

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

**В. Г. Матыс, А. А. Черник**

# **ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В MATHCAD**

*Пособие по дисциплине «Математическое моделирование  
и расчеты электрохимических реакций»  
для магистрантов специальности  
7-06-0711-05 «Электрохимические производства  
и защита от коррозии»*

Минск 2026

УДК 544.6.018.2(076.5)(075.8)

ББК 24.57я73

М34

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

**Р е ц е н з е н т ы :**

доцент кафедры электронной техники и технологии  
УО «Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники» кандидат технических наук *И. В. Бычек*;  
доцент кафедры «Порошковая металлургия, сварка и технология  
материалов» Белорусского национального технического  
университета кандидат технических наук *Н. И. Урбанович*

**Матыс, В. Г.**

М34 Численное моделирование электрохимических процессов в  
Mathcad : пособие по дисциплине «Математическое моделирование  
и расчеты электрохимических реакций» для магистрантов специ-  
альности 7-06-0711-05 «Электрохимические производства и за-  
щита от коррозии» / В. Г. Матыс, А. А. Черник. – Минск : БГТУ,  
2025. – 97 с.

ISBN 978-985-897-335-3.

Пособие предназначено магистрантам специальности 7-06-0711-05 «Элек-  
трохимические производства и защита от коррозии» для помощи в выполне-  
нии лабораторных работ по дисциплине «Математическое моделирование и  
расчеты электрохимических реакций». В пособии приведены теоретические  
сведения об основных уравнениях, описывающих кинетику электрохимиче-  
ских процессов в различных режимах их проведения, представлены способы  
численного решения дифференциальных уравнений диффузионного массо-  
переноса с различными граничными условиями.

УДК 544.6.018.2(076.5)(075.8)

ББК 24.57я73

ISBN 978-985-897-335-3

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2026

© Матыс В. Г., Черник А. А., 2026

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
Раздел 1. Основные уравнения математического описания электрохимических процессов .....	5
1.1. Закономерности диффузионной кинетики .....	7
1.2. Стационарная диффузия .....	13
1.3. Закономерности электрохимической кинетики .....	18
1.4. Безразмерные переменные .....	20
1.5. Основы хроноамперометрии .....	24
1.6. Основы хронопотенциометрии .....	27
1.7. Основы линейной вольтамперометрии .....	33
Раздел 2. Численное решение уравнения диффузии .....	39
2.1. Уравнение диффузии в безразмерном виде .....	42
2.2. Способы приближения производных и выражения тока электрохимического процесса .....	43
2.3. Явный метод численного решения уравнений диффузионной кинетики .....	51
2.4. Хроноамперометрия .....	55
2.5. Хронопотенциометрия .....	63
2.6. Линейная вольтамперометрия .....	77
Приложение .....	88
Литература .....	95

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время моделирование процессов в химической технологии, особенно в технологии электрохимических производств, играет важную роль как на стадии проектирования, так и во время их эксплуатации. Математическое моделирование позволяет отказаться от дорогих материальных моделей. Знания в области моделирования электрохимических процессов важны для специалистов, особенно при использовании новых материалов, повышении надежности техники и уменьшении энергозатрат.

Численное моделирование электрохимических реакций учитывает диффузионный массоперенос реагирующих частиц, описываемый дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных. Решение таких уравнений – нетривиальная задача, даже при использовании современных систем вычислительной математики, таких как Mathcad, MATLAB, WOLFRAM MATHEMATICA, Maple и COMSOL Multiphysics. Последний пакет дорогой и требует специального обучения.

Работа с этими инструментами предполагает знакомство с теорией физико-химических процессов и элементами теории вычислительной математики, изучающей дифференциальные уравнения. Данное пособие объединяет сведения из теории электрохимических процессов и вычислительной математики, показывая способы дискретизации уравнений диффузии для их численного решения.

Для расчетов используется система Mathcad. Это популярная и простая в освоении система, одна из старейших на рынке. В приложении описан интерфейс системы Mathcad.

# РАЗДЕЛ 1

## Основные уравнения математического описания электрохимических процессов

Математическое описание электрохимических процессов может включать в себя термодинамику и кинетику процессов. В этом пособии рассматривается кинетика процессов, поскольку в практической деятельности наиболее востребованы знания о скоростях, плотностях тока и их взаимосвязи с количеством продуктов, образующихся на поверхности электрода при протекании одновременно нескольких процессов.

Электрохимические процессы – это всегда гетерогенные процессы, протекающие на границе раздела фаз. Поэтому скорость процесса всегда будет относиться к единице поверхности раздела фаз. В целом феноменологическое описание скорости гетерогенного процесса в классических учебниках по химической кинетике [1–6] не приводится. Обычно приводится определение скорости гомогенной реакции в объеме. Например, в учебнике В. М. Байрамова [4] дается такое определение для *скорости реакции*: «...число элементарных актов или изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице объема ( $V$ ), рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента...». Формальное определение скорости гетерогенной химической реакции приводилось в монографии С. Л. Кипермана [7] и в учебнике Г. М. Панченкова [8], где скорость гомогенной реакции определялась по отношению к площади поверхности границы раздела фаз. Достаточно детальное рассмотрение скорости гетерогенных процессов на границе твердой и газообразной или жидкой фазы, учитывающее диффузию реагирующих веществ и вводящее понятие диффузионного слоя, приводится в учебнике И. А. Семиохина [9].

Скорость гетерогенного процесса можно определить согласно пособиям [7, 8] следующим дифференциальным выражением:

$$\omega = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad (1)$$

где  $\omega$  – скорость гетерогенной химической реакции, моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, на которой протекает гетерогенная

реакция,  $m^2$ ;  $n$  – химическое количество реагирующего вещества, моль;  $t$  – время, с.

Единицы измерения времени и площади могут быть различными. В химической кинетике редко используют единицы СИ. Вместо количества вещества могут использоваться другие величины: масса вещества, объем вещества. Знак в уравнении (1) выбирается из условия, что скорость реакции всегда положительная величина. Например, если химическая реакция протекает слева направо и реагирующее вещество – продукт реакции, то его количество со временем будет увеличиваться, поэтому в уравнении (1) нужно использовать знак «плюс». Если же реагирующее вещество – исходное, то его количество со временем будет уменьшаться и в уравнении (1) следует выбирать знак «минус».

Нужно отметить, что уравнение (1) может служить только приближенным принципиальным определением скорости процесса и не может применяться напрямую для определения скорости реакций. Так, для реакций, в которых стехиометрические коэффициенты веществ не равны 1, скорость реакции будет зависеть от выбранного вещества. Чтобы выражение для скорости реакции было четко определенным, можно использовать уравнение, аналогичное приводимому в формальном описании кинетики гомогенных реакций в объеме, соответствующем классическим учебникам по химической кинетике [1–5, 9]:

$$\omega = \frac{1}{\nu_i S} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad (2)$$

где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента реакции, который принимается положительным, если  $i$ -й компонент – продукт реакции, и отрицательным, если  $i$ -й компонент – исходное вещество для данной реакции,  $n_i$  – химическое количество  $i$ -го компонента реакции, моль. Это выражение не зависит от выбранного вещества, по изменению количества которого определяют скорость реакции.

Как известно, химическая кинетика изучает скорость протекания реакции обычно в зависимости от концентрации исходных веществ и (или) продуктов реакции и температуры. При этом скорость реакции определяется на основании измерений концентрации веществ в зависимости от времени, что обычно является очень трудоемкой операцией. Особенностью кинетики электрохимических процессов является то, что скорость процесса может быть измерена непосредственно путем измерения силы электрического тока в электрохимической ячейке, что весьма легко и просто сделать. В применении к

электрохимическому процессу превращения окисленной формы вещества в восстановленную



протекающему на поверхности электрода, скорость реакции может быть выражена в единицах плотности тока следующим уравнением:

$$i = z \cdot F \cdot \omega, \quad (4)$$

где  $i$  – плотность тока,  $\text{A}/\text{m}^2$ ;  $z$  – число (стехиометрический коэффициент) электронов, участвующих в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея,  $F = 96\,484$  Кл/моль.

Другая особенность кинетики электрохимических процессов – это наличие такого фактора, как электродный потенциал, который оказывает сильное влияние на скорость процесса. Влияние потенциала на скорость такое же сильное, как и влияние температуры. Изменяя потенциал электрода, можно изменять свободную энергию Гиббса реакции в соответствии с известным уравнением:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E, \quad (5)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса реакции, Дж;  $\Delta E$  – изменение потенциала электрода, В.

В связи с этим кинетические уравнения электрохимических процессов обычно записывают в виде зависимости плотности тока от электродного потенциала.

Еще одной важной особенностью электрохимического процесса является его многостадийность. Любой электрохимический процесс наряду с собственно превращением окисленной формы  $\text{Ox}$  в восстановленную  $\text{Red}$  включает в себя последовательные стадии массопереноса реагирующих частиц: подвод частиц исходного вещества к поверхности электрода и отвод частиц продуктов реакции от поверхности электрода.

Массоперенос вещества к поверхности электрода может осуществляться по трем механизмам: диффузия, миграция и конвекция. При этом два последних механизма не имеют самостоятельного значения, так как всегда накладываются на основной диффузионный механизм переноса.

## 1.1. Закономерности диффузионной кинетики

Движущей силой диффузии вещества является градиент его концентрации. Как известно, диффузия вещества всегда направлена из областей

с большей концентрацией вещества в области с меньшей концентрацией. Поток диффузии вещества определяется первым законом Фика, который для случая одномерной диффузии запишется в следующем виде:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6)$$

где  $j$  – поток диффузии вещества в направлении выбранной оси  $x$ , моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии вещества, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – молярная концентрация вещества, моль/м<sup>3</sup>;  $x$  – пространственная координата, вдоль которой протекает диффузия, м.

Поток диффузии – это векторная величина, которая характеризуется направлением. В одномерном случае только одной оси  $x$  поток может либо совпадать с осью  $x$ , либо быть противоположным ей. Знак «минус» в уравнении (6) указывает на то, что поток диффузии направлен в сторону уменьшения концентрации.

Как видно из уравнений (1) и (6), размерность потока диффузии совпадает с размерностью скорости гетерогенного процесса. Поток диффузии, таким образом, можно выразить через плотность диффузионного тока аналогично уравнению (4). Однако поскольку поток диффузии зависит от пространственной координаты  $x$ , то необходимо определиться с системой координат. При математическом описании диффузионной кинетики электрохимических процессов обычно представляют поверхность электрода в виде плоскости, с одной стороны которой располагается твердая фаза электрода, а с другой – жидкая фаза раствора (рис. 1). Ось  $x$  направлена перпендикулярно поверхности электрода вглубь раствора, а начало координат – у поверхности электрода. Эта система координат для описания диффузионного массопереноса к поверхности плоского электрода носит название модель *полубесконечной одномерной диффузии*.

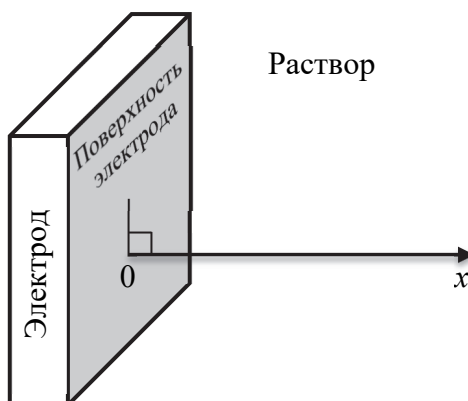


Рис. 1. Система координат в модели полубесконечной одномерной диффузии

В такой системе координат скорость электрохимической реакции на поверхности электрода будет равна диффузионному потоку реагирующего вещества у поверхности электрода, т. е. при  $x = 0$

$$v = |j|_{x=0} = D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (7)$$

Это объясняется тем, что в цепи последовательных стадий процесса скорости всех стадий одинаковы и равны скорости процесса. В уравнении (7) скорость реакции приравнивается к потоку вещества у поверхности электрода, но скорость реакции является скалярной и, согласно определению, положительной величиной, а поток – векторная величина, которая характеризуется направлением. Направление потока вдоль оси  $x$ , перпендикулярной поверхности, определяется всего лишь знаком: плюс означает, что поток направлен от поверхности электрода, минус – к поверхности. Если рассматривать реакцию (3) как обратимую, то понятие скорости реакции можно распространить в целом на систему, где направление протекания реакции определяется знаком. Такой подход особенно широко используется в электрохимической кинетике, где плотность тока реакции может быть как положительной, так и отрицательной величиной в зависимости от направления протекания реакции. В электрохимической кинетике принято считать положительным ток для реакции восстановления, протекающей на поверхности электрода [10–17]. В этом случае говорят, что процесс протекает в катодном направлении. Для обратного процесса – окисления – ток считается отрицательным. В этом случае говорят, что процесс протекает в анодном направлении.

Рассмотрим, например, электрохимический процесс, записанный в общем виде (3) как обратимый:



Скорость реакции (8) в единицах плотности тока может быть выражена через градиенты концентрации реагирующих частиц в объеме раствора в соответствии с уравнением (4) в следующем виде:

$$i = zFD_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = -zFD_{\text{Red}} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (9)$$

В данных уравнениях знаки проставлены так, чтобы при катодном процессе плотность тока была положительной, а при анодном – отрицательной. Проанализируем это подробнее с помощью рис. 2 для реакции (8), протекающей в прямом направлении.

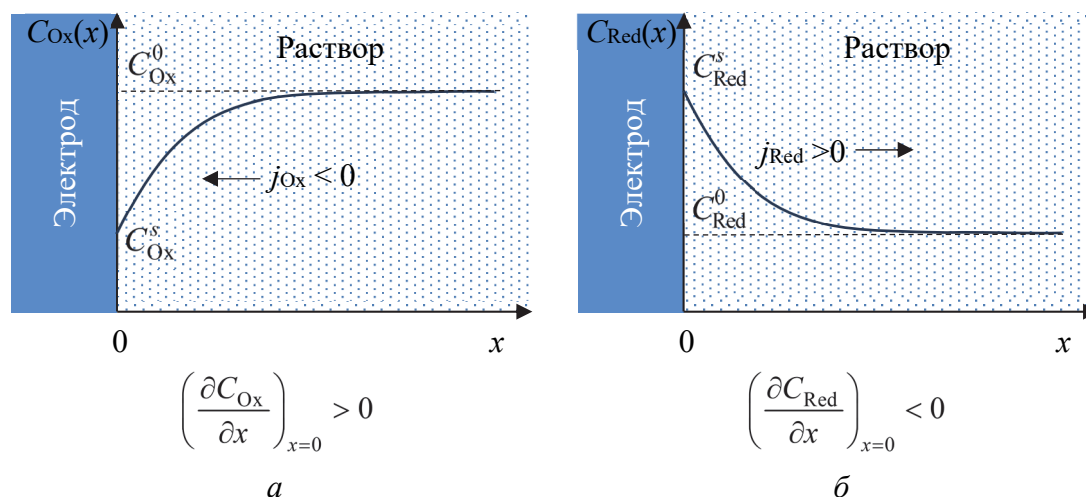


Рис. 2. Схемы направления потоков, знаки градиентов и распределения концентраций окисленной (а) и восстановленной (б) форм для реакции (8), протекающей в прямом направлении ( $i > 0$ )

В отсутствие реакции (например, в состоянии равновесия) концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе равны  $C_{Ox}^0$  и  $C_{Red}^0$  соответственно. Эти концентрации будем называть начальными или объемными. Когда реакция начинает протекать в прямом направлении (например, в результате изменения потенциала электрода в катодную сторону) окисленная форма у поверхности электрода начинает превращаться в восстановленную форму. На самом деле превращения происходят и в состоянии равновесия, поскольку химическое равновесие – динамическое. Просто в состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной. После смещения равновесия в катодном направлении (вправо) концентрация окисленной формы у поверхности электрода начнет уменьшаться относительно начальной, а восстановленной формы – увеличиваться. По мере уменьшения концентрации окисленной формы у поверхности электрода в растворе начинает возникать диффузионный поток окисленной формы, направленный к поверхности электрода. Диффузионный поток будет максимальным у самой поверхности, а по мере удаления он уменьшается и где-то в объеме раствора концентрация становится неизменной, равной начальной. Соответственно, при увеличении концентрации восстановленной формы у поверхности электрода начинает возникать диффузионный поток восстановленной формы, направленный от поверхности электрода вглубь раствора и равный по величине потоку окисленной формы. В какой-то момент времени распределение концентрации окисленной формы в растворе будет выглядеть примерно так, как изображено на рис. 2, а. Приблизительное распределение концентрации восстановленной формы представлено на рис. 2, б.

Градиент концентрации окисленной формы у поверхности электрода и в объеме раствора будет больше нуля и плотность тока, определяемая по уравнению (9), также будет больше нуля. С другой стороны, плотность тока можно определять еще через градиент концентрации восстановленной формы. Как показано на рис. 2, б, концентрация восстановленной формы вдоль оси  $x$  непрерывно уменьшается, значит градиент концентрации будет меньше нуля, а в соответствии с уравнением (9) плотность тока будет больше нуля.

Таким образом, уравнения (9) определяют плотность тока обратной электрохимической реакции (8) как через диффузионный поток окисленной формы, так и через диффузионный поток восстановленной формы причем положительное значение плотности тока указывает на протекание реакции (8) в катодном (прямом) направлении, а отрицательное – в анодном (обратном) направлении.

Когда речь идет о диффузионной кинетике, предполагается, что лимитирующей стадией процесса является стадия диффузионного массопереноса. В этих условиях можно считать, что стадия непосредственно электрохимического превращения или разряда – ионизации, выражаемая уравнением реакции (8), находится в условиях приближенного равновесия (рис. 3). Процесс, протекающий в этих условиях, называют *обратимым* с точки зрения электрохимической кинетики.

