДЕ, переходячи до одномірного випадку, маємо:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x}, \text{ де } i=1,2, \quad (8)$$

де $t=0, x \geq 0: c_1=c_1^0, c_2=c_2^0; t > 0, x \rightarrow \infty: c_1=c_1^0, c_2=c_2^0;$

$$t > 0, x = 0: \frac{D_1}{v_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D_2}{v_2} \frac{\partial c_2}{\partial x} = \frac{I(t)}{nFA};$$

$$V_x = -0,51023x^2 \omega^{3/2} v^{-1/2} + 1/3 x^3 \omega^2 v^{-1} - 0,10267x^4 \omega^{5/2} v^{-3/2} + \dots$$

Вводячи величину

$$\Psi_i = \int_0^x \exp \left[\int_0^x (V_x / D_i) dx \right] dx,$$

дані рівняння можна представити у наступному вигляді:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial \Psi_i^2} \left(\frac{d\Psi_i}{dx} \right)^2, \text{ де } i=1,2, \quad (9)$$

і замінити інтегрування на безкінечному інтервалі $[0, \infty)$ інтегруванням в обмеженому проміжку $[0, \delta_i]$:

де $t=0, \Psi_i \geq 0: c_1=c_1^0, c_2=c_2^0; t > 0, \Psi_i=\delta_i: c_1=c_1^0, c_2=c_2^0;$

$$t > 0, \Psi_i = 0: \frac{D_1}{v_1} \frac{\partial c_1}{\partial \Psi_1} = \frac{D_2}{v_2} \frac{\partial c_2}{\partial \Psi_2} = \frac{I(t)}{nFA};$$

$$\delta_i = \int_0^{\infty} \exp \left[\int_0^x (V_x / D_i) dx \right] dx =$$

$$= 1,6117 D_i^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \left\{ 1 + 0,2980 (D_i/v)^{1/3} + \right. \\ \left. + 0,14514 (D_i/v)^{2/3} \right\}.$$

В стаціонарному стані звідси легко отримати відомі рівняння розподілу концентрації за рахунок конвективної дифузії для ОДЕ. Дійсно

для $\frac{\partial c_{i,s}}{\partial t} = 0 \Rightarrow D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial \Psi_i^2} \left(\frac{d\Psi_i}{dx} \right)^2 = 0$, так як у всіх внутрішніх точках $\Psi_i \in [0, \delta_i] \Leftrightarrow x \in [0, \infty)$,

$\frac{d\Psi_i}{dx} = \exp \left[\int_0^x (V_x / D_i) dx \right] > 0$; тоді у всьому інтервалі $\Psi_i \in [0, \delta_i]$ стаціонарне рівняння еквівалентне наступному:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial \Psi_i^2} = 0, \text{ звідки } c_i = a_i + b_i \Psi_i.$$

З урахуванням граничних умов отримуємо відомі співвідношення:

$$c_i = c_i^0 + \frac{v_i I}{nFAD_i} (\Psi_i - \delta_i). \quad (10)$$

З вищевказаного співвідношення можливо отримати рівняння, що використовуються в стаціонарному електрохімічному аналізі для ОДЕ. Наприклад враховуючи, що максимальний дифузійний потік буде при $c_i(0)=0$ отримуємо

рівняння Левича: $I_d = nFAD_i \frac{c_i^0}{\delta_i}$. Вводячи кінетичний струм $I_k = nFAk c_i^0$, $\frac{I_k}{I} = \frac{c_i^0}{c_i(0)}$. Маємо

відоме рівняння для знаходження кінетичного струму: $\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d}$.

Функцію $\frac{d\Psi_i}{dx} = \exp \left[\int_0^x (V_x / D_i) dx \right] > 0$

можна шляхом інтерполяції надати у вигляді $\frac{d\Psi_i}{dx} = \Phi(\Psi)$ і використовувати для чисельного інтегрування нестационарних рівнянь на про-

міжках $\Psi_i \in [0, \delta_i]$.

Настільки адекватні вищенаведені граничні умови реальній системі? Щоб дати відповідь слід розглянути такі питання:

1. Чому граничні умови ставляться на безкінечності, в той же час як реальна система має обмежені розміри?

2. Чи буде відрізнятися реальний розподіл концентрації від розподілу, який встановлювався б в ідеалізованому «безкінечному резервуарі»?