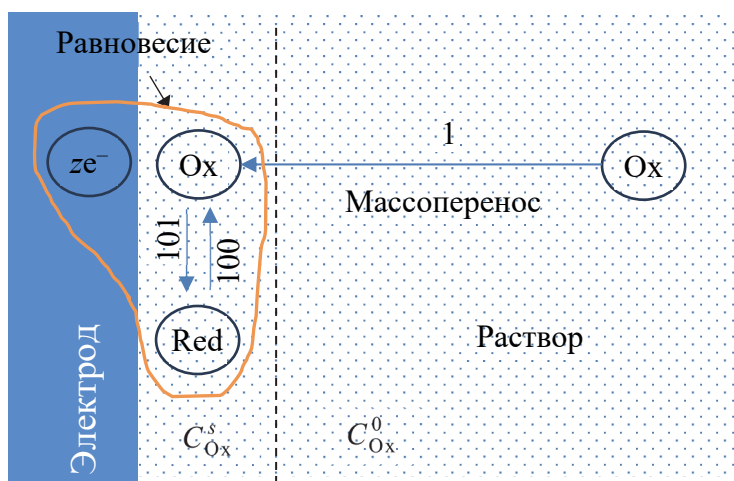


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая понятие обратимой реакции в электрохимической кинетике

Схема на рис. 3 иллюстрирует понятие обратимой реакции. Лимитирующая стадия массопереноса протекает с условной скоростью 1. Последовательно с ней протекает с такой же скоростью быстрая стадия разряда – ионизации, для которой условная скорость прямой реакции

равна 101, а обратной 100. В этих условиях можно считать, что стадия разряда – ионизации находится практически в состоянии равновесия, поскольку скорость прямой реакции примерно равна скорости обратной реакции. Потенциал электрода для обратимой реакции может быть определен по уравнению Нернста, в которое подставляются концентрации реагирующих веществ у поверхности. Для обратимой реакции (8) потенциал электрода запишется следующим образом:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^s}{C_{\text{Red}}^s}, \quad (10)$$

где  $E^{\circ}$  – стандартный потенциал редокс-процесса (8), В;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютная температура, К;  $C_{\text{Ox}}^s, C_{\text{Red}}^s$  – концентрация окисленной и восстановленной форм соответственно у поверхности электрода, моль/дм<sup>3</sup>.

Для вывода кинетических уравнений, описывающих обратимый электрохимический процесс в виде зависимости между током и потенциалом электрода, необходимо найти концентрации реагирующих веществ у поверхности. Распределение концентраций реагирующих веществ в растворе, и в том числе у поверхности электрода, определяется основным уравнением диффузии или вторым законом Фика. Это уравнение является дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных и при учете диффузии только вдоль одной пространственной координаты  $x$  (модель полубесконечной одномерной диффузии, рис. 1) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Решением этого уравнения при определенных начальных и граничных условиях, которые задаются условиями электрохимического эксперимента, можно определить концентрации реагирующего вещества в зависимости от времени и от координаты  $x$  (расстояние от поверхности электрода). Зная распределение концентрации реагирующих веществ, можно рассчитать потенциал электрода в любой момент времени с начала эксперимента, подставляя в уравнение Нернста (10) концентрации при  $x = 0$ . По уравнению (9) можно рассчитать значения плотности тока в зависимости времени. Таким образом, мы фактически получаем основное уравнение электрохимической кинетики – зависимость плотности тока от потенциала электрода, причем в любой момент времени от начала эксперимента. Далее рассмотрим различные случаи или виды электрохимического эксперимента.

## Контрольные вопросы

1. Как формулируется первый закон Фика для одномерной диффузии и что означает знак «минус» в уравнении?
2. Как определяется и интерпретируется поток диффузии вещества в электрохимической системе?
3. Что представляет собой модель полубесконечной одномерной диффузии и как в ней выбирается система координат?
4. Как скорость электрохимической реакции на поверхности электрода связана с диффузионным потоком реагента у поверхности?
5. Почему скорость реакции считается положительной величиной, а поток – векторной и как это отражается в уравнениях?
6. В чем заключается знаковая конвенция для плотности тока при катодных и анодных процессах?
7. Как выглядит уравнение, описывающее связь между плотностью тока и градиентами концентраций окисленной и восстановленной форм?
8. Как изменяются профили концентраций окисленной и восстановленной форм при смещении равновесия в катодную сторону?
9. Дайте понятие обратимого процесса в электрохимической кинетике и объясните, как оно связано с лимитирующей стадией массопереноса.
10. Как формулируется уравнение Нернста для обратимой реакции и какие концентрации в него подставляются?
11. Почему для расчета зависимости тока от потенциала необходимо знать распределение концентраций у поверхности электрода?
12. Как формулируется второй закон Фика для одномерной диффузии и каково его физическое содержание?
13. Что такое начальные и граничные условия в задачах моделирования диффузии и как они задаются для электрохимического эксперимента?
14. Как, зная распределение концентраций, можно рассчитать плотность тока во времени и зависимость тока от потенциала?

### 1.2. Стационарная диффузия

Стационарная диффузия предполагает, что скорость электрохимического процесса с лимитирующей стадией диффузии не зависит от времени. Такие условия можно создать либо с помощью вращающегося

дискового электрода, либо при использовании специальной геометрии электрохимической ячейки и электродов.

Стационарность предполагает, что поток диффузии является постоянным, а значит и распределение концентраций реагирующих веществ не зависит от времени. Рассматривая реакцию (8) в условиях стационарной диффузии, уравнения второго закона Фика (11) для окисленной и восстановленной форм могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}; \end{cases} \begin{cases} 0 = D \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2}, \\ 0 = D \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}; \end{cases} \begin{cases} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} = \text{const}(x), \\ \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} = \text{const}(x). \end{cases} \quad (12)$$

Здесь производные концентрации по времени равны нулю, так как концентрация в стационарных условиях не зависит от времени. Таким образом получается, что производные концентрации по координате  $x$  являются постоянными и независимыми от  $t$ , но могут зависеть от  $x$ . Введем в рассмотрение *толщину диффузионного слоя*  $\delta$  согласно условиям

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = \text{const} = \frac{C_{\text{Ox}}^0 - C_{\text{Ox}}^s}{\delta_{\text{Ox}}}, \\ \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)_{x=0} = \text{const} = \frac{C_{\text{Red}}^0 - C_{\text{Red}}^s}{\delta_{\text{Red}}}, \end{cases} \quad (13)$$

где  $\delta_{\text{Ox}}$ ,  $\delta_{\text{Red}}$  – толщина диффузионного слоя для окисленной и восстановленной форм соответственно, м.

Представление о толщине диффузионного слоя можно получить на основании графиков зависимости концентрации от  $x$  (рис. 4). Касательные к графикам в точке  $x = 0$  пересекаются с прямыми, соответствующими объемной концентрации. Ордината точки пересечения и есть толщина диффузионного слоя.

Подставив уравнения (13) в уравнения (9), получим зависимости между плотностью тока и поверхностной концентрацией окисленной и восстановленной форм:

$$\begin{cases} i = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0 - C_{\text{Ox}}^s}{\delta_{\text{Ox}}}, \\ i = -zFD_{\text{Red}} \frac{C_{\text{Red}}^0 - C_{\text{Red}}^s}{\delta_{\text{Red}}}. \end{cases} \quad (14)$$

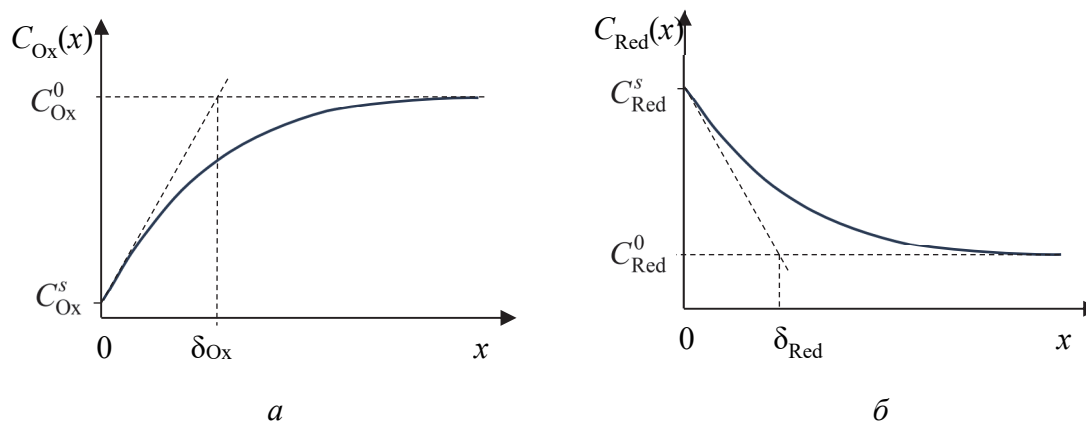


Рис. 4. Профили концентраций окисленной (а) и восстановленной (б) форм вещества, иллюстрирующие толщину диффузионного слоя

Проведем анализ уравнений (14). При протекании реакции (8) слева направо концентрация окисленной формы у поверхности будет уменьшаться, а плотность тока увеличиваться. Но концентрация не может уменьшиться до отрицательных значений по физическому смыслу. Минимальное значение поверхностной концентрации будет равно нулю, и при этом плотность тока будет максимальной. На зависимости плотности тока от потенциала будем наблюдать предельный ток. Аналогично можно рассуждать при изменении концентрации восстановленной формы, если реакция (8) протекает справа налево, т. е. в анодном направлении. В этом случае концентрация восстановленной формы у поверхности будет уменьшаться, а плотность тока станет отрицательной (анодный процесс) и также будет уменьшаться. Когда концентрация уменьшится до нуля, плотность тока станет минимальной отрицательной (максимальной по модулю), а на графике зависимости плотности тока от потенциала в анодной области будем наблюдать предельный анодный ток. Величину предельного катодного и анодного тока можно определить из уравнений (14), подставив в них поверхностные концентрации, равные нулю. Получим следующие выражения:

$$\begin{cases} i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\delta_{\text{Ox}}}, \\ i_{\text{Red}}^{\text{lim}} = -zFD_{\text{Red}} \frac{C_{\text{Red}}^0}{\delta_{\text{Red}}}, \end{cases} \quad (15)$$

где  $i_{\text{Ox}}^{\text{lim}}$  и  $i_{\text{Red}}^{\text{lim}}$  – предельные диффузионные плотности катодного и анодного тока соответственно для реакции (8), А/м<sup>2</sup>.

Выразим из уравнений (14) концентрацию окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода с учетом выражений для предельного тока (15):

$$\begin{cases} C_{\text{Ox}}^s = \frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} - i}{zFD_{\text{Ox}}} \delta_{\text{Ox}}, \\ C_{\text{Red}}^s = \frac{i - i_{\text{Red}}^{\text{lim}}}{zFD_{\text{Red}}} \delta_{\text{Red}}. \end{cases} \quad (16)$$

Подставив эти выражения в уравнение (10), получим зависимость потенциала от плотности тока – основное кинетическое уравнение для обратимой реакции (8) – в условиях стационарной диффузии:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} - i}{zFD_{\text{Ox}}} \delta_{\text{Ox}}}{\frac{i - i_{\text{Red}}^{\text{lim}}}{zFD_{\text{Red}}} \delta_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}}{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} - i}{i - i_{\text{Red}}^{\text{lim}}}. \quad (17)$$

Согласно этому уравнению, графическая зависимость плотности тока от потенциала имеет вид волны (рис. 5). Слагаемое в уравнении (17), не зависящее от плотности тока, называют потенциалом полуволны  $E_{1/2}$ , поскольку при этом значении потенциала плотность тока соответствует половине волны на графике рис. 5. Потенциал полуволны определяется следующим выражением:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}}{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}. \quad (18)$$

Уравнение поляризационной кривой (17) переписется тогда в следующем виде:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} - i}{i - i_{\text{Red}}^{\text{lim}}}, \quad (19)$$

где  $E_{1/2}$  – потенциал полуволны реакции (8), В.

В этом уравнении плотность тока должна находиться в интервале между плотностями предельного диффузионного тока окисленной и восстановленной форм:

$$i_{\text{Red}}^{\text{lim}} < i < i_{\text{Ox}}^{\text{lim}}. \quad (20)$$

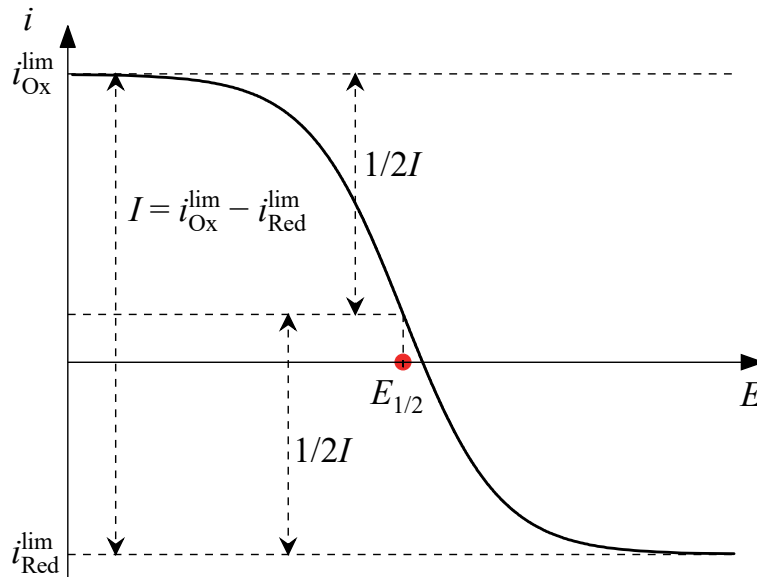


Рис. 5. Зависимость плотности тока от потенциала для обратимой реакции в условиях стационарной диффузии

В свою очередь уравнение (19) можно переписать в виде зависимости плотности тока от потенциала, которые выглядят достаточно громоздко:

$$i = \frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} + i_{\text{Red}}^{\text{lim}} \cdot e^{\frac{zF}{RT}(E-E_{1/2})}}{1 + e^{\frac{zF}{RT}(E-E_{1/2})}} = \frac{i_{\text{Ox}}^{\text{lim}} \cdot e^{-\frac{zF}{RT}(E-E_{1/2})} + i_{\text{Red}}^{\text{lim}}}{e^{-\frac{zF}{RT}(E-E_{1/2})} + 1}. \quad (21)$$

Первое из выражений (21) при расчетах нужно использовать при  $E \ll E_{1/2}$ , когда показатель степени стремится к нулю, а плотность тока – к предельной диффузионной для окисленной формы. Второе из выражений (21), напротив, необходимо использовать при  $E \gg E_{1/2}$ . В этом случае показатель степени будет опять стремиться к нулю, ну а плотность тока – к предельной диффузионной для восстановленной формы. При  $E = E_{1/2}$  плотность тока будет находиться ровно в середине интервала, задаваемого неравенствами (20).

### Контрольные вопросы и задания

1. Что подразумевается под стационарной диффузией и при каких условиях она реализуется в электрохимических системах?
2. Как обеспечиваются условия стационарного диффузионного потока в эксперименте (примеры методов и геометрий)?
3. Почему при стационарности производные концентраций по времени равны нулю и что это означает физически?

4. Что обозначает понятие толщины диффузионного слоя и как она определяется по графикам распределения концентраций?
5. Как, исходя из уравнений стационарной диффузии, выводится зависимость плотности тока от поверхностной концентрации?
6. В чем физический смысл предельного диффузионного тока и при каких условиях он достигается для катодного и анодного процессов?
7. Каким образом выражения для предельного катодного и анодного тока выводятся из уравнений для общего случая?
8. Как из уравнений связи тока и концентрации (при известном предельном токе) получают выражения для поверхностных концентраций?
9. Каким способом выводится уравнение поляризационной кривой в условиях стационарной диффузии и что означает потенциал полуволны?
10. Как определяется потенциал полуволны через параметры системы?
11. В каком диапазоне плотностей тока применимо уравнение поляризационной кривой в условиях стационарной диффузии?
12. Чем отличаются зависимости плотности тока от потенциала при  $E \ll E_{1/2}$  и  $E \gg E_{1/2}$ ?
13. Как изменится уравнение поляризационной кривой, если коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм равны?
14. Объясните, почему при  $E = E_{1/2}$  плотность тока находится ровно посередине между предельными значениями.

### 1.3. Закономерности электрохимической кинетики

Когда говорят об электрохимической кинетике, подразумевают, что лимитирующей стадией является стадия разряда – ионизации, а стадия массопереноса протекает быстро. Вывод кинетических уравнений для стадии разряда – ионизации не будем производить, поскольку это не является предметом данного пособия. Приведем только конечные кинетические уравнения для элементарной стадии разряда – ионизации. Эти уравнения будут использованы в качестве граничных условий при моделировании кинетики необратимых и квазиобратимых реакций.

Основное кинетическое уравнение стадии разряда – ионизации носит название *уравнения Батлера – Фольмера*. Под таким названием оно обычно встречается в иностранных и переводных учебниках и монографиях по электрохимической кинетике [10, 11, 16, 18, 19]. В учебниках по электрохимии, написанных представителями российской (советской) школы электрохимии [13, 14, 17, 20] это уравнение обычно

называют *основным уравнением теории замедленного разряда*. Мы будем в дальнейшем использовать первое название, так как оно короче и легче для запоминания.

Уравнение Батлера – Фольмера для реакции (8) можно представить в следующем виде [11, 16]:

$$i = zFk^{\circ} \left( C_{\text{Ox}}^s \cdot e^{-\frac{\alpha zF}{RT}(E-E^{\circ})} - C_{\text{Red}}^s \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E-E^{\circ})} \right), \quad (22)$$

где  $k^{\circ}$  – стандартная константа скорости реакции, м/с;  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Константа скорости реакции может принимать широкий диапазон значений. Наибольшее доступное для измерений значение константы скорости равно 0,01–0,1 м/с, тогда как наименьшие регистрируемые значения составляют менее  $10^{-11}$  м/с [16]. Коэффициент переноса  $\alpha$  представляет собой долю свободной энергии, на которую изменяется энергия активации реакции в результате изменения потенциала электрода. Коэффициент переноса может принимать значения от 0 до 1.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Что подразумевается под электрохимической кинетикой и при каком условии стадия разряда – ионизации является лимитирующей?
2. Чем стадия массопереноса отличается от стадии разряда – ионизации и какова их взаимосвязь в общем процессе?
3. Каковы два исторических названия уравнения, описывающего стадию замедленного разряда, и чем они различаются в традициях разных школ?
4. Запишите общий вид уравнения Батлера – Фольмера и поясните физический смысл каждого члена.
5. Какие кинетические параметры входят в уравнение Батлера – Фольмера и в каких единицах они измеряются?
6. Как определяется стандартная константа скорости реакции и в каком диапазоне значений она встречается в практике измерений?
7. Что физически отражает коэффициент переноса  $\alpha$  и в каких пределах он может изменяться?
8. Как изменение потенциала электрода влияет на энергию активации реакции через коэффициент переноса?
9. Выведите упрощенные формы уравнения Батлера – Фольмера для чисто катодного и чисто анодного процесса.
10. Изобразите зависимость  $\ln(i)$  от  $E$  для катодной ветви при заданных параметрах и укажите, как по наклону графика определяется  $\alpha$ .

## 1.4. Безразмерные переменные

В расчетах и моделировании часто удобнее использовать безразмерные величины. Это помогает избежать работы со слишком большими или маленькими числами, что упрощает вычисления и делает их более точными. Кроме того, введение безразмерных переменных значительно облегчает запись основных уравнений электрохимической кинетики.

Важнейшими переменными, которые используются в основных уравнениях электрохимической кинетики, являются плотность тока  $i$ , потенциал  $E$ , концентрация  $C$ , длина (расстояние от электрода)  $x$ , время  $t$ . Введение безразмерной переменной производится путем ее выражения как кратной выбранной опорной величине, так что переменная не имеет размерности. Введем безразмерные величины для этих переменных согласно пособию [11].

### 1.4.1. Концентрация

Концентрации, как правило, выражают в виде кратных некоторой опорной концентрации, обычно начальной объемной концентрации определенного вещества, участвующего в реакции. Будем обозначать безразмерные концентрации веществ маленькой буквой  $c$  и выражать в виде отношения

$$c = \frac{C}{C^0}, \quad (23)$$

где  $C$  – переменная концентрация вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $C^0$  – начальная или объемная концентрация вещества, моль/л. Таким образом, если в диффузионной кинетике концентрация вещества меняется от объемной до нуля у поверхности электрода, то безразмерная концентрация будет меняться от 1 до 0 и однажды рассчитанный профиль концентрации будет таким же для любой исходной концентрации вещества. Для расчета профиля концентрации (размерной) при изменении исходной концентрации вещества можно использовать соотношение (23) вместо сложных численных расчетов по уравнению диффузии (11).

### 1.4.2. Время

Переменная времени  $t$  выражается как кратное некоторому характеристическому времени, которое может представлять собой разные величины в зависимости от моделируемого эксперимента. Иногда это может быть общая длительность эксперимента (время наблюдения) или, в случае

эксперимента с линейной разверткой, время, за которое напряжение изменяется на заданную величину. Безразмерное время будем обозначать большой буквой  $T$ , которое будет определяться следующей формулой:

$$T = \frac{t}{\tau}, \quad (24)$$

где  $t$  – переменная времени, с;  $\tau$  – характеристическое время процесса, с.

Хотя большая буква  $T$  обозначает абсолютную температуру и используется в уравнении Нернста и производных от него уравнениях, мы не будем применять другое обозначение для безразмерного времени, чтобы упростить дальнейшее изложение материала. Влияние температуры на скорость реакции в электрохимической кинетике обычно не рассматривается, поскольку основное внимание уделяется зависимости скорости от потенциала электрода. Безразмерное время будет широко использоваться при численных расчетах и желательно для него применять краткое и понятное обозначение. Из контекста всегда будет понятно, какой величине отвечает буква  $T$ .

### 1.4.3. Длина (расстояние от электрода)

Расстояние от электрода  $x$  удобно выражать как кратное некоторому характерному расстоянию, в качестве которого в диффузионной кинетике, например, можно использовать толщину диффузионного слоя. Безразмерную длину (расстояние от электрода) будем обозначать большой буквой  $X$  и выражать в следующем виде:

$$X = \frac{x}{\delta}, \quad (25)$$

где  $x$  – длина (расстояние от электрода), м;  $\delta$  – характеристическая длина процесса, м.

### 1.4.4. Плотность тока

Плотность тока прямо пропорциональна градиенту концентраций при  $x = 0$ , как следует из первого закона Фика (9). Градиент концентраций, естественно, получается безразмерным при использовании безразмерных концентраций и длины в виде

$$G = \left( \frac{\partial c}{\partial X} \right)_{X=0}, \quad (26)$$

где  $G$  – безразмерный градиент концентраций.

Эту величину можно считать одновременно и безразмерной плотностью тока. Объединяя уравнения (9), (23), (25) и (26), плотность тока

можно выразить через безразмерную плотность тока с помощью следующего выражения:

$$i = zFDG \frac{C^0}{\delta}. \quad (27)$$

#### 1.4.5. Потенциал электрода

Потенциал электрода можно сделать безразмерным, используя следующее соотношение:

$$p = \frac{zF}{RT} (E - E^\circ), \quad (28)$$

где  $p$  – безразмерный потенциал электрода.

Очевидно, что это соотношение можно использовать, если в моделировании рассматривается только одна реакция вида (8).

#### 1.4.6. Стандартная константа скорости

Стандартная константа скорости будет безразмерной, если применить следующее преобразование:

$$K^\circ = k^\circ \sqrt{\frac{\tau}{D}}, \quad (29)$$

где  $K^\circ$  – безразмерная стандартная константа скорости. Это видно из анализа размерностей. Также на основе анализа размерностей стандартную константу скорости в безразмерном виде можно получить, используя следующую формулу:

$$K^\circ = k^\circ \frac{\delta}{D}. \quad (30)$$

#### 1.4.7. Основные уравнения электрохимической кинетики в безразмерном виде

Некоторые из основных уравнений электрохимической кинетики, записанные ранее, представим в безразмерном виде.

Для начала рассмотрим уравнения (9) для плотности тока, выраженные через градиенты концентраций окисленной и восстановленной форм. Примем в качестве характеристической концентрации наибольшую из начальных объемных концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$C^0 = \max(C_{\text{Ox}}^0, C_{\text{Red}}^0). \quad (31)$$

Очевидно, что характеристическая концентрация не может равняться нулю иначе выражение (23) не будет иметь смысла. Безразмерные концентрации окисленной и восстановленной форм будут определяться уравнениями:

$$c_{\text{Ox}} = \frac{C_{\text{Ox}}}{C^0}; \quad c_{\text{Red}} = \frac{C_{\text{Red}}}{C^0}. \quad (32)$$

В качестве характеристической длины возьмем некоторую величину  $\delta$ , порядок которой совпадает с порядком толщины диффузионного слоя. Более детальный выбор  $\delta$  будет обсуждаться далее при описании конкретных режимов электрохимического эксперимента. В качестве безразмерного тока в данном случае можно использовать любой из двух следующих градиентов концентраций:

$$G_{\text{Ox}} = \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial X} \right)_{X=0} \quad (33)$$

или

$$G_{\text{Red}} = \left( \frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial X} \right)_{X=0}. \quad (34)$$

Тогда уравнения (9) для актуального значения тока запишутся в следующем виде:

$$i = zFD_{\text{Ox}} G_{\text{Ox}} \frac{C^0}{\delta} = -zFD_{\text{Red}} G_{\text{Red}} \frac{C^0}{\delta}. \quad (35)$$

Уравнение Нернста (10) в безразмерных переменных запишется в виде:

$$\frac{c_{\text{Ox}}^s}{c_{\text{Red}}^s} = e^p. \quad (36)$$

Уравнение Батлера – Фольмера (22) с использованием безразмерных переменных может быть выражено двояким образом в зависимости от того, какая форма безразмерного тока используется: (33) или (34). Если для безразмерного тока выбран градиент концентрации окисленной формы (33), то уравнение Батлера – Фольмера в безразмерном виде будет выглядеть следующим образом:

$$G_{\text{Ox}} = K^{\circ} \left( c_{\text{Ox}}^s e^{-\alpha p} - c_{\text{Red}}^s e^{(1-\alpha)p} \right). \quad (37)$$

В следующих подразделах рассмотрим различные режимы проведения электрохимического эксперимента и получаемые для них кинетические уравнения.

## Контрольные вопросы

1. В чем заключается основная цель введения безразмерных переменных в расчетах электрохимической кинетики?
2. Какие основные физические величины (переменные) подвергаются безразмерному преобразованию в данном подразделе?
3. Как определяется безразмерная концентрация вещества и в каких пределах она изменяется в приэлектродной области раствора при протекании электрохимической реакции?
4. Что принимается в качестве опорной концентрации при определении безразмерных концентраций окисленной и восстановленной форм?
5. Какое физическое значение может иметь характеристическое время  $\tau$  в разных экспериментальных режимах?
6. Что выбирают в качестве характеристической длины  $\delta$  при моделировании диффузионных процессов?
7. Как определяется безразмерный градиент концентраций и при каком условии он соответствует безразмерной плотности тока?
8. Приведите формулу для перехода от безразмерного градиента концентраций к размерной плотности тока.
9. Как определяется безразмерный электродный потенциал  $p$  и в каких случаях применяется приведенная формула?
10. По какому принципу выполняется переход к безразмерной стандартной константе скорости?
11. Как выглядит уравнение Нернста в безразмерных переменных?
12. Запишите вид уравнения Батлера – Фольмера в безразмерных переменных.

### 1.5. Основы хроноамперометрии

В данном методе задается постоянное значение потенциала электрода, а измеряется зависимость тока от времени. Кинетическое уравнение будет представлять собой зависимость плотности тока от времени. Рассмотрим случай, когда задается достаточно большой отрицательный потенциал электрода для обратимой реакции (8). В этом случае концентрация окисленной формы мгновенно уменьшается до нуля и в течение всего времени эксперимента поддерживается равной нулю. Будем рассматривать изменение концентрации только окисленной формы.

Для определения градиента концентрации окисленной формы у поверхности электрода необходимо решить уравнение диффузии

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \quad (38)$$

при граничных и начальных условиях, соответствующих электрохимическому эксперименту. Данное уравнение представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка. Решением его является функция зависимости концентрации от координаты  $x$  и времени  $t$  –  $C_{\text{Ox}}(x, t)$ . Для решения уравнения необходимо задать одно начальное и два граничных условия. Начальное условие определяет профиль распределения концентраций окисленной формы в начальный момент времени, когда концентрация в растворе везде (во всех точках  $x$ ) одинакова и равна начальной или объемной концентрации:

$$t = 0: C_{\text{Ox}}(x, 0) = C_{\text{Ox}}^0, \quad x > 0. \quad (39)$$

Граничные условия задают значения концентрации на границах рассматриваемой области. Границами области являются  $x = 0$  (поверхность электрода) и  $x = \infty$  (бесконечно большое расстояние от электрода). Граничное условие при  $x = \infty$  совпадает с начальным:

$$x = \infty: C_{\text{Ox}}(\infty, t) = C_{\text{Ox}}^0, \quad t > 0. \quad (40)$$

Граничное условие при  $x = 0$  для рассматриваемого случая запишется так:

$$x = 0: C_{\text{Ox}}(0, t) = 0, \quad t > 0. \quad (41)$$

Решение дифференциального уравнения при данных условиях имеет следующий вид:

$$C_{\text{Ox}}(x, t) = C_{\text{Ox}}^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}} e^{-z^2} dz = C_{\text{Ox}}^0 \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}\right), \quad (42)$$

где erf – функция ошибок.

Рассчитанные по этому уравнению профили концентраций в разные моменты времени представлены на рис. 6. Постепенно профиль концентраций становится более пологим, а эффективная толщина диффузионного слоя увеличивается.

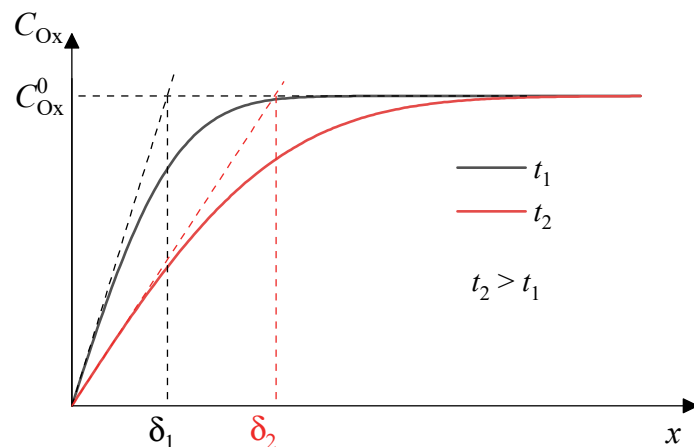


Рис. 6. Изменение распределения концентрации у поверхности электрода и толщины диффузионного слоя со временем

Продифференцировав полученное выражение по  $x$ , получим

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{Ox}} t}}. \quad (43)$$

При  $x = 0$  имеем

$$\left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}}. \quad (44)$$

Плотность предельного диффузионного тока найдем, подставив полученное выражение в уравнение (9):

$$i = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}}. \quad (45)$$

Впервые это уравнение вывел Коттрелл. При времени, стремящемся к бесконечности, плотность тока стремится к нулю (рис. 7).

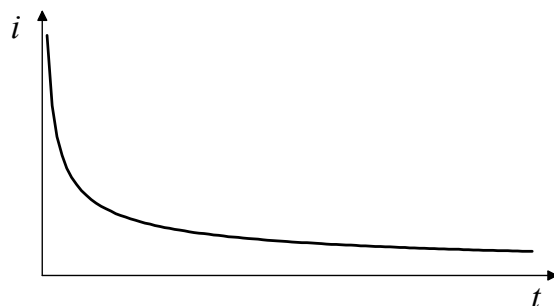


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени для плоского электрода в условиях предельного диффузионного тока

Знаменатель в уравнении (45) можно рассматривать как эффективную толщину диффузионного слоя:

$$\delta_{\text{эф}} = \sqrt{\pi D_{\text{Ох}} t}. \quad (46)$$

Толщина диффузионного слоя со временем увеличивается, т. е. диффузионные возмущения распространяются все дальше от поверхности электрода.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Что представляет собой метод хроноамперометрии и какие величины в нем задаются и измеряются?
2. При каком условии концентрация окисленной формы мгновенно становится равной нулю у поверхности электрода?
3. Запишите вид уравнения диффузии для окисленной формы и поясните физический смысл каждого члена.
4. Какие начальные и граничные условия задаются при решении уравнения диффузии для процесса на предельном токе?
5. Как со временем изменяется профиль концентраций и толщина диффузионного слоя?
6. Как из решения для концентрации получить выражение для градиента концентрации у поверхности электрода?
7. Запишите уравнение Коттрелла и укажите единицы измерения для каждой величины в уравнении.
8. Как определяется «эффективная толщина диффузионного слоя» и как она зависит от времени?
9. Как по хроноамперограмме, соответствующей уравнению Коттрелла, определить интервал времени от заданного, через который толщина диффузионного слоя удвоится.

## **1.6. Основы хронопотенциометрии**

Данный режим проведения электрохимического процесса еще называют гальваностатическим. В этом методе задается и поддерживается постоянное значение тока, а регистрируется зависимость потенциала электрода от времени. Такая зависимость и есть искомое кинетическое уравнение процесса для данного режима. Для ее нахождения необходимо решить основное уравнение диффузии (11) при начальных и граничных

условиях, соответствующих проводимому эксперименту. Затем найденные значения концентраций реагирующих веществ у поверхности электрода в зависимости от времени подставить в уравнение Нернста (10) для обратимого процесса или в уравнение Батлера – Фольмера (22) для необратимого или квазиобратимого процесса для определения потенциала электрода в зависимости от времени.

Рассмотрим, как и ранее, обратимую реакцию (8) и протекание процесса в катодном направлении. Для этого задается и поддерживается постоянным на протяжении всего времени эксперимента постоянное значение катодной плотности тока. Фактически задается и поддерживается постоянным градиент концентрации вещества у поверхности электрода в соответствии с уравнением (9). Постоянное значение градиента концентрации у поверхности электрода может выступать граничным условием для решения уравнения диффузии. Это граничное условие в математике называют условием Ньюмана в отличие от условия Дирихле, которое предполагает задание значения концентраций у поверхности электрода, как в методе хроноамперометрии, рассмотренном выше.

Для расчета потенциала электрода по уравнению Нернста (10) или уравнению Батлера – Фольмера (22) нужно найти концентрации окисленной и восстановленной форм, а для этого необходимо решить 2 уравнения диффузии:

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}. \quad (47)$$

Эти уравнения можно решать независимо друг от друга, поскольку связь между концентрациями окисленной и восстановленной форм задается одинаковой величиной их потоков, которая определяется задаваемой плотностью тока в соответствии с уравнениями (9).

Начальные условия для уравнений (47) определяются так же, как и в методе хроноамперометрии. В начальный момент времени процесс не протекает и концентрации во всех точках  $x$  одинаковы и равны объемным или начальным:

$$C_{\text{Ox}}(x, 0) = C_{\text{Ox}}^0 \quad \text{и} \quad C_{\text{Red}}(x, 0) = C_{\text{Red}}^0. \quad (48)$$

Одно из граничных условий для концентраций веществ, находящихся далеко от поверхности электрода, куда диффузионные возмущения не доходят, естественно записать в следующем виде:

$$x = \infty: \quad C_{\text{Ox}}(\infty, t) = C_{\text{Ox}}^0 \quad \text{и} \quad C_{\text{Red}}(\infty, t) = C_{\text{Red}}^0, \quad t > 0. \quad (49)$$

Граничное условие при  $x = 0$  для рассматриваемого случая запишется как условие Неймана фактически в виде уравнений (9), которые можно переписать в следующем виде:

$$x = 0: \begin{cases} \left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{zFD_{\text{Ox}}}; \\ \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{i}{zFD_{\text{Red}}}; \end{cases} \quad t > 0. \quad (50)$$

Решения дифференциальных уравнений (47) при граничных условиях (48), (49) и (50) могут быть получены в аналитическом виде. Решения имеют вид следующих функций концентраций окисленной и восстановленной форм в зависимости от  $x$  и  $t$ :

$$\begin{aligned} C_{\text{Ox}}(x, t) &= C_{\text{Ox}}^0 - \frac{i}{zFD_{\text{Ox}}} \left( 2\sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}t}{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{Ox}}t}} - x \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}\right) \right); \\ C_{\text{Red}}(x, t) &= C_{\text{Red}}^0 + \frac{i}{zFD_{\text{Red}}} \left( 2\sqrt{\frac{D_{\text{Red}}t}{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{Red}}t}} - x \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Red}}t}}\right) \right), \end{aligned} \quad (51)$$

где  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок.

Поверхностные концентрации окисленной и восстановленной форм в зависимости от времени найдем при подстановке в уравнения (50)  $x = 0$ . Получим:

$$\begin{aligned} C_{\text{Ox}}^s(t) &= C_{\text{Ox}}^0 - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Ox}}}}; \\ C_{\text{Red}}^s(t) &= C_{\text{Red}}^0 + \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Red}}}}. \end{aligned} \quad (52)$$

Первое из уравнений (52) показывает, что концентрация частиц Ох у поверхности постепенно уменьшается и через некоторое время снизится до нуля. При этом потенциал электрода в соответствии с уравнением Нернста начнет резко смещаться в сторону отрицательных значений, что иллюстрируется рис. 8. По достижении равновесным потенциалом некоторой другой электродной реакции  $E_x$  (например, разложения растворителя) скорость уменьшения потенциала вновь будет снижаться (область II, рис. 8).