3. Яка оптимальна границя інтегрування по координаті (тобто на якій віддалі від x електрода ставиться умова $t=0$, $c_1=c_1^0$, $c_2=c_2^0$)?

1) Очевидно, найбільш чітко баланс речовин відображається таким чином:

– Зміна кількості i -го компонента:

$$N_i = \iiint_V c_i dV$$

з часом визначається швидкістю його витрати (стоком) або утворення (джерелом) та зовнішнім потоком через поверхню:

$$\frac{dN_i}{dt} = \iiint_V \frac{d}{dt} c_i dV = -\oiint_{\Omega} \vec{J}_i \cdot d\vec{A} + \iiint_V R_i dV,$$

де J_i – потік i -го компонента на робочому електроді зумовлений протіканням гетерогенних реакцій (взятий із знаком плюс, якщо речовина утворюється і мінус, якщо витрачається), R_i – швидкість об'ємних реакцій за його участю (взяті з відповідним знаком).

Дані рівняння матеріального балансу повністю еквівалентні диференціальним рівнянням

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i,$$

в будь-якій точці об'єму V із наданням умов на границі:

$$\Omega: \vec{J}_i \cdot \vec{n} = J_i|_{\Omega}. \quad (11)$$

Дану граничну умову при відповідній геометрії конфігурації системи можна привести до одновимірного вигляду. Наприклад, якщо система має циліндричну форму (з площею A_1 і довжиною L), а утворення – витрата реагуючого компонента відбувається тільки на робочому електроді ($R_i=0$, площа електрода A , поверхня робочого електрода відповідає $x=0$):

$$x=0: \iint_A J_i dS = J_i A = \frac{v_i I}{nF}, \quad (12)$$

що фактично є першою граничною умовою, яка

використовується в електрохімічній макрокінетиці.

Друга гранична умова повинна формуватися з інтеграла рівняння матеріального балансу:

$$\frac{dN_i}{dt} = \iiint_V \frac{d}{dt} c_i dV = -\oiint_{\Omega} \vec{J}_i \cdot d\vec{A} + \iiint_V R_i dV \Rightarrow$$

$$N_i = N_{i,0} + \int_0^t \left(-\oiint_{\Omega} \vec{J}_i \cdot d\vec{A} + \iiint_V R_i dV \right) dt = \\ = c_{i,0} V + \int_0^t \left(-\oiint_{\Omega} \vec{J}_i \cdot d\vec{A} + \iiint_V R_i dV \right) dt.$$

З іншого боку $N_i = \iiint_V c_i dV$, тоді маємо:

$$N_i(t) = \iiint_V c_i dV = c_{i,0} V + \\ + \int_0^t \left(-\oiint_{\Omega} \vec{J}_i \cdot d\vec{A} + \iiint_V R_i dV \right) dt. \quad (13)$$

Наприклад, для одновимірної системи ($R_i=0$, гальваностатичні умови $J_i = \text{const} = \frac{v_i I}{nFA}$) маємо:

$$N_i(t) = A_1 \int_0^L c_i dx = c_{i,0} V - A \int_0^t J_i dt = \\ = c_{i,0} V - \frac{v_i I}{nF} t. \quad (14)$$

Із (14) видно, що стаціонарний стан у такій реальній системі утворюється тільки при повному «вигоранні» реагуючих речовин (зникненням потоку J_i) – тобто еквівалентний рівноважному. Однак, якщо знехтувати зміною концентрації в дуже великому резервуарі (тобто це зменшення буде відбуватися в іншому часовому масштабі – дуже повільно), в системі може встановитися «квазістаціонарний» стан.

Оскільки вивчення кінетики в стаціонарних умовах значно простіше ніж у нестаціонарних, то, як правило, виходять із уявлень про деякий «безмежно великий резервуар», в якому

концентрація міняється дуже повільно, а тому:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_i = c_i^0. \quad (15)$$

У той же час для описання нестационарного процесу очевидно, що матеріальний баланс в формі (14) був би найбільш адекватною умовою, однак і тут часто використовують наближення «безмежно великого резервуара» (15) (для того щоб спростити математичне описання задачі).