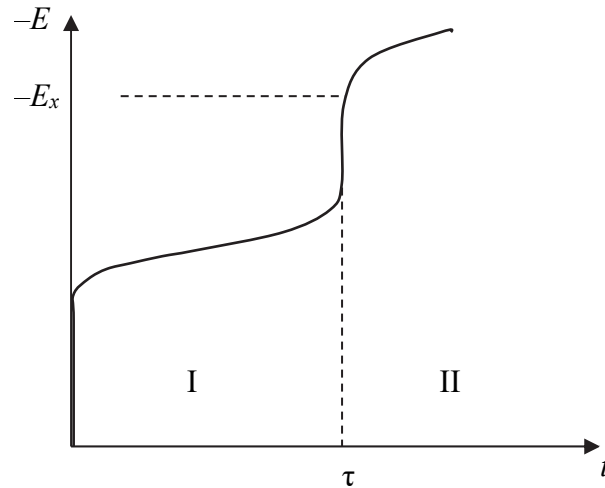


Рис. 8. Общий вид хронопотенциограммы:  
 $\tau$  – переходное время; I – область возрастания катодной концентрационной поляризации, обусловленная уменьшением поверхностной концентрации частиц  $Ox$  до 0;  
 II – область начала протекания другой электродной реакции (например, разложение растворителя)

Время  $\tau$ , по достижении которого наблюдается переход от одного электродного процесса к другому (или, другими словами, концентрация разряжающихся частиц у поверхности снижается до нуля), называется *переходным временем*. Его можно достаточно легко идентифицировать экспериментально из хронопотенциограммы по резкому изменению потенциала электрода (рис. 8).

Переходное время можно найти из условия

$$C_{Ox}^0 - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D_{Ox}}} = 0, \quad (53)$$

где  $\tau$  – переходное время катодного процесса (8), с. Из последнего уравнения можно получить равенство, известное как *уравнение Санда*:

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFC_{Ox}^0 \sqrt{\pi D_{Ox}}}{2}. \quad (54)$$

Из уравнения (54) следует, что для процесса с лимитирующей стадией диффузионного массопереноса произведение плотности тока на корень квадратный из переходного времени прямо пропорционально концентрации электроактивных частиц. Это равенство лежит в основе использования хронопотенциометрии в электрохимическом анализе. Уравнение (54) при известной концентрации можно использовать для определения коэффициента диффузии.

Подставив в уравнение Нернста (10) концентрации окисленной и восстановленной форм (52), получим зависимость потенциала электрода от времени для процесса (8), протекающего в гальваностатическом режиме:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^0 - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Ox}}}}}{C_{\text{Red}}^0 + \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Red}}}}}. \quad (55)$$

Если выразить исходную концентрацию окисленной формы через переходное время из уравнения (53) и подставить ее в уравнение (55), то при условии, что исходная концентрация восстановленной формы равна нулю, получим уравнение катодной хронопотенциограммы для обратимого электрохимического процесса в следующем виде:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}. \quad (56)$$

При  $t = \tau / 4$  последнее слагаемое уравнения (56) станет равным нулю, поэтому если обозначить

$$E_{\tau/4} = E^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}, \quad (57)$$

то уравнение (56) можно переписать в следующем виде:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}. \quad (58)$$

Общий вид хронопотенциограммы, описываемой данным уравнением, приведен на рис. 9, кривая 1.

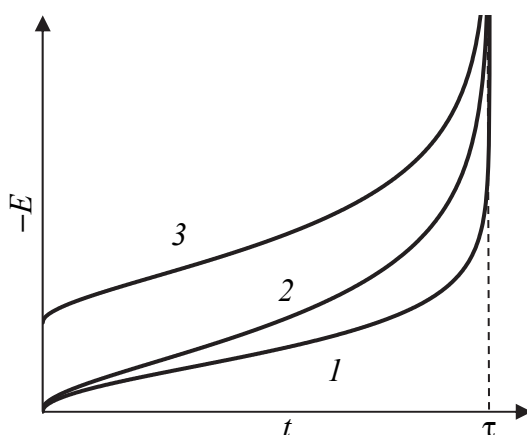


Рис. 9. Вид хронопотенциограмм для различных процессов:  
1 – обратимый процесс; 2 – квазиобратимый процесс; 3 – необратимый процесс

Для необратимых процессов, скорость которых определяется *электрохимической стадией*, взаимосвязь электродного потенциала и плотности поляризующего тока передается уравнением Батлера – Фольмера (22). Для катодного процесса в случае больших катодных перенапряжений ( $E \ll E^\circ$ ) анодной составляющей уравнения можно пренебречь, тогда выражение для плотности тока будет иметь вид

$$i = zFk^\circ C_{\text{Ox}}^s \cdot e^{-\frac{\alpha z F}{RT}(E-E^\circ)}. \quad (59)$$

Прологарифмировав последнее уравнение и выразив поверхностную концентрацию вещества из уравнения (53) через переходное время  $\tau$ , получим

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( \frac{2k^\circ}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}} \right) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln (\sqrt{\tau} - \sqrt{t}). \quad (60)$$

Из этого выражения видно, что хронопотенциограмма необратимого процесса по сравнению с обратимым наблюдается при более высоких перенапряжениях (рис. 9, кривая 3). Потенциал электрода при включении поляризующего тока изменяется скачком от равновесного электродного потенциала до величины, равной сумме первых двух слагаемых в формуле (60).

Хронопотенциометрическая кривая для квазиобратимого процесса, для которого скорости стадий массопереноса и разряда – ионизации сравнимы, занимает промежуточное положение между кривыми для обратимой и необратимой реакций (рис. 9, кривая 2). Выражение хронопотенциограммы в аналитическом виде для данного случая невозможно, поскольку невозможно выразить величину потенциала из полного уравнения Батлера – Фольмера (22). Найти потенциал можно только в результате численного расчета с использованием программных пакетов подобных Mathcad.

### Контрольные вопросы

1. Что понимают под методом хронопотенциометрии и почему его называют гальваностатическим?
2. Какие величины задаются и какие измеряются в методе хронопотенциометрии?
3. Почему в гальваностатическом режиме градиент концентрации у поверхности электрода постоянен?
4. В чем отличие граничных условий Неймана и Дирихле для уравнений диффузии?

5. Запишите уравнения диффузии для окисленной и восстановленной форм и поясните смысл коэффициента диффузии.
6. Как соотносятся потоки окисленной и восстановленной форм в хронопотенциометрии и как эта связь выражается через плотность тока?
7. Какие начальные и граничные условия используются для решения уравнения диффузии для гальваностатического режима?
8. Как изменяются поверхностные концентрации окисленной и восстановленной форм во времени в условиях хронопотенциометрии?
9. Что такое переходное время и как его определить экспериментально по хронопотенциограмме?
10. Выведите уравнение Санда и поясните, как оно применяется в электрохимическом анализе.
11. Как в условиях хронопотенциометрии можно определить коэффициент диффузии электроактивных частиц?
12. Как изменяется потенциал электрода во времени для обратимого процесса согласно уравнениям?
13. В чем отличие хронопотенциограмм обратимого, квазиобратимого и необратимого процессов?

## 1.7. Основы линейной вольтамперометрии

Метод линейной вольтамперометрии является одним из самых популярных методов исследования электрохимических систем. Метод относится к классу потенциостатических, точнее потенциодинамических методов. В этом методе потенциал электрода линейно изменяется во времени и регистрируется зависимость тока от потенциала. Таким образом, искомое кинетическое уравнение процесса для данного режима является зависимостью плотности тока от потенциала электрода или от времени, поскольку потенциал изменяется во времени с постоянной скоростью.

Примем, что потенциал электрода изменяется в катодную сторону согласно линейному закону:

$$E = E_i - vt, \quad (61)$$

где  $E_i$  – заданное начальное значение потенциала, В;  $v$  – скорость развертки потенциала, В/с.

Рассмотрим протекание на поверхности электрода обратимого электрохимического процесса (8) при условии отсутствия в начальный момент восстановленной формы вещества. Плотность тока рассчитаем по уравнению (9), а потенциал электрода – по уравнению Нернста (10).

Для определения плотности тока необходимо найти градиент концентраций, что возможно путем решения системы дифференциальных уравнений диффузии для окисленной и восстановленной форм вещества. Причем эти уравнения не могут быть решены независимо, поскольку граничное условие включает уравнение Нернста, в которое входят концентрации как окисленной, так и восстановленной формы.

Граничное условие на бесконечно большом расстоянии от электрода формулируется достаточно просто: поскольку в процессе электролиза концентрации веществ начинают изменяться только вблизи электрода, то на бесконечно большом расстоянии они будут равны начальным. С граничными условиями у поверхности электрода дело обстоит немного сложнее. Как уже говорилось выше, эти условия определяются условиями проведения электролиза.

Но уравнение Нернста дает нам одно граничное условие, а необходимо два (одно для окисленной формы, другое для восстановленной формы). Второе условие берется из уравнения электродного процесса, в соответствии с которым должен выполняться закон сохранения массы: сколько моль вещества Ox вступило в реакцию в единицу времени, столько же моль вещества Red образовалось. Это условие математически выражается равенством потоков окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода.

Таким образом, задача теоретического описания вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала может быть записана в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}; \end{cases} \quad (62)$$

начальные условия:

$$t = 0: \quad C_{\text{Ox}}(x, 0) = C_{\text{Ox}}^0 \quad \text{и} \quad C_{\text{Red}}(x, 0) = 0, \quad x > 0; \quad (63)$$

граничные условия:

$$x \rightarrow \infty: \quad C_{\text{Ox}}(\infty, t) = C_{\text{Ox}}^0 \quad \text{и} \quad C_{\text{Red}}(\infty, t) = 0, \quad t > 0; \quad (64)$$

$$x = 0: \quad \begin{cases} \frac{C_{\text{Ox}}(0, t)}{C_{\text{Red}}(0, t)} = e^{\frac{zF(E-E^\circ)}{RT}} = e^{\frac{zF(E_i - \nu t - E^\circ)}{RT}} = \theta e^{-at}, \\ D_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{\text{Red}} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0}, \end{cases} \quad t \geq 0, \quad (65)$$

где

$$\theta = e^{\frac{zF(E_i - E^\circ)}{RT}}, \quad a = \frac{zF}{RT} v. \quad (66)$$

Решение данной задачи получить в аналитическом виде невозможно. Было найдено решение [21] в виде зависимости тока от потенциала:

$$i = zFC_{Ox}^0 \sqrt{\pi D_{Ox} a} \cdot \chi(at), \quad (67)$$

где функция  $\chi(at)$  не имеет точного аналитического выражения. Она является решением следующего интегрального уравнения:

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{at - z}} = \frac{1}{1 + \gamma \theta e^{-at}}, \quad (68)$$

где

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}}. \quad (69)$$

Различные авторы получили приближенные аналитические решения интегрального уравнения:

– Рейнмут, 1961 г. [22]:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} \cdot e^{-\frac{jzF}{RT}(E - E_{1/2})}; \quad (70)$$

– Мацуда и Аябе, 1955 г. [23]; Гохштейн, 1959 г.:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi \sqrt{at} \cdot (1 + \gamma \theta)} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{at} \frac{dz}{\sqrt{at - z} \cdot \operatorname{ch}^2\left(\frac{\ln \gamma \theta - z}{2}\right)}; \quad (71)$$

– Де Врис и Ван Дален, 1963 г. [24]:

$$\chi(at) = -\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-n(at^{1/2} - at)} \sqrt{n} \cdot \operatorname{erf} \sqrt{nat}. \quad (72)$$

Уравнение (68) было также численно решено Никольсоном и Шейном, 1964 г. [25], и результаты табулированы в виде зависимости величины  $\sqrt{\pi} \cdot \chi(at)$  от  $(E - E_{1/2})z$ . График этой зависимости повторяет зависимость тока от потенциала (потенциодинамическую кривую) (рис. 10). Величина  $E_{1/2}$  определяется формулой

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \gamma. \quad (73)$$

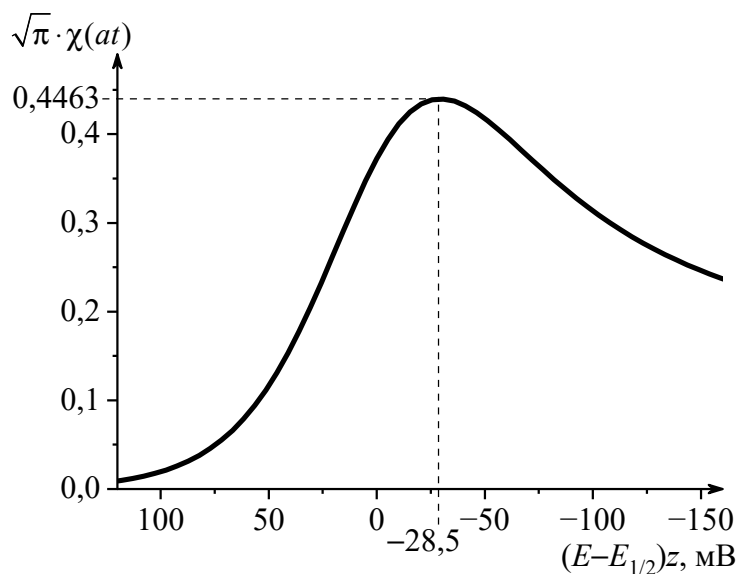


Рис. 10. Форма зависимости тока от потенциала для обратимого электродного процесса в условиях линейной диффузии и вольтамперометрического метода

Характеристическими величинами в вольтамперометрическом методе являются потенциал и ток пика. Уравнение для тока пика имеет вид

$$i_p = 0,446 C_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\frac{(zF)^3}{RT}} D_{\text{Ox}} \nu. \quad (74)$$

Это уравнение Рэндлса – Шевчика. Потенциал максимума тока равен

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{zF} \quad (75)$$

и смещен на 28,5 мВ в катодную область относительно потенциала полуволны. Потенциал максимума не зависит от скорости развертки. Это может служить проверкой обратимости процесса. Если потенциал максимума не зависит от скорости развертки, значит лимитирующая стадия – массоперенос.

Если потенциал максимума смещается в катодном направлении с увеличением скорости развертки, то это указывает на необратимость процесса. Скорость процесса лимитируется стадией переноса электрона. В этом случае зависимость потенциала пика от скорости развертки потенциала можно использовать для нахождения кинетических параметров – коэффициента переноса и константы скорости:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha zF} \left( \ln \sqrt{\frac{\alpha \nu z F D_{\text{Ox}}}{RT}} - \ln k^\circ + 0,78 \right). \quad (76)$$

Кроме того, для необратимого процесса ток пика связан с потенциалом пика следующим соотношением:

$$i_p = 0,227zFC_{Ox}^0 k^o e^{-\frac{\alpha z F}{RT}(E_p - E^0)}. \quad (77)$$

По зависимости потенциала пика от логарифма плотности тока пика можно также определить кинетические параметры. При этом наклон этой зависимости дает коэффициент переноса, а точка пересечения с осью – константу скорости.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. К какому классу электрохимических методов относится линейная вольтамперометрия и чем она отличается от стационарных потенциостатических методов?
2. Как записывается закон изменения потенциала электрода во времени при линейной развертке?
3. Почему для моделирования обратимого процесса необходимо решать систему уравнений диффузии для окисленной и восстановленной форм одновременно?
4. Какие начальные условия для уравнений диффузии задаются для концентраций окисленной и восстановленной форм в методе линейной вольтамперометрии?
5. Как формулируются граничные условия на бесконечности и у поверхности электрода для обеих форм вещества?
6. Как уравнение Нернста используется в качестве граничного условия и какие концентрации в него входят?
7. Что отражает условие равенства потоков окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода?
8. В каком виде получено аналитическое решение уравнений диффузии для обратимого процесса в условиях линейной вольтамперометрии и какие приближенные или численные методы применяются?
9. Каковы приближенные аналитические решения интегрального уравнения и в чем их отличия?
10. Как выглядит вольтамперограмма обратимого процесса?
11. Запишите уравнение Рэндлса – Шевчика для тока пика и укажите единицы измерения каждой величины.
12. Чему равен потенциал пика для обратимого процесса?

13. Как в методе линейной вольтамперометрии можно оценить обратимость процесса?

14. Как изменяется положение потенциала пика с увеличением скорости развертки для обратимого и необратимого процессов?

15. Какие параметры можно определить из зависимости потенциала пика от скорости развертки в случае необратимого процесса?

16. Как для необратимого процесса выражается зависимость тока пика от потенциала пика?

17. Как по графику зависимости  $E_p$  от  $\lg(i_p)$  определяются коэффициент переноса и константа скорости?

18. Составьте систему дифференциальных уравнений диффузии и приведите граничные условия для моделирования линейной вольтамперограммы квазиобратимого процесса.

## РАЗДЕЛ 2

### Численное решение уравнения диффузии

В данном разделе будут рассмотрены методы численного моделирования отклика в электрохимических системах для трех основных режимов, в которых проводятся электрохимические измерения: потенциостатический (хроноамперометрия), гальваностатический (хронопотенциометрия) и наиболее популярный в практике потенциодинамический с линейной разверткой потенциала (линейная вольтамперометрия).

Чаще всего моделируются задачи электрохимического переноса, которые трудно решить аналитически, за исключением нескольких модельных случаев. Когда же система становится сложнее – как это обычно бывает в реальных электрохимических ячейках – задачи могут не иметь алгебраического решения, однако ответы все равно нужны.

В большинстве случаев основным уравнением, которое необходимо решить, является уравнение диффузии (11), связывающее концентрацию со временем и расстоянием от поверхности электрода.

Это уравнение представляет собой параболическое дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка. На практике оно представляет собой лишь «скелет» реального уравнения, которое необходимо решить; обычно возникают дополнительные сложности, такие как конвекция – движение раствора, миграция – перемещение ионов в растворе под действием электрического поля, химические реакции, происходящие в растворе и изменяющие концентрации веществ помимо самой диффузии. В таких случаях численное решение может оказаться единственным способом получить количественные результаты.

Чаще всего в численном моделировании используется метод конечных разностей, который появился задолго до появления компьютеров. Его история восходит к началу XX в. Литературы по этому предмету очень много. Например, классический учебник по методам вычислительной математики Г. И. Марчука [26] позволит уяснить основы метода. А учебное пособие Г. И. Кузнецова [27] полностью посвящено методам решения уравнения теплопроводности являющееся полным математическим аналогом уравнения диффузии.

Численное моделирование в электрохимии почти стало синонимом имени С. Фелдберга, который опубликовал свою первую работу по этой теме в 1964 г. Его работа [28] является наиболее часто цитируемым

источником в электрохимической литературе. В ней был описан «метод ячеек» для численного моделирования электрохимических диффузионно-кинетических задач. Этот метод стал стандартом для многих электрохимиков, занимающихся моделированием электрохимических процессов.

Теперь кратко опишем основные положения метода моделирования. Предположим, нам требуется получить значения концентрации в заданный момент времени на определенном расстоянии от поверхности электрода. Для этого мы делим пространство (координату  $x$ ) на небольшие интервалы длиной  $h$ , а время  $t$  – на небольшие временные шаги  $\Delta t$ . Тогда  $x$  и  $t$  можно выразить как кратные значениям  $h$  и  $\Delta t$ , используя целые  $i$  в качестве индекса по координате  $x$ , а показатели  $j$  – как индекс по времени  $t$ , так что

$$x_i = i \cdot h \quad \text{и} \quad t_j = j \cdot \Delta t. \quad (78)$$

На рис. 11 показана получающаяся сетка точек. Размерность этой сетки  $M \times N$ . Индекс  $i$  «пробегаёт» значения от 0 до  $N$ , индекс  $j$  – от 0 до  $M$ . Расчет значений концентраций будет происходить в узлах сетки. Максимальное значение координаты  $x$  (наибольшее расстояние от поверхности электрода) будет равно  $Nh$ , а максимальное значение времени –  $M\Delta t$ . Эти значения обычно задаются как исходные данные для моделирования.