2) Спробуємо розглянути концентраційний профіль який утворювався б на обмеженому інтервалі за умов «квазістационарності», тобто поставимо задачу (гальваностатичні умови):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x}, \text{ де } i=1, \dots, 2, \quad (16)$$

де $t=0, x \geq 0: c_1=c_1^0, c_2=c_2^0;$

$$t > 0, x = 0: \frac{D_1}{v_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D_2}{v_2} \frac{\partial c_2}{\partial x} = \frac{I}{nFA};$$

$$A_1 \int_0^L c_1 dx = c_{i,0} V - A \int_0^t J_i dt = c_{i,0} V - \frac{v_i I}{nF} t.$$

Вказану задачу можна розв'язати аналітично (внаслідок великих розмірів системи основне рівняння має набагато швидший темп динаміки ніж загальна зміна концентрації), розглянувши умову «квазістационарності»:

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \text{ отримані «квазістационарні» величини залежать (за деяким «більш повільним» законом) від часу: } A_1 \int_0^L \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) dx = - \frac{v_i I}{nF}.$$

Отримуємо:

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial \Psi_i^2} \left(\frac{d\Psi_i}{dx} \right)^2 = 0 \Rightarrow c_i = a_i + b_i \Psi_i,$$

$$t > 0, \Psi_i = 0: \frac{D_1}{v_1} \frac{\partial c_1}{\partial \Psi_1} = \frac{D_2}{v_2} \frac{\partial c_2}{\partial \Psi_2} = \frac{I}{nFA} \Rightarrow$$

$$b_i(t) = \text{const} = \frac{v_i I}{nFAD_i}.$$

Однак система має обмежені розміри:

$$\Psi_i \in [0, d_i], \delta_i = \int_0^L \exp \left[\int_0^x (V_x / D_i) dx \right] dx.$$

Для знаходження a_i використаємо баланс з речовини (14) за час t :

$$\begin{aligned} N_i(t) &= A_1 \int_0^L c_i dx = a_i \cdot V + b_i \cdot A_1 \cdot \int_0^L \Psi_i dx = \\ &= c_{i,0} V - \frac{v_i I}{nF} t, \end{aligned}$$

звідки:

$$a_i = c_{i,0} - \frac{v_i I}{nF} \frac{t}{V} - b_i \frac{\int_0^L \Psi_i dx}{L}.$$

Отримаємо остаточний вираз «квазістационарної» концентрації (для $\tau \geq t_0$, де t_0 – момент досягнення «квазістационарного» стану):

$$c_i = \left(c_{i,0} - \frac{v_i I}{nFV} \tau \right) + \frac{v_i I}{nFAD_i} \left(\Psi_i - \frac{\int_0^L (\Psi_i) dx}{L} \right).$$

Перепишемо останнє рівняння у тотожному вигляді:

$$\begin{aligned} c_i(x, \tau) &= c_i(L, \tau) + \\ &+ \frac{v_i I}{nFAD_i} (\Psi_i(x) - \Psi_i(L)), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{де } c_i(L, \tau) = \left(c_{i,0} - \frac{v_i I}{nFV} \tau + \frac{v_i I}{nFAD_i} \left(\Psi_i(L) - \frac{\int_0^L \Psi_i(x) dx}{L} \right) \right)$$

– концентрація електроактивного компонента на віддалі L від електрода.

Слід зазначити, що рівняння (17) зводить-

ся до рівняння (10) стаціонарної моделі «безмежно великого резервуару», коли $L \rightarrow +\infty$, тобто із збільшенням розмірів системи, використовуючи тотожності:

$$\lim_{L \rightarrow +\infty} \Psi_i(L) = \lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{\int_0^L \Psi_i(x) dx}{L} = \delta_i,$$

$$\lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{v_i I}{nFA_1 L} \tau = 0.$$

Рівняння (17) має простий фізичний зміст: концентрація електроактивного компонента монотонно змінюється в залежності від віддалі (функція $\Psi_i(x)$ є монотонною:

$$\frac{d\Psi_i}{dx} = \exp\left[\int_0^x (V_x/D_i) dx\right] > 0).$$

Для отримання точних оцінювань розглянемо більш детально характер цієї залежності: постійна частота обертання електрода призводить до того, що концентраційний градієнт електроактивного компонента вирівнюється на деякій віддалі а від електрода (рис. 1 і рис. 3). Ця віддаль визначається лишень властивістю інтегралу

$$\Psi_i = \int_0^x \exp\left[\int_0^x (V_x/D_i) dx\right] dx,$$

тому не залежить від часу електролізу і концентрації електроактивного компонента, а залежить лишень від умов стаціонарного гідродинамічного режиму (швидкості обертання, в'язкості середовища, коефіцієнта дифузії іона). За межами дифузійного шару $x \geq a$ (див. нижче) встановлюється об'ємна концентрація: $c_i(L,t)$. Видно, що як і для моделі «безмежно великого резервуару», об'ємна концентрація не змінюється з віддаллю, однак може змінюватися з часом.