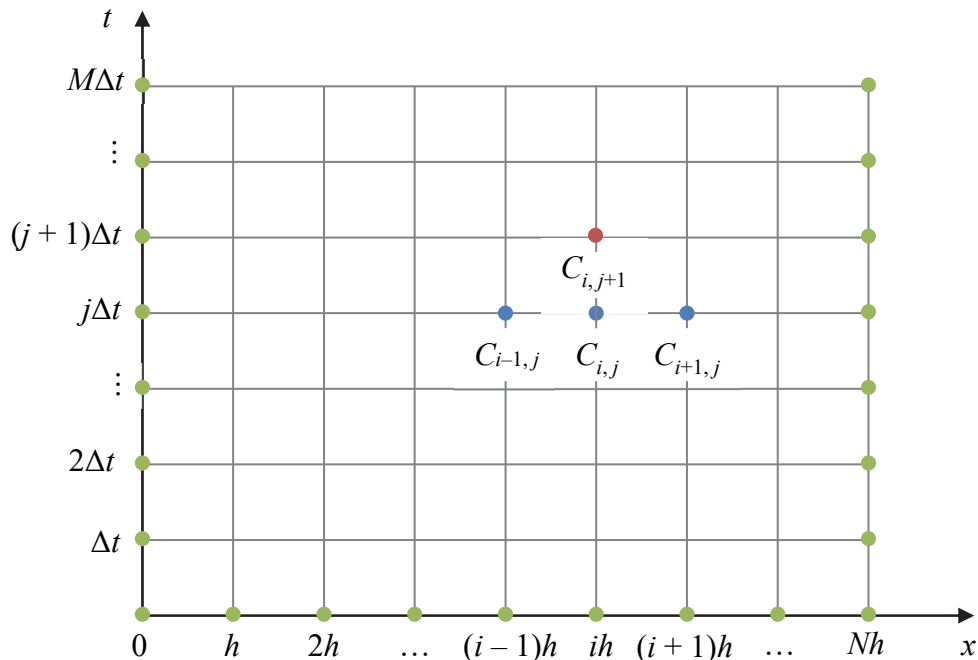


Рис. 11. Сетка для численного решения уравнения диффузии методом конечных разностей

Чтобы получить определенное решение дифференциального уравнения, необходимо задать начальные и граничные условия. Начальные условия представляют собой значения концентраций в начальный момент времени при всех значениях  $x$ . На рис. 11 начальные условия изображены зелеными точками вдоль координаты  $x$ . Граничные условия представляют собой значения концентраций на границах моделируемой пространственной области, в данном случае при  $x = 0$  и  $x = Nh$  в каждый момент времени. На рис. 11 граничные условия изображены зелеными точками вдоль оси времени  $t$  при  $x = 0$  и  $x = Nh$ .

Если заданы начальные и граничные условия, численный расчет сводится к поэтапному вычислению рядов значений концентраций вдоль оси  $x$ , обычно – по одному шагу времени  $\Delta t$  за раз. Рассмотрим три точки, отмеченные синими кружками и обозначенные  $C_{i-1,j}$ ,  $C_{i,j}$  и  $C_{i+1,j}$ . Это значения концентраций в узлах сетки, обозначенных нижними индексами в момент времени  $t_j$ . Один из подходов, который будет описан далее, позволяет на основании этих трех значений вычислить новое значение концентрации  $C_{i,j+1}$  (обозначенное красным кружком) в точке  $x_i$  для следующего момента времени  $t_{j+1}$ , записав уравнение диффузии (11) в конечно-разностном виде:

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = \frac{D(C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j})}{h^2}. \quad (79)$$

При рассмотрении метода становятся очевидны несколько проблем. Первая связана с методом, с помощью которого получено уравнение (79); этот вопрос будет рассмотрен позже. На самом деле существует множество различных методов и форм записи. Вторая проблема – это задание начальных и граничных условий и связанный с этим выбор подходящих значений  $N$ ,  $M$ ,  $h$  и  $\Delta t$ . Чтобы определить  $N$  и  $h$  (правую границу пространственной области для моделирования), нужно понять насколько далеко в область диффузии мы должны (или нам необходимо) продвигаться? Обычно у нас есть хорошие приближенные оценки концентраций на достаточно большом расстоянии от электрода (например, либо «объемная» концентрация, либо ноль – для вещества, генерируемого на электроде), и существуют вполне надежные критерии того, на какое расстояние нужно распространяться. Начальные условия задаются на основании информации, не связанной напрямую с диффузионным процессом, который мы моделируем. Здесь обычно проблем с их заданием не возникает, поскольку за начальный момент времени обычно берется момент начала протекания процесса и концентрации в этот момент считаются такими же, как были в отсутствие реакции. Однако при этом в

процессе расчета при  $x = 0$  могут получаться бесконечно большие значения градиента концентраций и тока. Граничные условия при  $x = 0$  фактически составляют важнейшую часть содержания предмета моделирования электрохимических процессов.

## 2.1. Уравнение диффузии в безразмерном виде

Дальнейшее изложение будем проводить, записав уравнение диффузии (11) в безразмерном виде. Концентрацию, время и расстояние переведем в безразмерный вид в соответствии с выражениями (23), (24) и (25). При этом характеристическую концентрацию  $C^0$  можно выбрать достаточно произвольно на основе исходных данных решаемой задачи. Характеристическое время  $\tau$  обычно выбирается в зависимости от используемого режима проведения электрохимического эксперимента и его выбор будет обсуждаться ниже. А вот характеристическую длину  $\delta$  выберем в следующем виде:

$$\delta = \sqrt{D\tau}. \quad (80)$$

Такой выбор  $\delta$  обусловлен тем, что после замены переменных в уравнении диффузии (11) по формулам (23)–(25) оно упрощается:

$$\frac{\partial(C^0 c)}{\partial(\tau T)} = D \frac{\partial^2(C^0 c)}{\partial(\sqrt{D\tau} X)^2} \Rightarrow \frac{C^0 \partial(c)}{\tau \partial(T)} = D \frac{C^0 \partial^2(c)}{D\tau \partial(X)^2} \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial X^2}. \quad (81)$$

Протекание электрохимического превращения у поверхности электрода с участием растворенного вещества вызывает изменение концентрации у поверхности, которое затем распространяется вглубь раствора благодаря диффузии. Расстояние, на которое распространяется диффузионное возмущение, зависит от времени. В численных расчетах концентрации с использованием сетки (11) необходимо выбрать внешнюю границу моделируемой области, на которой диффузионным возмущением можно пренебречь. При использовании безразмерного уравнения диффузии (81) в качестве внешней границы расчетной области обычно используют следующую величину:

$$X_{\max} = 6\sqrt{T_{\max}}, \quad (82)$$

где  $T_{\max}$  – максимальное безразмерное время моделирования; число 6, как правило, приводится без пояснений.

При таком выборе  $X_{\max}$  относительное изменение концентрации составляет менее  $10^{-4}$  от объемного значения, что обеспечивает требуемую точность порядка 0,01%.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Каких три основных режима проведения электрохимических измерений описаны в разделе и в чем их принципиальные различия?
2. Почему в сложных электрохимических системах аналитическое решение уравнения диффузии зачастую невозможно?
3. К какому типу дифференциальных уравнений относится уравнение диффузии?
4. Какие механизмы массопереноса вещества выделяют в электрохимических системах?
5. Каков принцип метода конечных разностей и какова его историческая основа?
6. Что означают индексы  $i$  и  $j$  в обозначении узлов сетки (рис. 11)?
7. Какие начальные и граничные условия задаются при численном моделировании диффузии?
8. Почему выбор внешней границы расчетной области критичен для точности моделирования?
9. Какие типичные приближения для концентраций на больших расстояниях от электрода используются?
10. Как определяется характеристическая концентрация, время и длина при переходе к безразмерным переменным?
11. Как выбирается характеристическая длина, чтобы уравнение диффузии в безразмерном виде не содержало коэффициентов?
12. Как определяется максимальное расстояние в безразмерных величинах для правой границы пространственной области при численном решении уравнения диффузии?
13. Составьте схему узлов для метода конечных разностей, отметив начальные и граничные условия.

## **2.2. Способы приближения производных и выражения тока электрохимического процесса**

Для численного решения уравнения диффузии (81) методом конечных разностей его необходимо представить в приближенном конечно-разностном виде на выбранной сетке (рис. 11). Для этого необходимо

заменить производные в уравнении на конечные разности. Ниже будут представлены способы приближения производных конечными разностями.

### 2.2.1. Приближения первой производной по двум точкам

Первая производная в уравнении диффузии (81) – это производная концентрации по времени в левой части уравнения. Рассмотрим в общем виде производную некоторой функции  $y(x)$ , вид которой неизвестен. Согласно методу конечных разностей зададим шаг равномерной сетки  $h$  по переменной  $x$  и будем оперировать значениями функции  $y_i$  в узлах сетки  $x_i$ , где  $i$  – порядковый номер узла (рис. 12).

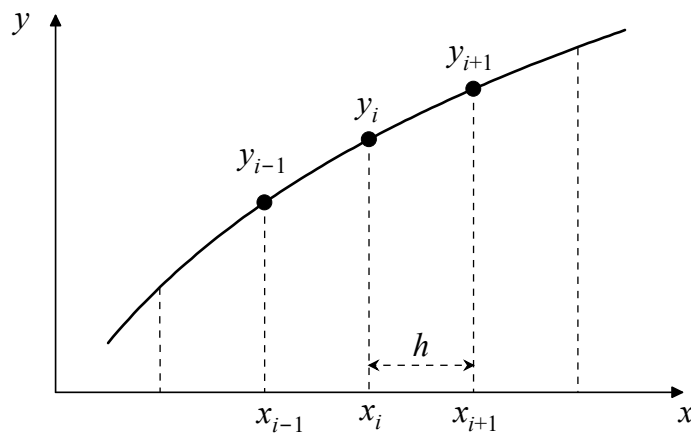


Рис. 12. Пример функции с выделенными тремя точками

Представим значение функции в точке  $x_{i+1}$  в виде разложения в ряд Тейлора в окрестности точки  $x_i$ :

$$y_{i+1} = y_i + y'_i h + \frac{y''_i}{2!} h^2 + \frac{y'''_i}{3!} h^3 + \dots, \quad (83)$$

где  $y'_i, y''_i$  и  $y'''_i$  – первая, вторая и третья производная соответственно функции  $y(x)$  в точке  $x_i$ . Выразим из этого уравнения первую производную

$$y'_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} - \frac{y''_i}{2!} h - \frac{y'''_i}{3!} h^2 + \dots, \quad (84)$$

Если ограничиться только первым членом этого разложения, то приближенное выражение для первой производной в точке  $x_i$  будет иметь вид

$$y'_i = y'(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{h}. \quad (85)$$

Погрешность этого приближения будет выражаться формулой

$$\varepsilon = -\frac{y_i''}{2!}h - \frac{y_i'''}{3!}h^2 + \dots \quad (86)$$

Говорят, что погрешность имеет первый порядок точности по  $h$ , поскольку в выражении для погрешности в первом слагаемом  $h$  входит в первой степени. Такую погрешность обозначают  $O(h)$ . Приближение первой производной в точке  $x_i$  по формуле (85) называют *прямой разностью*.

Для нахождения приближенного значения производной в точке  $x_i$  можно вместо разложения (83) использовать с таким же успехом разложение для значения функции в точке  $x_{i-1}$ :

$$y_{i-1} = y_i - y_i'h + \frac{y_i''}{2!}h^2 - \frac{y_i'''}{3!}h^3 + \dots \quad (87)$$

В этом выражении в отличие от выражения (83) знак слагаемых чередуется вследствие того, что разность  $(x_{i-1} - x_i) = -h$ . Если выразить первую производную из этого уравнения, получим

$$y_i' = \frac{y_i - y_{i-1}}{h} + \frac{y_i''}{2!}h - \frac{y_i'''}{3!}h^2 + \dots \quad (88)$$

Далее, если опять ограничиться первым членом разложения, получим формулу обратной разности для приближения первой производной в точке  $x_i$ :

$$y_i' = y'(x_i) \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{h} \quad (89)$$

с погрешностью  $O(h)$

$$\varepsilon = \frac{y_i''}{2!}h - \frac{y_i'''}{3!}h^2 + \dots \quad (90)$$

Если сравнивать погрешности для приближений прямой (86) и обратной (90) разностей, можно отметить, что одно из приближений дает немного завышенные, а другое – немного заниженные значения первой производной. Будет естественным ожидать, что среднее значение окажется более точным. Действительно, если выразить производную в точке  $x_i$  как среднее арифметическое двух выражений (84) и (88), то получим

$$y_i' = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} - \frac{y_i'''}{3!}h^2 + \dots \quad (91)$$

Если ограничиться первым членом последнего разложения, получим лучшее приближенное значение для производной в точке  $x_i$  в следующем виде:

$$y'_i = y'(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h}, \quad (92)$$

которое называется *приближением центральной разности* и имеет меньшую погрешность  $O(h^2)$ :

$$\varepsilon = -\frac{y_i'''}{3!} h^2 + \dots \quad (93)$$

### 2.2.2. Многоточечные приближения первой производной

В представленных выше приближениях первой производной применяются лишь две точки, что накладывает ограничение на порядок точности. При использовании большего числа точек можно получить множество различных аппроксимаций более высокого порядка: прямые, обратные, центральные и асимметричные. Для описания многоточечных аппроксимаций будем исходить из следующих положений: имеется  $n$  последовательных точек  $x_1, x_2, \dots, x_n$  на сетке и  $n$  соответствующих значений функции  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , по которым будет находиться аппроксимация первой производной в некоторой из данных точек. На рис. 13 приведен пример выбранных 7 последовательных точек. Обозначим  $n$ -точечную аппроксимацию первой производной в точке  $x_i$  как  $y'_i(n)$ , второй производной – как  $y''_i(n)$  и т. д.

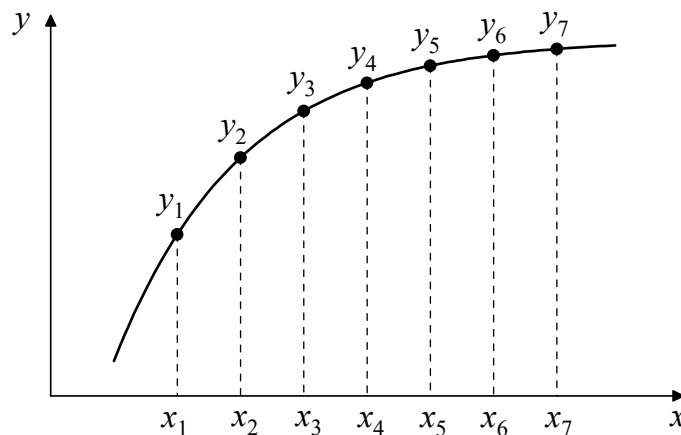


Рис. 13. Пример функции с выделенными семью последовательными точками

Для данного числа точек аппроксимация первой производной в некоторой  $i$ -й точке из данных может быть представлена в линейном виде:

$$y'_i(n) = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^n \beta_j y_j, \quad (94)$$

где коэффициенты  $\beta_j$  находят, выписывая разложения Тейлора в окрестности точки  $x_i$  для всех остальных  $(n-1)$  точек до необходимого порядка, после чего решают систему для производных, оставляя только коэффициенты при первой производной.

В качестве примера рассмотрим вычисление  $y'_2(4)$ , т. е. аппроксимации первой производной в точке  $x_2$  по значениям  $y_1, y_2, y_3$  и  $y_4$  (рис. 13). Разложения Тейлора для  $y_1, y_3$  и  $y_4$  в окрестности точки  $x_2$  до членов третьей производной (в общем случае – до  $(n-1)$ -й) имеют вид:

$$\begin{aligned} y_1 &= y_2 - y'_2(4)h + \frac{y''_2(4)}{2!}h^2 - \frac{y'''_2(4)}{3!}h^3 + O(h^4); \\ y_3 &= y_2 + y'_2(4)h + \frac{y''_2(4)}{2!}h^2 + \frac{y'''_2(4)}{3!}h^3 + O(h^4); \\ y_4 &= y_2 + y'_2(4) \cdot 2h + \frac{y''_2(4)}{2!}4h^2 + \frac{y'''_2(4)}{3!}8h^3 + O(h^4). \end{aligned} \quad (95)$$

Отбросив в данных разложениях слагаемые 4-го порядка малости  $O(h^4)$ , получим систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных  $y'_2(4), y''_2(4)$  и  $y'''_2(4)$ . Представим эту систему в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} -1 & \frac{1}{2!} & -\frac{1}{3!} \\ 1 & \frac{1}{2!} & \frac{1}{3!} \\ 2 & \frac{4}{2!} & \frac{8}{3!} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h^2 & 0 \\ 0 & 0 & h^3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} y'_2(4) \\ y''_2(4) \\ y'''_2(4) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 - y_2 \\ y_3 - y_2 \\ y_4 - y_2 \end{bmatrix} \quad (96)$$

или

$$\mathbf{A}\mathbf{H}\mathbf{d} = \mathbf{b}, \quad (97)$$

где  $\mathbf{A}$  – основная матрица коэффициентов;  $\mathbf{H}$  – диагональная матрица степеней  $h$ ;  $\mathbf{d}$  – вектор производных;  $\mathbf{b}$  – вектор известных величин  $y_j - y_2$ .

Далее вычисляем  $\mathbf{d}$  по матричной формуле:

$$\mathbf{d} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{H}^{-1}\mathbf{b}. \quad (98)$$

При этом для аппроксимации первой производной используется только первая строка матрицы  $\mathbf{C} = \mathbf{A}^{-1}$ , так что

$$y_2'(4) = \frac{1}{h} \cdot [c_{11} \quad c_{12} \quad c_{13}] \cdot \begin{bmatrix} y_1 - y_2 \\ y_3 - y_2 \\ y_4 - y_2 \end{bmatrix}. \quad (99)$$

Первая строка обратной матрицы  $\mathbf{C}$  для нашего случая будет выглядеть как  $\begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 1 & -\frac{1}{6} \end{bmatrix}$ . Таким образом, 4-точечная аппроксимация первой производной в точке  $x_2$  будет выглядеть следующим образом:

$$y_2'(4) = \frac{1}{h} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 1 & -\frac{1}{6} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} y_1 - y_2 \\ y_3 - y_2 \\ y_4 - y_2 \end{bmatrix} \quad (100)$$

или после умножения и приведения подобных

$$y_2'(4) = \frac{1}{6h} (-2y_1 - 3y_2 + 6y_3 - y_4). \quad (101)$$

Полученная аппроксимация имеет 3-й порядок точности по  $h$ .