Дійсно, функція

$$\frac{1}{\delta_i} \Psi_i(x) = \frac{1}{\delta_i} \int_0^x \exp\left[\int_0^x (V_x/D_i) dx\right] dx$$

зростає різко та вже на відстані “а” порядку декількох δ_i практично досягає свого граничного

значення $\left(\frac{1}{\delta_i} \Psi_i(a) \approx 1, a = (2 \div 5)\delta_i\right)$, що

відповідає діапазону відносної похибки $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$, а потім асимптотично (дуже повільно)

змінюється (рис. 1).

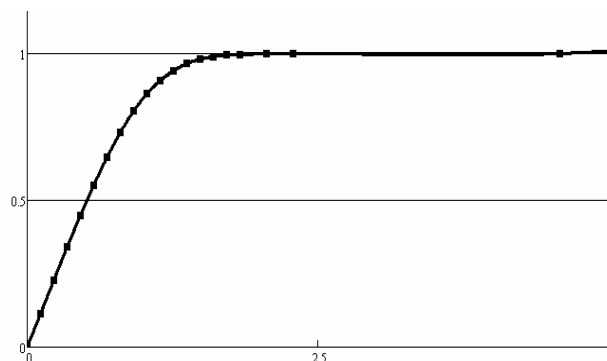


Рис. 1. Розрахована залежність безрозмірної функції

$\overline{\Psi}_i(x) = \frac{1}{\delta_i} \Psi_i(x)$ від безрозмірної відстані x/δ_i (значення параметрів системи у таблиці).

Тому інтеграл

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} \left(\int_0^L (\Psi_i) dx \right) &= \\ &= \frac{1}{L} \left(\delta_i \int_0^a \left(\frac{\Psi_i}{\delta_i} \right) dx + \delta_i \int_a^L \left(\frac{\Psi_i}{\delta_i} \right) dx \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{L} \left(\int_0^a (\Psi_i) dx + \delta_i (L - a) \right), \end{aligned}$$

звідки $\frac{1}{L} \left(\int_0^L (\Psi_i) dx \right) \rightarrow \delta_i$, при $L \rightarrow \infty$ або,

коли $L \gg a$. Як видно з рис. 2, вже для розмірів

системи $L = (200 \div 500)\delta_i$ інтеграл $\frac{1}{\delta_i L} \left(\int_0^L (\Psi_i) dx \right) \approx 1$,

а тому $\Psi_i(L) - \frac{\int_0^L \Psi_i(x) dx}{L} \approx 0$. Зрозуміло, що

цей результат отриманий для одномірної моделі, тобто без врахування крайових ефектів, зокрема замкненої циркуляції швидкості, однак, враховуючи, що робочий об'єм розчину з використанням обертового дискового електрода $V = 50$ – 100 мл, ця умова завжди досягається на практиці.

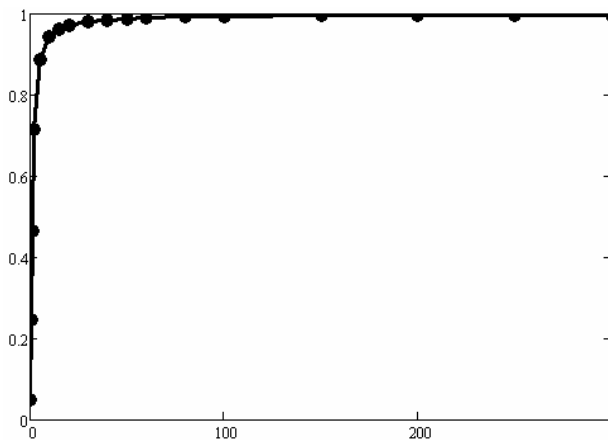


Рис. 2. Розрахована залежність безрозмірної функції

$$\frac{1}{L} \left(\int_0^L (\Psi_i) dx \right) \text{ від безрозмірного розміру системи } L_i=L/\delta_i$$