### 2.2.3. Способы приближенного выражения тока

Безразмерный ток  $G$  определяется как безразмерный градиент концентрации  $c$  по координате  $X$  в точке  $X=0$  в соответствии с выражением (26). Это означает необходимость применения прямой разностной аппроксимации, поскольку значения  $c$  обычно известны начиная с  $X=0$ . Существуют алгоритмы с точками при отрицательных  $X$ , однако они, как правило, не получили широкого применения и не отличаются высокой эффективностью.

В общем виде аппроксимацию можно записать в виде  $n$ -точечной формулы:

$$G \approx \frac{1}{H} \sum_{j=0}^{n-1} \beta_j c_j, \quad (102)$$

где  $H$  – шаг по нормированной пространственной оси.

Простейшей является двухточечная формула

$$G \approx \frac{c_1 - c_0}{H}, \quad (103)$$

которая, на первый взгляд, представляет собой слабую аппроксимацию с низким порядком точности. Тем не менее, ее можно оправдать в случаях,

когда  $H$  малó, что характерно для большинства современных программ, использующих неравномерные сетки с высокой плотностью узлов вблизи электрода. Как будет показано далее, именно эта двухточечная схема существенно упрощает дискретизацию граничных условий.

Более того, известны ситуации, в которых введение большего числа точек ухудшает аппроксимацию тока. Это наблюдается при сильно растянутых сетках, поэтому многоточечная аппроксимация предпочтительна для случаев с равномерными интервалами.

Для равномерных интервалов наиболее согласованной с используемой обычно трехточечной аппроксимацией второй пространственной производной является трехточечная формула для тока второго порядка точности:

$$G \approx \frac{1}{2H}(-3c_0 + 4c_1 - c_2), \quad (104)$$

что обусловлено одинаковым порядком точности обеих аппроксимаций.

#### 2.2.4. Приближение второй производной

Вторая производная встречается в правой части уравнения диффузии (81) как вторая производная концентрации по пространственной координате  $X$ . Наиболее широко используемое из приближений второй производной выводится следующим образом. Рассмотрим рис. 11 и сосредоточимся на точке  $x_i$ , в которой требуется вычислить производную. Разложения Тейлора в окрестности точки  $x_i$  для значений функции в точках  $x_{i+1}$  и  $x_{i-1}$  представлены выражениями (83) и (87) соответственно. Сложив эти два выражения и выразив вторую производную, получим

$$y'' = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} + O(h^2). \quad (105)$$

Это приближение второй производной второго порядка точности по  $h$ . До недавнего времени именно это выражение повсеместно применялось в численном моделировании.

В последнее время предлагались формулы более высокого порядка точности, в частности, пятиточечная центральная аппроксимация. Также возможно использовать некоторые асимметричные многоточечные схемы, подобные представленной в пункте 2.2.2. Процедура их построения аналогична описанной выше для первой производной.

Так, для центральной пятиточечной схемы выбирают пять последовательных узлов и для центрального узла  $x_3$  (рис. 13) записывают ряды Тейлора для четырех соседних узлов  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_4$  и  $x_5$ , включая члены до  $h^4$ ,

и решают систему из четырех уравнений. В этом случае во второй строке обратной матрицы находятся коэффициенты, соответствующие второй производной в векторе неизвестных. Результат записывается в виде матричного уравнения:

$$\begin{bmatrix} -2 & \frac{4}{2!} & -\frac{8}{3!} & \frac{16}{4!} \\ -1 & \frac{1}{2!} & -\frac{1}{3!} & \frac{1}{4!} \\ 1 & \frac{1}{2!} & \frac{1}{3!} & \frac{1}{4!} \\ 2 & \frac{4}{2!} & \frac{8}{3!} & \frac{16}{4!} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h^3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} y_3'(5) \\ y_3''(5) \\ y_3'''(5) \\ y_3''''(5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 - y_3 \\ y_2 - y_3 \\ y_4 - y_3 \\ y_5 - y_3 \end{bmatrix}. \quad (106)$$

После обращения матриц и умножения второй строки полученной обратной матрицы на вектор правой части получают итоговую центральную пятиточечную аппроксимацию второй производной в следующем виде:

$$y_3''(5) = \frac{1}{12h}(-y_1 + 16y_2 - 30y_3 + 16y_4 - y_5). \quad (107)$$

Интересно, что в этом процессе члены порядка  $h^5$  взаимно уничтожаются, и окончательная формула имеет точность  $O(h^6)$ , так как отброшенные члены относятся к порядку  $h^6$ .

### Контрольные вопросы и задания

1. Зачем уравнение диффузии необходимо представлять в конечно-разностной форме для численного решения?
2. В чем суть прямой и обратной разности для аппроксимации первой производной и каков порядок их точности?
3. Как центральная разностная схема улучшает точность вычисления первой производной по сравнению с прямой и обратной?
4. Каков порядок точности центрального приближения первой производной и за счет чего он достигается?
5. Чем многоточечные аппроксимации отличаются от двухточечных и какие преимущества они дают?
6. Как определяется набор коэффициентов в многоточечной аппроксимации первой производной (методика расчета  $\beta_i$ )?
7. Приведите пример четырехточечной аппроксимации первой производной и ее порядок точности.

8. Что такое безразмерный ток  $G$  и как он связан с градиентом концентрации у поверхности электрода?

9. Почему для вычисления тока часто используют простейшую двухточечную схему и в каких случаях она оправдана?

10. В чем преимущество трехточечной формулы для тока и когда ее применяют?

11. Запишите трехточечную центральную аппроксимацию второй производной и ее порядок точности.

12. Какие формулы позволяют повысить порядок точности аппроксимации второй производной и как они строятся?

13. Как выглядит пятиточечная центральная аппроксимация второй производной и какой ее порядок точности?

14. Реализуйте центральную пятиточечную аппроксимацию для первой производной и оцените ее точность.

### 2.3. Явный метод численного решения уравнений диффузионной кинетики

Самый простой метод моделирования уравнений в частных производных (а именно обыкновенных дифференциальных уравнений) – это метод Эйлера, который в данном контексте обычно называют *явным методом*. У него есть множество недостатков (о которых пойдет речь далее), однако он обладает преимуществом простоты программирования. И если позволить компьютеру выполнять всю тяжелую работу, то во многих случаях метод может дать вполне удовлетворительные результаты. Освоив явный метод и осознав его недостатки, можно перейти к изучению более продвинутых методов.

В явном методе Эйлера дифференциальное уравнение записывается в конечно-разностном виде путем замены первой производной на прямую разность по двухточечной схеме в соответствии с формулой (85). В результате при наличии граничного условия  $y(x_0) = y_0$  все искомые значения функции  $y(x)$  в узлах сетки могут быть легко вычислены по цепочке в явном виде.

Рассмотрим дифференциальное уравнение диффузии в одномерном случае в безразмерном виде:

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial X^2}. \quad (108)$$

Пусть задана сетка по координате  $X$  с шагом  $H$ , представленная на рис. 14.



Рис. 14. Пространственная сетка для численного решения уравнения диффузии явным методом

Координаты узлов сетки обозначим

$$X_i = iH, \quad i = 0, \dots, N + 1. \quad (109)$$

Значения концентраций в узлах будут обозначаться  $c_i$ . Крайние точки  $X = 0$  и  $X = (N + 1)H$  являются *граничными* и имеют концентрации  $c_0$  и  $c_{N+1}$  соответственно и их значения заданы до моделирования как граничные условия для уравнения диффузии. Концентрации *внутренних точек* подвержены изменениям вследствие диффузии и определяются в процессе моделирования.

Представим уравнение диффузии (108) в конечно-разностном виде. Левую часть уравнения – производную концентрации по времени – выразим двухточечным приближением прямых разностей (85). Правую часть уравнения – вторую производную концентрации по пространственной координате  $X$  – аппроксимируем стандартной центральной трехточечной схемой (105). В результате получим конечно-разностное уравнение для узлов сетки в следующем виде:

$$\frac{c_i(T + \Delta T) - c_i(T)}{\Delta T} = \frac{1}{H^2} (c_{i-1}(T) - 2c_i(T) + c_{i+1}(T)), \quad (110)$$

где  $\Delta T$  – шаг по времени.

Как видно из уравнения (110), значения концентраций в последующий момент времени  $T + \Delta T$  могут быть легко вычислены в явном виде через значения концентраций в предыдущий момент времени  $T$ . Поэтому при использовании явного метода Эйлера нет нужды рассматривать сетку по времени, как на рис. 11, в отличие от неявного метода. Для упрощения записи концентрации в момент времени  $T$  будем в дальнейшем обозначать просто  $c_i$ , а концентрации в последующий момент времени  $T + \Delta T$  как  $c'_i$ . Тогда уравнение (110) предстанет в упрощенном виде:

$$c'_i = c_i + \lambda (c_{i-1} - 2c_i + c_{i+1}), \quad (111)$$

где постоянная  $\lambda$  задается выражением

$$\lambda = \frac{\Delta T}{H^2}. \quad (112)$$

Уравнение (111) может быть непосредственно применено во всех точках. В первой и последней вычисляемых точках (при  $i = 1$  и  $i = N$ )

выражение в правой части содержит заданные граничные условия. Так, для первой внутренней точки используется граничное условие  $c_0$  – значение концентрации у поверхности электрода:

$$c'_1 = c_1 + \lambda(c_0 - 2c_1 + c_2). \quad (113)$$

Величина  $c_0$  определяется моделируемым режимом проведения электрохимического эксперимента. Для последней внутренней точки используется граничное условие на внешней границе  $c_{N+1}$ :

$$c'_N = c_N + \lambda(c_{N-1} - 2c_N + c_{N+1}). \quad (114)$$

Внешняя точка  $c_{N+1}$  обычно приравнивается к исходному объемному значению и, следовательно, равна единице, поскольку концентрации приведены к безразмерному виду по объемному значению (в случаях, когда участвует более одного диффундирующего компонента, их исходные объемные значения нормируются по значению, принятому за основное).

Вся процедура моделирования очень проста. Если известны концентрации в начальный момент времени и граничная концентрация  $c_0$ , то по формуле (111) вычисляется ряд значений концентрации в последующий момент времени в точках с номерами  $i$  от 1 до  $N$ . Далее процедура расчета может быть повторена для следующего момента времени.

Особенностью явного метода Эйлера является то, что постоянная  $\lambda$  в формуле (111) должна удовлетворять неравенству

$$\lambda < \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad \Delta T < \frac{H^2}{2} \quad (115)$$

для обеспечения устойчивости в целом вычислительной схемы. Поэтому возникают сложности с выбором параметров для вычислений: шага пространственной сетки  $H$ , шага времени  $\Delta T$ , числа узлов пространственной сетки  $N$  и числа шагов по времени  $M$ .

Для выбора этих параметров необходимо в первую очередь определить продолжительность времени, отводимого на моделируемый эксперимент в безразмерном виде  $T_{\max}$  и в связи с этим выбрать характеристическое время процесса  $\tau$ . Если моделируется простой потенциостатический (хроноамперометрия) или гальваностатический (хронопотенциометрия) эксперимент, то  $T_{\max}$  в большинстве случаев принимается равным 1, а характеристическое время процесса – длительности эксперимента. В случае линейной вольт-амперометрии, где по условиям нормирования время и потенциал имеют одинаковую размерность,  $T_{\max}$  соответствует числу единиц потенциала, через которое осуществляется развертка.

Зная  $T_{\max}$ , можно определить максимальное безразмерное расстояние  $X_{\max}$  для расчета концентрации. Это расстояние должно быть не

меньше расстояния, на которое распространяется диффузионное возмущение с требуемой точностью за время  $T_{\max}$ . Выше обсуждалось, что  $X_{\max}$  может быть найдено по формуле (82). На этом расстоянии от поверхности электрода отклонение концентрации от объемной не должно превышать 0,01%. Шаг сетки  $H$  связан с числом узлов  $N$  соотношением

$$H = \frac{X_{\max}}{N}. \quad (116)$$

Перед моделированием рекомендуется задать постоянную  $\lambda$ , число шагов по времени  $M$  и определить шаг времени по формуле

$$\Delta T = \frac{T_{\max}}{M}. \quad (117)$$

Постоянную  $\lambda$  можно задавать достаточно произвольно, главное, чтобы она была меньше 0,5. После этого параметры  $H$  и  $N$  определяются на основе уравнения (82) и условия (115):

$$\begin{aligned} \frac{T_{\max}}{M} = \lambda \left( \frac{X_{\max}}{N} \right)^2 &\Rightarrow \frac{T_{\max}}{M} = \lambda \left( \frac{6\sqrt{T_{\max}}}{N} \right)^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{M} = \frac{36\lambda}{N^2} \Rightarrow N = 6\sqrt{\lambda M}. \end{aligned} \quad (118)$$

Отметим, что точность определения тока зависит от  $H$  и соответственно от  $N$ . Чем меньше  $H$  и больше  $N$ , тем точнее можно рассчитать ток. Однако верхняя граница для  $N$  ограничивается величиной  $\lambda$  (115). В соответствии с выражением (118) для увеличения  $N$  нужно увеличивать  $M$ , причем для увеличения  $N$  в 10 раз  $M$  придется увеличивать в 100 раз, что требует в 100 раз большего вычислительного времени. Поэтому явный метод Эйлера очень неэффективен в вычислительном плане и его на практике используют только в учебных целях или оценочных расчетах при невысокой точности расчета.

Безразмерный ток  $G$  можно рассчитать по двухточечной формуле (103), но лучше использовать трехточечную формулу (104), которая при незначительном увеличении сложности расчетов позволяет достигнуть второго порядка точности.

### Контрольные вопросы и задания

1. Что представляет собой явный метод Эйлера численного решения уравнения диффузии?
2. В чем заключается главное преимущество явного метода по сравнению с неявными схемами и какие у него есть недостатки?

3. Как в явном методе аппроксимируется производная по времени и по пространству для одномерного уравнения диффузии?
4. Что означает постоянная  $\lambda$  в конечно-разностном уравнении диффузии и как она зависит от шага по времени и шага по координате?
5. Как записывается конечно-разностное уравнение для внутренних узлов сетки?
6. Каков критерий устойчивости явного метода Эйлера?
7. Как определяется максимальное безразмерное расстояние для моделирования диффузионных процессов у поверхности электрода?
8. Как связаны между собой число узлов пространственной сетки и число временных рядов?
9. Почему увеличение  $N$  в 10 раз требует увеличения  $M$  примерно в 100 раз?
10. В каких случаях явный метод Эйлера применяют на практике, несмотря на его вычислительную неэффективность?
11. Какая формула рекомендуется для расчета безразмерного тока  $G$  и почему?
12. Изобразите расчетную сетку для численного решения уравнения диффузии явным методом Эйлера. Покажите, какие узлы соответствуют граничным условиям, а какие начальным.

## 2.4. Хроноамперометрия

Рассмотрим реакцию (8) в условиях предельного тока, когда задается большой катодный потенциал, концентрация окисленной формы  $Ox$  у поверхности уменьшается до нуля и в течение всего времени эксперимента поддерживается равной нулю. Постановка и решение задачи в аналитическом виде для этих условий рассмотрены в подразделе 1.5. Здесь рассмотрим решение задачи в аналитическом виде с использованием безразмерных переменных и сравним с численными расчетами явным методом Эйлера.

Уравнение диффузии для окисленной формы  $Ox$  в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial c_{Ox}}{\partial T} = \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial X^2}, \quad (119)$$

где  $c_{Ox}$  – безразмерная концентрация окисленной формы, которая задается выражением

$$c_{Ox} = \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^0}. \quad (120)$$

Безразмерная концентрация  $c_{Ox}$  будет изменяться от 0 до 1. Безразмерная длина  $X$  задается выражением (25), в котором характеристическая длина определяется в соответствии с выражением (80) как

$$\delta = \sqrt{D_{Ox} \tau}. \quad (121)$$

Безразмерное время определяется выражением (24), в котором характеристическое время  $\tau$  может быть выбрано произвольно, но обычно выбирается равным длительности эксперимента. В этом случае максимальное безразмерное время эксперимента  $T_{max}$  будет равно 1.

Начальные и граничные условия для решения уравнения диффузии (119) в хроноамперометрии на предельном диффузионном токе будут выглядеть так:

$$\begin{aligned} T = 0: \quad c_{Ox}(X, 0) &= 1; \\ X = 0: \quad c_{Ox}(X, 0) &= 0; \\ X \rightarrow \infty: \quad c_{Ox}(X, \infty) &\rightarrow 1. \end{aligned} \quad (122)$$

Аналитическое решение уравнения диффузии в этих условиях имеет вид:

$$c_{Ox}(X, T) = \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{T}}\right). \quad (123)$$

Из последнего уравнения получим безразмерный ток в виде

$$G = \left(\frac{\partial c_{Ox}(X, T)}{\partial X}\right)_{X=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi T}}. \quad (124)$$

Полученное выражение является аналогом уравнения Коттрелла (45) в безразмерном виде, которое также можно получить, подставив безразмерный ток, характеристическую концентрацию и длину в уравнение (27).

Проведем теперь численное решение уравнения (119) с начальными и граничными условиями (122) явным методом Эйлера в системе Mathcad. На рис. 15 представлен фрагмент рабочего листа в системе Mathcad, где задаются значения параметров вычислений методом Эйлера, а также начальные и граничные условия (122).