Отже, в умовах експерименту об’ємне значення концентрації становить:

$$c_i(L, \tau) = \left(c_{i,0} - \frac{v_i I}{nFV} \tau \right)$$

Як видно із співставлення (17) із стаціонарним розв’язком (10) «класичної моделі» реальне практичне значення має ефект «виснаження» концентрації електроактивного компонента. Похибка, пов’язана з цим ефектом, визначається різницею між об’ємною концентрацією електроактивного компонента (першим доданком рівняння (17)) та початковою об’ємною концентрацією електроактивного компонента:

$$\Delta c_i = \left(c_{i,0} - \frac{v_i I}{nFV} \tau \right) - c_{i,0} = - \frac{v_i I}{nFV} \tau$$

$$\text{або } \frac{\Delta c_i}{c_{i,0}} = - \frac{v_i I}{nFV c_{i,0}} \tau$$

Розрахунок цієї похибки фактично впливає із закону Фарадея і є загальновідомим: кількість компонента, що прореагував, визначається як $n_i = \frac{v_i I}{nF} \tau$; поділивши на об’єм розчину можна знайти Δc_i , а потім розрахувати відносну похибку.

Тому можна зазначити лишень, що збільшення об’єму V системи, зменшення площі

А робочого електрода (що веде до зменшення струму при фіксованій напрузі), збільшення концентрації електроактивного компонента $c_{i,0}$ та зменшення часу електролізу τ веде до зменшення цієї похибки.

Дана похибка визначає умови, при яких можна вважати об’ємні концентрації електроактивних компонентів постійними величинами.

Як можна зауважити із (17), в даному випадку отримується стаціонарний розв’язок (10) «класичної моделі».

3) Оптимальною межею інтегрування, як слідує з вищевказаних міркувань та рис. 1, буде $x=a$. Нижче буде показано (рис. 3), що чисельне інтегрування вищенаведених рівнянь в межах $0 \leq x \leq a$ буде правильно апроксимувати реальний концентраційний розподіл.

Покажемо, що відстань виражати в безрозмірних одиницях x/δ_i ці результати будуть мати місце для будь-якої швидкості обертання ω електрода. Для цього, використовуючи позначення

$$\lambda_i = \frac{D_i}{\sqrt{v\omega}}, \text{ введемо безрозмірні величини, які}$$

не залежать від швидкості обертання електрода ω : параметри

$$\kappa_i = \frac{\delta_i}{\lambda_i} = 1,6117 D_i^{-2/3} v^{2/3} \left\{ 1 + 0,2980 (D_i/v)^{1/3} + \right. \\ \left. + 0,14514 (D_i/v)^{2/3} \right\},$$

$$\eta_i = \lambda_i \sqrt{\frac{\omega}{v}} = \frac{D_i}{v}, \text{ безрозмірну відстань } r_i = \frac{x}{\lambda_i}$$

та безрозмірну швидкість потоку

$$H(r_i) = -\alpha \eta_i^2 r_i^2 + \frac{1}{3} \eta_i^3 r_i^3 + \frac{\beta}{6} \eta_i^4 r_i^4 \dots$$

Тоді функція $(1/\delta_i)\Psi_i$ в безрозмірному вигляді запишеться як:

$$\bar{\Psi}_i(r_i) = \frac{1}{\delta_i} \Psi_i(x) = \\ = \frac{1}{\delta_i} \int_0^x \exp \left[\int_0^x (V_x/D_i) dx \right] dx = \\ = \frac{1}{\kappa_i} \int_0^{r_i} \exp \left[\int_0^{r_i} (H(r_i)) dr_i \right] dr_i,$$

а, відповідно, $\frac{x}{\delta_i} = \frac{1}{\kappa_i} r_i$. Таким чином, графік рис. 1 є інваріантним відносно швидкості обертання електрода (тобто буде мати однаковий вигляд у всьому робочому діапазоні швидкостей від 100 до 15000 об./хв).

Аналогічно,

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} \left(\int_0^L (\Psi_i) dx \right) &= \frac{1}{L} \left(\int_0^L \left(\frac{1}{\delta_i} \Psi_i \right) dx \right) = \\ &= \frac{\delta_i}{L \kappa_i} \left(\int_0^{\frac{L \kappa_i}{\delta_i}} \overline{\Psi}_i(r_i) dr_i \right) = \frac{1}{L_i \kappa_i} \left(\int_0^{L_i \kappa_i} \overline{\Psi}_i(r_i) dr_i \right) = \\ &= \frac{1}{L_i \kappa_i^2} \left(\int_0^{L_i \kappa_i} \exp \left[\int_0^{r_i} (H(r_i)) dr_i \right] dr_i \right), \end{aligned}$$

де $L_i = L/\delta_i$ є інваріантною відносно швидкості обертання функцією безрозмірної відстані

$$\frac{x}{\delta_i} = \frac{1}{\kappa_i} r_i.$$

Видно, що стаціонарні дослідження (квазі-стаціонарний стан в безмежно великому резервуарі) можна здійснювати за таких умов:

А) Розміри системи помітно перевершують характеристичну товщину дифузійного шару $L_i = L \gg \delta_i$, точніше:

$$\frac{L}{\delta_i} = (200 \div 500). \quad (18)$$

Запис (18) в безрозмірних одиницях є більш зручним, оскільки в такому вигляді це значення не залежить від швидкості обертання, тобто виконується у всьому робочому діапазоні 100 до 15000 об./хв.

Для робочих об'ємів стаканчиків $V=50-100$ мл. Ця умова завжди виконується на практиці.

Б) Характеристичні параметри (час дослідження τ , об'єм системи V , площа робочого електрода A /електричний струм I , початкова концентрація електроактивного компонента $c_{i,0}$) задовольняють умові:

$$\left| \frac{v_i I}{n F V c_{i,0}} \tau \right| \ll 1. \quad (19)$$

Умова (19) пов'язана з ефектом «виснаження» концентрації і необхідна, щоб забезпечити

малість похибки $\left| \frac{\Delta c_i}{c_{i,0}} \right|$. Розрахунок її слідує із

закону Фарадея. Рівняння (19) дозволяє наприклад, підібрати для відповідної швидкості розгортки потенціалу та концентрації об'єм досліджуваного розчину або площу робочого ОДЕ тощо.

Обговорення результатів

Основна зміна концентраційного профілю відбувається на незначних відстанях від електрода в приграничному шарі $0 \leq x \leq a$, через що необхідно збільшити кількість точок інтегрування в цих межах. Чисельне інтегрування по всьому проміжку $0 \leq x \leq L$ є невиправданим, оскільки на проміжку $a \leq x \leq L$ концентраційний профіль практично не змінюється (рис. 3).

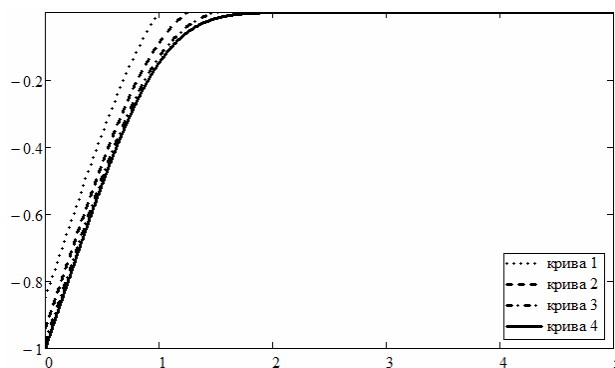


Рис. 3. Концентраційний розподіл в координатах: безрозмірна різниця концентрацій $(c_i - c_i^0) n F A D_i / (v_i I \delta_i)$ від безрозмірної відстані x/δ_i . Криві 1–3 відповідають моделям із ефективними товщинами дифузійного шару “а” рівними відповідно δ_i , $1,25\delta_i$ і $1,5\delta_i$; крива 4 відповідає точному розв'язку стаціонарних рівнянь конвективної дифузії (значення параметрів системи в таблиці)

З рис. 3 видно, що «ефективна товщина» “а” дифузійного шару суттєво впливає на концентраційний розподіл (зокрема на значення концентрації біля поверхні, залежну від неї швидкість реакції та ін.) і може бути джерелом похибок. Наприклад, якщо для ефективної товщини δ_i диференціальна похибка (рівна похибці в розрахунку гетерогенної швидкості реакції або