Вначале задается максимальное безразмерное время протекания процесса  $T_{max} = 1$ , число интервалов времени для моделирования

$M = 100$  и постоянная  $\lambda = 0,3$ , которая должна быть меньше 0,5. Затем рассчитывается шаг по времени  $\Delta T$  и шаг пространственной сетки  $H$  из формулы (112). Далее выбирается максимальное расстояние от поверхности электрода, на котором будет рассчитываться концентрация согласно соотношению (82), и вычисляется число шагов  $N$  по координате  $X$  с округлением до большего целого числа. При этом рассчитываемые значения концентрации будут представлены в Mathcad в матрице с размерностью  $(N + 1) \times M$ . Последние 2 строчки на рис. 15 задают эту матрицу, а также граничные и начальные условия на сетке, подобной рис. 11.

$$\begin{aligned}
 T_{\max} &:= 1 & M &:= 100 & \lambda &:= 0.3 \\
 \Delta T &:= \frac{T_{\max}}{M} = 0.01 & H &:= \sqrt{\frac{\Delta T}{\lambda}} = 0.183 \\
 X_{\max} &:= 6 & N &:= \text{round}\left(\frac{X_{\max}}{H} + 0.5\right) = 33 \\
 i &:= 0..N & j &:= 0..M \\
 c_{i,0} &:= 1.0 & c_{0,j} &:= 0 & c_{N+1,j} &:= 1.0
 \end{aligned}$$

Рис. 15. Исходные данные для моделирования хроноамперометрии и хронопотенциометрии в Mathcad явным методом Эйлера

Основная часть расчетов – численное решение уравнения диффузии явным методом Эйлера – оформлена в Mathcad в виде функции пользователя под именем Diff (рис. 16). Расчет значений концентрации в рядах сетки (рис. 11) проводится последовательно от  $j = 1$  до  $M$ . В каждом ряду сетки проводится расчет концентраций по формуле (111), где  $i$  «пробегаёт» все узлы по координате  $X$  от 1 до  $N$ . Фрагмент матрицы рассчитанных концентраций приведен на рис. 16. В строках матрицы  $c$  содержатся концентрации на разных расстояниях от поверхности, а в столбцах – в разные моменты времени. По содержимому матрицы  $c$  видно, что со временем (по строкам) концентрации вблизи поверхности уменьшаются в результате протекания реакции, а с увеличением расстояния (по столбцам) концентрации увеличиваются.

Рассчитанные профили концентраций в моменты времени  $T_{\max}$  и 20% от  $T_{\max}$  представлены на рис. 17.

$$\text{Diff} := \begin{cases} \text{for } j \in 1..M \\ \text{for } i \in 1..N \\ c_{i,j} \leftarrow c_{i,j-1} + \lambda \cdot (c_{i+1,j-1} - 2 \cdot c_{i,j-1} + c_{i-1,j-1}) \end{cases}$$

c := Diff

	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	0.7	0.58	0.505	0.453	0.415	0.385	0.361
2	1	1	0.91	0.838	0.779	0.73	0.689	0.654
3	1	1	1	0.973	0.941	0.907	0.876	0.846
4	1	1	1	1	0.992	0.979	0.963	0.946
5	1	1	1	1	1	0.998	0.993	0.986
6	1	1	1	1	1	1	0.999	0.998
7	1	1	1	1	1	1	1	...

Рис. 16. Расчет концентраций в Mathcad явным методом Эйлера

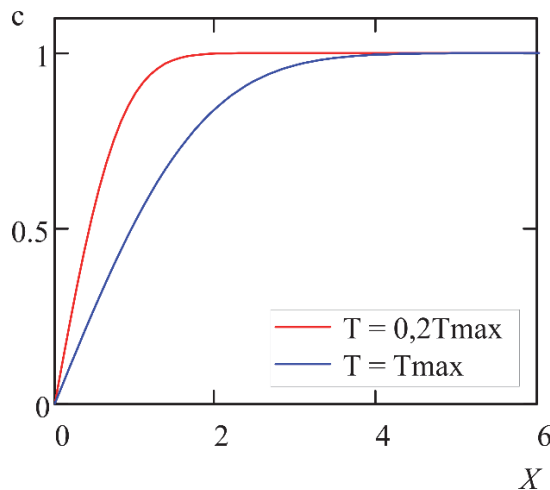


Рис. 17. Профили концентраций в моменты времени  $T_{\max}$  и 20% от  $T_{\max}$ , рассчитанные в Mathcad в условиях предельного диффузионного тока

Для расчета тока использованы двухточечное (103) и трехточечное (104) приближения. Для сравнения приведен также расчет тока по формуле (124) точного аналитического решения задачи. На рис. 18 значения тока, рассчитанные в Mathcad по двухточечному приближению, представлены в виде вектора  $G_1$ , по трехточечному – в виде вектора  $G_2$ . Для расчета точного аналитического выражения использована функция  $GC(x)$ . Значения тока рассчитаны в моменты времени под номерами от  $j = 1$  до  $M$ , поскольку в начальный момент времени  $T = 0$  считаем, что реакция еще не идет и никакого тока нет. Как можно видеть из графиков, формула трехточечного приближения (104) дает более точные значения тока, чем формула двухточечного приближения.

$$j := 1..M$$

$$T_{j-1} := j \cdot \Delta T \quad G1_{j-1} := \frac{c_{1,j} - c_{0,j}}{H} \quad G2_{j-1} := \frac{4c_{1,j} - c_{2,j} - 3c_{0,j}}{2H} \quad GC(x) := \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot x}}$$

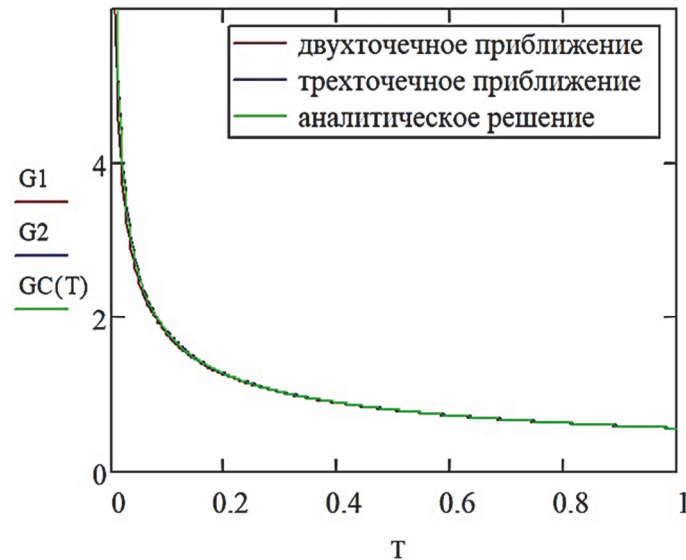


Рис. 18. Безразмерный ток, рассчитанный по разным приближениям в Mathcad

Относительные погрешности (в процентах) численного расчета тока по двум использованным приближениям приведены на рис. 19. Видно, что в начальные моменты времени оба метода дают значительно заниженные значения тока. Погрешность двухточечного приближения достигает  $\sim 30\%$ , а трехточечного  $\sim 10\%$ . Далее по времени погрешность постепенно уменьшается до значений меньше  $1\%$ . Следует отметить, что двухточечное приближение на всем протяжении времени дает заниженные значения тока, а трехточечное приближение после некоторого момента времени дает завышенные значения тока. Но во все моменты времени трехточечное приближение дает меньшую ошибку в расчетах, чем двухточечное приближение.

На рис. 20 представлены графики относительной погрешности тока при разной плотности сетки.

Точность расчета тока должна зависеть от шага  $H$  (или  $N$ ). Уменьшение  $H$  (увеличение  $N$ ) должно приводить к повышению точности расчета тока. Как видно из рис. 20, увеличение  $N$  в среднем по времени  $T$  снижает ошибку, но максимальная ошибка на первом временном шаге остается такой же ( $\sim 10\%$ ). Относительная погрешность зависит от номера шага по времени.

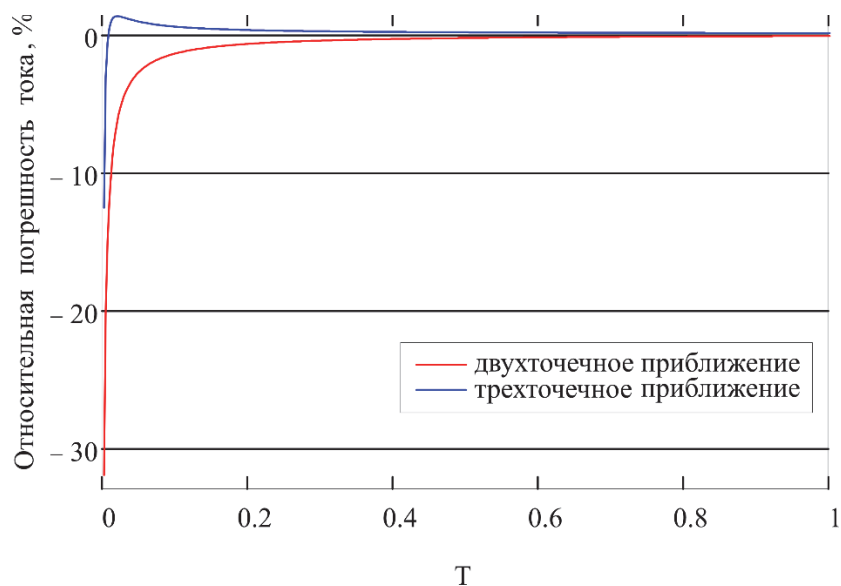


Рис. 19. Относительная погрешность тока, рассчитанного в Mathcad по разным приближениям

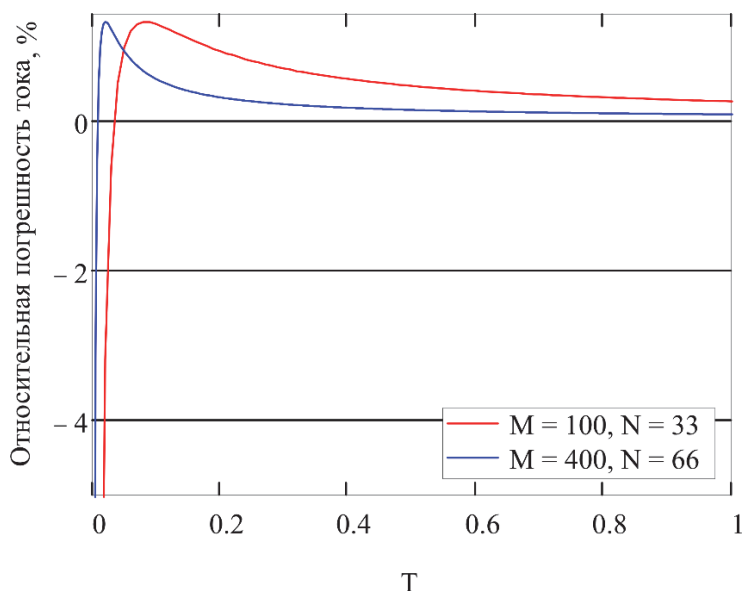


Рис. 20. Относительная погрешность тока, рассчитанного в Mathcad по трехточечному приближению при разной плотности сетки

Для перехода от безразмерных к размерным значениям концентрации, времени, длины и тока используем выражения (23), (24), (25) и (27) соответственно. Для этого нужно задать значения характеристических концентрации, времени и длины. На рис. 21 приведен пересчет значений переменных и профиля от безразмерных единиц в размерные. Для этого вначале задавались значения следующих параметров:

- число электронов  $z = 2$ ;
- постоянная Фарадея  $F = 96\,500$  Кл/моль;

- коэффициент диффузии окисленной формы  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
- начальная (объемная) концентрация окисленной формы в растворе  $C_{\text{Ox}}^0 = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{см}^3$ ;
- длительность эксперимента  $\tau = 10 \text{ с}$ .

$$z := 2 \quad F := 96500 \quad D := 2 \cdot 10^{-5} \quad C_0 := 0.01 \cdot 10^{-3} \quad \tau := 10$$

$$\delta := \sqrt{D \cdot \tau}$$

$$x := X \cdot \delta \quad t := T \cdot \tau \quad C := c \cdot C_0$$

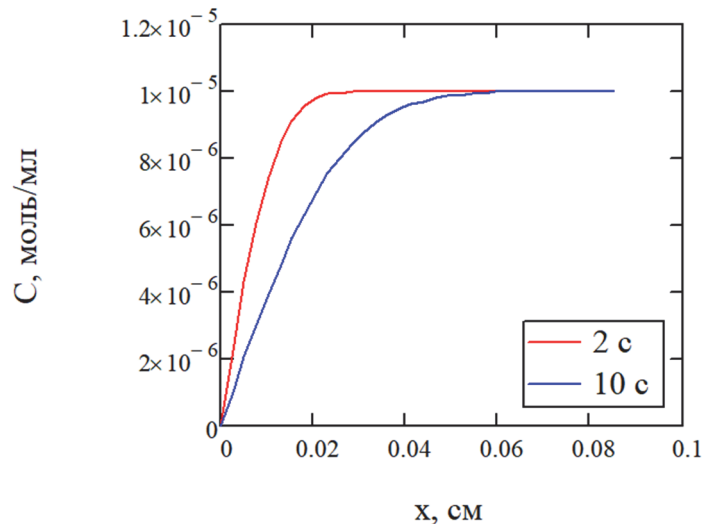


Рис. 21. Пересчет в Mathcad безразмерных переменных и профиля концентраций в переменные с размерностью

Далее вычислялось характеристическое время процесса по формуле (80) и проводился пересчет безразмерных переменных в размерные: концентрации – по формуле (23), времени – по формуле (24) и расстояния от поверхности – по формуле (25). Профили концентрации через 2 и 10 с после включения тока (рис. 21) показывают, что через 2 с диффузионные возмущения концентрации окисленной формы в растворе за счет протекания реакции распространяются примерно на 0,04 см от поверхности электрода, а к моменту времени 10 с – на расстояние примерно 0,08 см от поверхности электрода.

Пересчет безразмерного тока в плотность тока с размерностью проведен в Mathcad (рис. 22) по формуле (27). В данном случае плотность тока выражается в  $[\text{А}/\text{см}^2]$ , поскольку коэффициент диффузии задавался в  $[\text{см}^2/\text{с}]$  и соответственно концентрация в  $[\text{моль}/\text{см}^3]$ .

Временные профили плотности тока на рис. 22 полностью повторяют профили безразмерного тока на рис. 18 для разных приближений. Из рис. 21 можно конкретно определить, что за 10 с предельный диффузионный ток в заданных условиях уменьшится примерно с 10 до 2  $\text{мА}/\text{см}^2$ .

$$i_1 := z \cdot F \cdot D \cdot G_1 \cdot \frac{C_0}{\delta} \quad i_2 := z \cdot F \cdot D \cdot G_2 \cdot \frac{C_0}{\delta} \quad i_c := z \cdot F \cdot D \cdot G_C(T) \cdot \frac{C_0}{\delta}$$

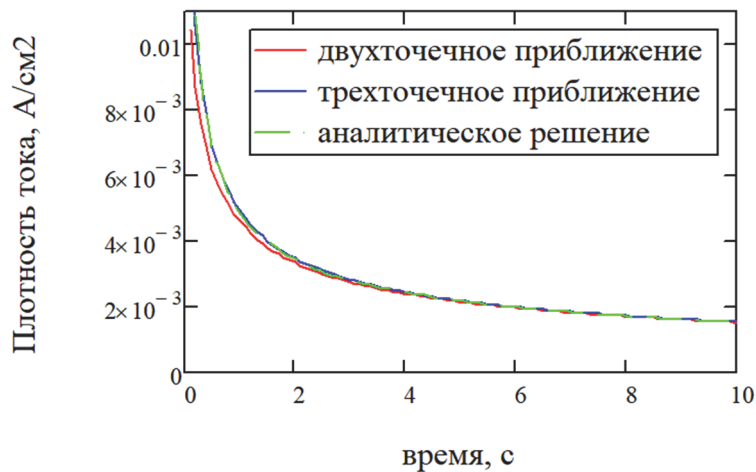


Рис. 22. Пересчет в Mathcad безразмерного тока в плотность тока

### Контрольные вопросы и задания

1. При каких условиях в хроноамперометрии реализуется режим предельного диффузионного тока?
2. Как записывается уравнение диффузии для окисленной формы в безразмерном виде?
3. Что принимается за характеристическую длину и время при переходе к безразмерным переменным и как определяется  $T_{\max}$ ?
4. Какие начальные и граничные условия для решения уравнения диффузии задаются в случае протекания процесса на предельном диффузионном токе?
5. Как выглядит аналитическое решение уравнения диффузии в условиях предельного тока?
6. Как из решения для концентрации получается формула для безразмерного тока  $G$  и в чем его связь с уравнением Коттрелла?
7. Как в явном методе Эйлера реализуется шаг по времени и пространству?
8. Чем отличаются двухточечное и трехточечное приближения для расчета градиента концентрации и тока у поверхности электрода?
9. Почему увеличение числа узлов  $N$  уменьшает среднюю по времени ошибку для тока, но почти не влияет на погрешность на первом временном шаге?
10. Как выполняется пересчет безразмерных переменных (концентрации, времени, координаты, тока) в размерные величины?
11. Какие параметры необходимо задать для расчета размерной плотности тока и как определить, в каких единицах она будет выражаться?

12. Исследуйте, как изменится точность при  $\lambda$ , близком к 0,5, и опишите возможные артефакты в расчете.

13. Модифицируйте постановку задачи для случая, когда поверхностная концентрация окисленной формы уменьшается не мгновенно, а линейно во времени, и проанализируйте, как это отразится на форме тока.

## 2.5. Хронопотенциометрия

Рассмотрим решение уравнения диффузии для процесса (8), протекающего в гальваностатическом режиме. Решение этой задачи в аналитическом виде получено при использовании размерных переменных в подразделе 1.6, в котором отмечалось, что распределение концентраций окисленной и восстановленной форм может быть найдено независимо. Здесь рассмотрим аналитическое решение задачи в безразмерных переменных для концентрации только окисленной формы. Переход к безразмерным переменным и уравнение диффузии в безразмерных переменных будет таким же, как и для случая хроноамперометрии (см. пункт 2.3.1). Отличия состоят только в использовании характеристического времени. В качестве характеристического времени процесса в данном случае естественно использовать переходное время, определяемое уравнением Санда (54).