Список позначень. Значення констант і параметрів моделі

v_i	Стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в електродному процесі, взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин; Розрахунки виконувались на прикладі реакції електровідновлення персульфат-іонів: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ Таким чином індекси відносяться до наступних видів іонів: 1 – $S_2O_8^{2-}$ (Ox); 2 – SO_4^{2-} (Red); $v_1=-1$; $v_2=2$
c_i , моль·м ⁻³	Об'ємна молярна концентрація i -го виду іона, таким чином: $c(S_2O_8^{2-})=c_1$; $c(SO_4^{2-})=c_2$
D_i , м ² ·с ⁻¹	Коефіцієнт дифузії i -го іона; $D_1=D(S_2O_8^{2-})=1,15 \cdot 10^{-9}$; $D_2=D(SO_4^{2-})=1,07 \cdot 10^{-9}$
z_i	Зарядове число i -го іона
J_i , моль·м ⁻² ·с ⁻¹	Сумарний молярний потік i -го іона
N_i , моль·м ⁻²	Сума дифузійного та міграційного потоків i -го іона
F , Кл·моль ⁻¹	Стала Фарадея; $F=9,6485 \cdot 10^4$
R , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Універсальна газова постійна; $R=8,3144598$
T , К	Абсолютна температура; температура ізотермічної електрохімічної системи $T=298,15$
ϵ_0 , Ф·м ⁻¹	Універсальна електрична постійна; $\epsilon_0=8,8541878 \cdot 10^{-12}$
ρ , кг·м ⁻³	Густина води; $\rho=997,07$
η , Па·с	Динамічна в'язкість; динамічна в'язкість води $\eta=8,94 \cdot 10^{-4}$
ω , с ⁻¹	Кутова швидкість обертання робочого ОДЕ; $\omega=(8-250) \cdot 2\pi$
L , м	Відстань від поверхні ОДЕ до протиелектрода
ν , м ² ·с ⁻¹	Кінематична в'язкість води
δ_i , м	Товщина дифузійного шару i -го іона
V , м·с ⁻¹	Гідродинамічна швидкість руху рідини
t_i	Коефіцієнт перенесення i -го іона в розчині
j , А·м ⁻²	Густина фазового струму
j_m , А·м ⁻²	Міграційна складова густини фазового струму, що виникає внаслідок градієнта електричного поля
j_c , А·м ⁻²	Концентраційна складова густини фазового струму, яка зумовлена існуванням концентраційних градієнтів
j_F , А·м ⁻²	Густина сумарного фарадеївського струму, зумовленого електрохімічними процесами на робочому ОДЕ

струму): $\left| \frac{\Delta c_i(0)}{c_{i,0}} \right| = 0,15$ тобто 15%, то інтег-

ральна похибка (рівна похибці в розрахунку швидкості гомогенної реакції в розчині)

вже становить $\frac{\int_0^a |c_i(x) - c'_i(x)| dx}{\int_0^a |c_i(x)| dx} = 1,3$, тобто

130%. Цей результат має місце для всього діапазону швидкості обертання електрода (див. інваріантність).

Критерієм вибору «ефективної товщини» дифузійного шару є незмінність концентраційного профілю при подальшому збільшенні проміжку інтегрування. Однак, якщо виразити ефек-

тивну товщину в безрозмірних одиницях, тобто як відношення a_i/δ_i , то вона є інваріантною до швидкості обертання електрода (залежить лише від коефіцієнта дифузії та в'язкості розчину, які змінюються незначно). Тому для потреб чисельного інтегрування ефективна товщина буде практично співпадати з вищенаведеними значеннями $a_i/\delta_i=2+5$.

Висновки

Граничні умови ставляться на нескінченності, незважаючи на обмеженість розмірів реальної системи, з метою спрощення математичної моделі. Реальний концентраційний розподіл буде близький заданому в ідеалізованому «безмежно великому резервуарі» якщо фізико-хімічні дослідження стаціонарної макрокінетики (в наближенні моделі «безмежно великого резервуара» з квазістаціонарним станом) здійсню-

вати в часових інтервалах: $\tau \ll \left| \frac{nFVc_{i,0}}{v_i I} \right|$ при

розмірах системи $L/\delta_i=(200\div 500)$.

Чисельне інтегрування рівнянь макрокінетики з врахуванням границі на безкінечності визначається властивостями інтегралу

$$\frac{\int_0^L \int_0^x \exp \left[\int_0^x (V_x/D_i) dx \right] dx dx}{L}, \text{ який сходиться до}$$

свого максимального значення вже на відстані порядку кількох значень

$$\delta_i = \Psi_i(\infty) = 1,6117 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \times \left\{ 1 + 0,2980 (D_i/\nu)^{1/3} + 0,14514 (D_i/\nu)^{2/3} \right\},$$

точніше для $a_i/\delta_i=2\div 5$. Ефективну відстань можна також знайти чисельно за умови незмінності концентраційного профілю при зростанні ефективної товщини. Ці висновки мають місце не тільки для конвективної дифузії на ОДЕ, але і в більш складних випадках, зокрема врахування міграції електроактивних компонентів та масо-перенесення іонів фонового електроліту, об'ємної реакції в розчині, будови подвійного електричного шару, адсорбції тощо. Це стосується і розрахованих критеріїв (виражені в δ_i одиницях), які не залежать від швидкості обертання електрода (залежать від коефіцієнтів дифузії, в'язкості), а тому будуть змінюватися досить мало.

Результати, які одержані в роботі, можна застосувати при теоретичному аналізі стаціонарних (стаціонарна вольтамперометрія) та нестаціонарних (імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія) методів електрохімічного аналізу, а також при моделюванні стаціонарної та нестаціонарної макрокінетики на обертовому дисковому електроді.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Newman J. *Electrochemical systems* / J. Newman, K.E. Thomas-Alyea. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004. – 672 p.
2. Koryta J., Dvorak J., Kavan L. *Principles of Electrochemistry*. – 2nd ed. – Guildford: Biddies Ltd, 2002. – 497 p.
3. Volgin V.M., Davydov A.D. Numerical modeling of non-steady-state ion transfer in electrochemical systems with allowance for migration // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2001. – Vol.37. – P.1197-1205.
4. *Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of*

electrochemical systems with the electroreduction of anions / V.V. Mishchenchuk, V.V. Nechyporuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuz'kova // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol.108. – P.153-166.

5. Levich V.G. *Physicochemical hydrodynamics*. – Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962. – 700 p.

6. Titus P., Damian T. *Basics of fluid mechanics and introduction to computational fluid dynamics*. – New York: Springer US, 2005. – 500 p.

Надійшла до редакції 16.01.2017

BOUNDARY CONDITIONS OF THE MODELS OF STATIONARY AND NON-STATIONARY MACROKINETICS FOR THE ELECTROCHEMICAL SYSTEMS WITH ROTATING DISK ELECTRODE

V.V. Mishchenchuk ^a, M.M. Tkachuk ^a, V.D. Yuzkova ^b, V.V. Nechyporuk ^c

^a Bukovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine

^b Institute of Postgraduate Education, Chernivtsi, Ukraine

^c Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

One-dimensional electrochemical systems have been considered where rotating disk electrode (RDE) is used as a working electrode. The rate of the electrode rotation is constant, which ensures a stationary convection. The mathematical model of non-stationary electrochemical kinetics on RDE is formulated. The mass transfer due to migration, convection and diffusion is strictly considered in this model. We analyzed the boundary conditions, the limits of their application and the errors which are caused by the adopted approximations in the mathematical model. We have established that the main change of the concentration profile occurs at small distances from the electrode in the near-boundary layer of $0 \leq x \leq a$, where $a=(2\div 5)\delta$. The conditions of the investigation of stationary macrokinetics (time intervals and the sizes of the system) were revealed under which the real concentration profile and distribution of the concentration in approximation of «infinite reservoir» are close. The results can be used in the examination of stationary and non-stationary methods of electrochemical analysis and also in modeling of stationary and non-stationary macrokinetics on a rotating disk electrode.

Keywords: boundary conditions; material balance; mathematical model; concentration profile; rotating disk electrode.

REFERENCES

1. Newman J., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical systems*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, 2004. 672 p.
2. Koryta J., Dvorak J., Kavan L., *Principles of electrochemistry*. 2nd Ed. Biddies Ltd, Guildford, 2002. 497 p.
3. Volgin V.M., Davydov A.D. Numerical modeling of non-steady-state ion transfer in electrochemical systems with allowance for migration. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 1197-1205.
4. Mishchenchuk V.V., Nechyporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 108, pp. 153-166.
5. Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood, 1962. 700 p.
6. Titus P., Damian T., *Basics of fluid mechanics and introduction to computational fluid dynamics*. Springer US, New York, 2005. 500 p.