Начальное и граничные условия в глубине раствора для уравнения диффузии в безразмерном виде (119) будут такими же, как и в методе хроноамперометрии, описанном выше. Граничное условие у поверхности электрода при  $X = 0$  – условие Неймана – подразумевает постоянное значение градиента концентраций. При использовании переходного времени процесса из уравнения Санда в качестве характеристического времени это граничное условие будет выглядеть особенно просто:

$$\left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial X} \right)_{X=0} = G = \frac{i}{zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\delta}}. \quad (125)$$

Подставив в это уравнение характеристическую длину по уравнению (80) и выраженную из уравнения Санда плотность тока, получим

$$\left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial X} \right)_{X=0} = G = \frac{zFC_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}}{2\sqrt{\tau}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{D_{\text{Ox}} \tau}}. \quad (126)$$

Таким образом, начальное и граничные условия для решения уравнения диффузии (119) в хронопотенциометрии при выборе переходного процесса будут выглядеть так:

$$\begin{aligned} T = 0: \quad c_{\text{Ox}}(X, 0) &= 1; \\ X = 0: \quad \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}(X, 0)}{\partial X} \right)_{X=0} &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}; \\ X \rightarrow \infty: \quad c_{\text{Ox}}(X, \infty) &\rightarrow 1. \end{aligned} \quad (127)$$

Аналитическое решение данной задачи имеет вид

$$c_{\text{Ox}}(X, T) = 1 - \sqrt{T} \left( e^{-\frac{X^2}{4T}} - \frac{\sqrt{\pi}X}{2\sqrt{T}} \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{T}}\right) \right). \quad (128)$$

Концентрация у поверхности будет задаваться следующим простым выражением:

$$c_{\text{Ox}}(0, T) = 1 - \sqrt{T}. \quad (129)$$

Проведем численное решение уравнения (119) с начальными и граничными условиями (127) явным методом Эйлера. В процессе расчетов формулу (111) будем использовать так же, как и в методе хроноамперометрии для расчета внутренних точек расчетной сетки (рис. 11). Однако поскольку нам дано условие Неймана, то после расчета внутренних точек во временном ряду необходимо рассчитать значение концентрации в самой первой пространственной точке при  $X = 0$ . Для этого можно использовать либо двухточечное приближение для безразмерного тока (103) в виде

$$c_0 = c_1 - GH, \quad (130)$$

либо трехточечное (104) в виде

$$c_0 = \frac{4c_1 - c_2 - 2GH}{3}. \quad (131)$$

Параметры вычислений в Mathcad задаются так же, как и при моделировании хроноамперометрии (рис. 15). А вот функция Diff для расчета концентраций немного изменяется (рис. 23). Более того будут рассчитаны две матрицы концентраций  $c_2$  и  $c_3$  с помощью двух функций Diff2 и Diff3 для расчета концентрации при  $X = 0$  с использованием двухточечного и трехточечного приближений соответственно. В этих функциях в цикле по индексу  $j$  (номер шага времени) после расчета концентраций во внутренних узлах пространственной сетки по формуле (111)

определяется концентрация у поверхности (при  $X=0$ ) по формуле (130) в функции Diff2 (двухточечное приближение) и по формуле (131) в функции Diff3 (трехточечное приближение). Функции определены с локальными параметрами концентрации  $c$  и тока  $G$  для того, чтобы их можно было использовать в дальнейшем для расчетов. На рис. 23 представлены задаваемые начальное и граничное условия (при  $i = N + 1$ ), а также значение безразмерного тока  $G$  согласно формуле (127).

$$c_{i,0} := 1.0 \quad c_{N+1,j} := 1.0 \quad G := \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\text{Diff2}(c,G) := \left| \begin{array}{l} c2 \leftarrow c \\ \text{for } j \in 1..M \\ \quad \text{for } i \in 1..N \\ \quad \quad c2_{i,j} \leftarrow c2_{i,j-1} + \lambda \cdot (c2_{i+1,j-1} - 2 \cdot c2_{i,j-1} + c2_{i-1,j-1}) \\ \quad \quad c2_{0,j} \leftarrow c2_{1,j} - G \cdot H \\ \quad c2 \end{array} \right.$$

$$\text{Diff3}(c,G) := \left| \begin{array}{l} c3 \leftarrow c \\ \text{for } j \in 1..M \\ \quad \text{for } i \in 1..N \\ \quad \quad c3_{i,j} \leftarrow c3_{i,j-1} + \lambda \cdot (c3_{i+1,j-1} - 2 \cdot c3_{i,j-1} + c3_{i-1,j-1}) \\ \quad \quad c3_{0,j} \leftarrow \frac{4 c3_{1,j} - c3_{2,j} - 2G \cdot H}{3} \\ \quad c3 \end{array} \right.$$

Рис. 23. Функции для расчета концентраций в методе хронопотенциометрии

После вызова функций Diff2 и Diff3 (рис. 24) матрицы  $c2$  и  $c3$  содержат рассчитанные на сетке концентрации с использованием двухточечного и трехточечного приближений соответственно.

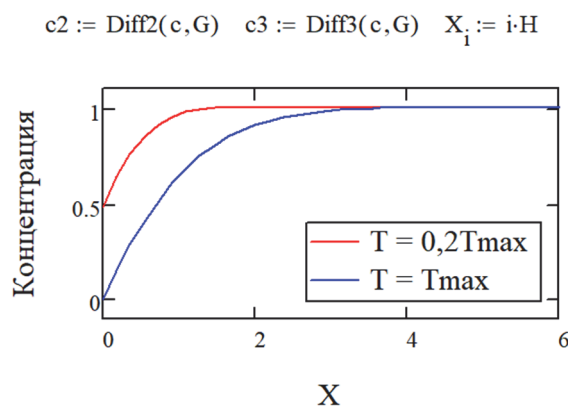


Рис. 24. Профили концентраций в момент переходного времени  $T_{\max}$  и 20% от  $T_{\max}$ , рассчитанные в Mathcad в условиях постоянного тока

На графике, изображенном на рис. 24, приведены профили концентраций, рассчитанные с использованием трехточечного приближения к моменту переходного времени ( $T = T_{\max}$ ) и к моменту времени, составляющему 20% переходного времени. Видно, что профиль концентраций по форме похож для условий предельного диффузионного тока, когда концентрация у поверхности равна 0 (рис. 17).

На рис. 25 представлены графики изменения концентрации у поверхности электрода со временем, рассчитанные с использованием двухточечного и трехточечного приближений для тока, а также точное аналитическое решение (129). Здесь векторы  $c02$  и  $c03$  содержат концентрации у поверхности, рассчитанные по соответствующим приближениям, а вектор  $T$  – значения безразмерного времени в узлах сетки (рис. 11) при  $i = 0$  и  $j$ , изменяющемся от 1 до  $M$ . Функция  $GS(x)$  позволяет вычислить теоретические концентрации у поверхности согласно уравнению (129). Из рис. 25 видно, что двухточечное приближение в данном случае дает сильно заниженные значения концентраций на всем временном диапазоне и совершенно не подходит для расчетов.

$$j := 1..M$$

$$T_{j-1} := j \cdot \Delta T \quad c02_{j-1} := c2_{0,j} \quad c03_{j-1} := c3_{0,j} \quad GS(x) := 1 - \sqrt{x}$$

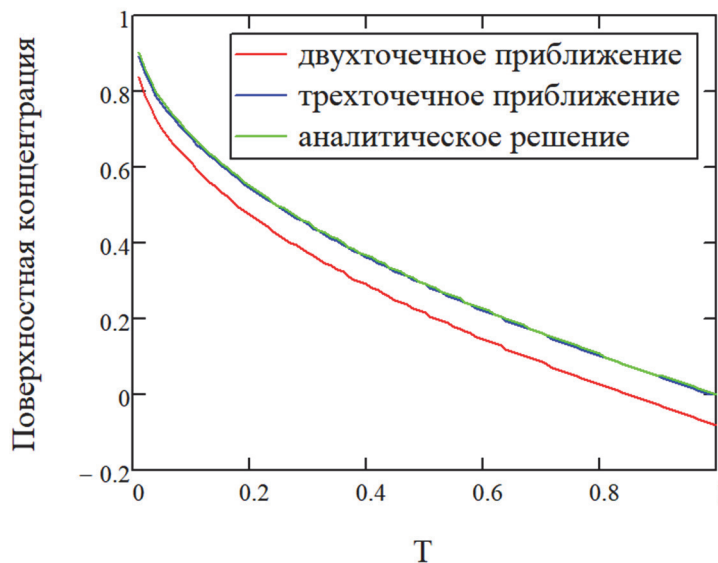


Рис. 25. Зависимости концентрации у поверхности от времени, рассчитанные в Mathcad с использованием разных приближений для условий постоянного тока

Относительные погрешности, приведенные на рис. 26, постепенно увеличиваются, особенно это видно в конце, когда время приближается к переходному. Для двухточечного приближения погрешности достигают

более 50% начиная со времени  $\sim 75\%$  от переходного. А после  $\sim 85\%$  переходного времени погрешность становится более 100%. Для трехточечного приближения почти во всем временном диапазоне погрешность составляет  $\sim 1\%$  и только вблизи переходного времени начинает резко увеличиваться, достигая примерно 50% на последнем временном шаге.

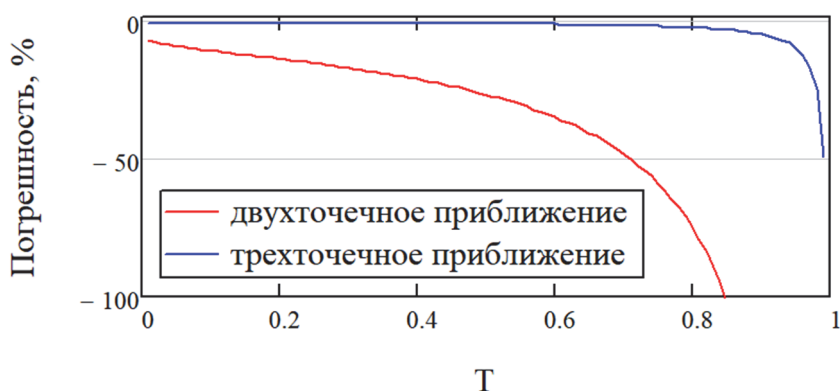


Рис. 26. Относительные погрешности расчета концентраций у поверхности с использованием двухточечного и трехточечного приближений

Увеличив число временных интервалов в 4 раза и соответственно число пространственных интервалов в 2 раза, можно сместить по времени вправо границу, с которой погрешность расчетов будет резко увеличиваться, а также уменьшить среднюю погрешность на основном интервале времени (рис. 27).

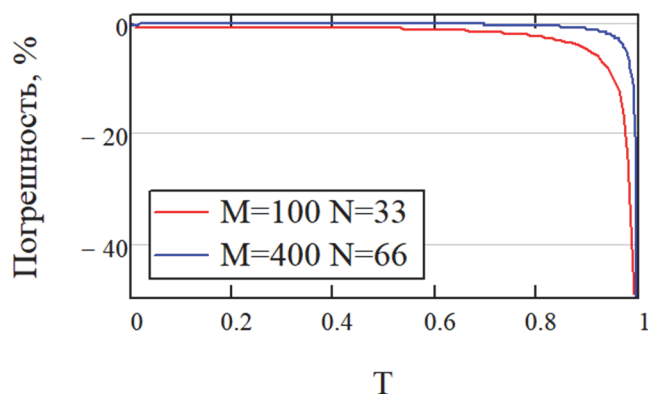


Рис. 27. Относительные погрешности расчета концентраций у поверхности с использованием трехточечного приближения при разной плотности сетки

Чтобы рассчитать хронопотенциограмму обратимого процесса (8) с использованием безразмерных переменных, необходимо найти концентрации окисленной и восстановленной форм у поверхности и подставить их в уравнение Нернста, записанное в безразмерном виде (36).

Тогда уравнение диффузии для восстановленной формы в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial T} = \frac{\partial^2 c_{\text{Red}}}{\partial X^2}, \quad (132)$$

где характеристическая длина будет немного другой, чем при решении уравнения (119) для окисленной формы:

$$\delta = \sqrt{D_{\text{Red}} \tau}. \quad (133)$$

Характеристические концентрацию и время оставим такие же, как при решении уравнения диффузии для окисленной формы, т. е.  $C_{\text{Ox}}^0$  и переходное время, определяемые уравнением Санда для окисленной формы (54). Граничное условие Неймана при  $X = 0$  будет иметь следующий вид:

$$\left( \frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial X} \right)_{X=0} = G = \frac{-i}{zFD_{\text{Red}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\delta}}. \quad (134)$$

Подставив в это уравнение характеристическую длину по уравнению (133) и выраженную из уравнения Санда плотность тока, получим

$$\left( \frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial X} \right)_{X=0} = G = \frac{-\frac{zFC_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}}{2\sqrt{\tau}}}{zFD_{\text{Red}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{D_{\text{Red}} \tau}}} = -\frac{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}}{2\sqrt{D_{\text{Red}}}} = -\frac{\gamma\sqrt{\pi}}{2}, \quad (135)$$

где  $\gamma$  – коэффициент, который был введен ранее (выражение (69)).

Примем для определенности и упрощения выводов, что исходная (объемная) концентрация восстановленной формы равна нулю. Тогда начальное и граничные условия для решения уравнения (132) запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned} T = 0: \quad c_{\text{Red}}(X, 0) &= 0; \\ X = 0: \quad \left( \frac{\partial c_{\text{Red}}(X, 0)}{\partial X} \right)_{X=0} &= -\frac{\gamma\sqrt{\pi}}{2}; \\ X \rightarrow \infty: \quad c_{\text{Red}}(X, \infty) &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (136)$$

Аналитическое решение уравнения диффузии (132) при этих условиях запишется так:

$$c_{\text{Red}}(X, T) = \gamma\sqrt{T} \left( e^{-\frac{X^2}{4T}} - \frac{\sqrt{\pi}X}{2\sqrt{T}} \operatorname{erfc} \left( \frac{X}{2\sqrt{T}} \right) \right). \quad (137)$$

Концентрация у поверхности будет даваться следующим выражением:

$$c_{\text{Red}}(0, T) = \gamma\sqrt{T}. \quad (138)$$

Уравнение хронопотенциограммы обратимого процесса (8) в безразмерном виде получим, подставив в уравнение Нернста (36) выражения для концентрации у поверхности окисленной и восстановленной форм (129) и (138) соответственно. После подстановки и выражения безразмерного потенциала получим

$$p = \ln \frac{1 - \sqrt{T}}{\gamma\sqrt{T}}. \quad (139)$$

Рассчитаем теперь хронопотенциограмму численно. При расчете концентраций восстановленной формы будем использовать только трехточечное приближение. Параметры вычислений и сетка будут такими же, как и раньше (рис. 15). Функция для расчета концентраций на основе трехточечного приближения будет использована такая же, как и при расчете концентраций окисленной формы (рис. 23).

На рис. 28 представлена процедура расчета концентрации восстановленной формы вместе с заданием начального и граничных условий (137), коэффициента  $\gamma$  и отображением рассчитанных профилей концентраций при  $T$ , равном  $T_{\text{max}}$  и  $0,2T_{\text{max}}$ . Коэффициент  $\gamma$ , представляющий собой отношение коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм (136), выбран равным 0,9. Рассчитанные концентрации восстановленной формы сохранены в массиве, обозначенном  $c2$ . Из профиля концентраций видно, что концентрация восстановленной формы максимальная у поверхности и убывает до нуля с увеличением расстояния от поверхности.

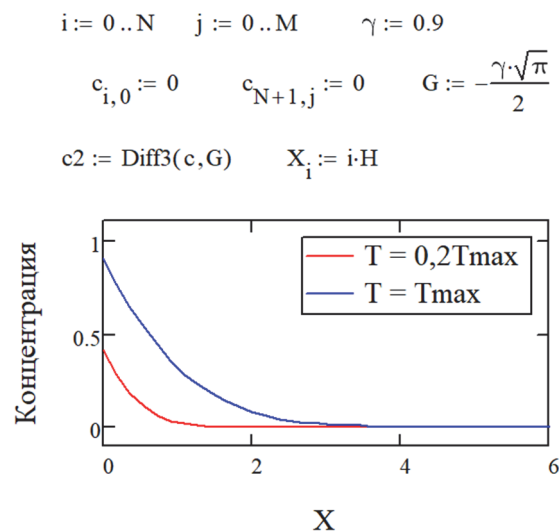


Рис. 28. Профили концентраций восстановленной формы в разные моменты времени, рассчитанные в Mathcad в условиях постоянного тока

Со временем концентрация восстановленной формы у поверхности увеличивается (рис. 29), как и должно быть в случае протекания реакции (8) слева направо. Видно, что рассчитанные на основе трехточечного приближения значения концентраций практически совпадают с точными значениями, рассчитанными по уравнению (138).

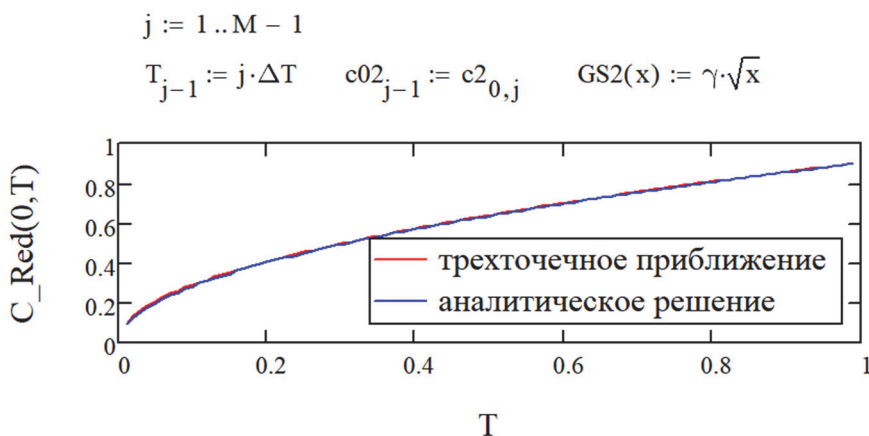


Рис. 29. Зависимости концентрации восстановленной формы у поверхности от времени, рассчитанные в Mathcad в условиях постоянного тока

Хронопотенциограммы обратимого процесса (8) в безразмерном виде, рассчитанные численно и по точному аналитическому выражению (139), представлены на рис. 30. Видно, что численный расчет очень близок к точному. Заметные отличия наблюдаются только к концу временного диапазона (вблизи переходного времени). Для численного расчета безразмерного потенциала использовано уравнение Нернста в безразмерном виде (36).

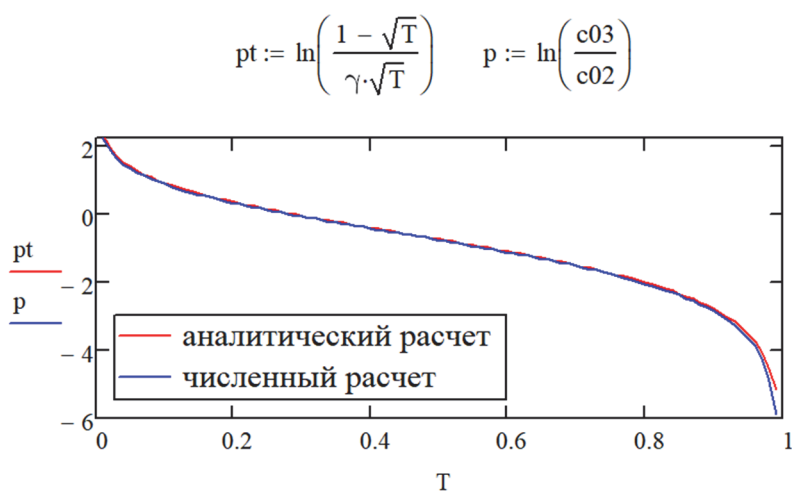


Рис. 30. Хронопотенциограммы обратимого процесса (8) в безразмерных переменных

Однако если посмотреть на относительные погрешности численного расчета (рис. 31), можно видеть, что они довольно велики и на большей части хронопотенциограммы составляют величины в несколько процентов, а в начале, конце и середине хронопотенциограммы в окрестности  $T = 0,25T_{\max}$  наблюдаются повышенные значения погрешностей.

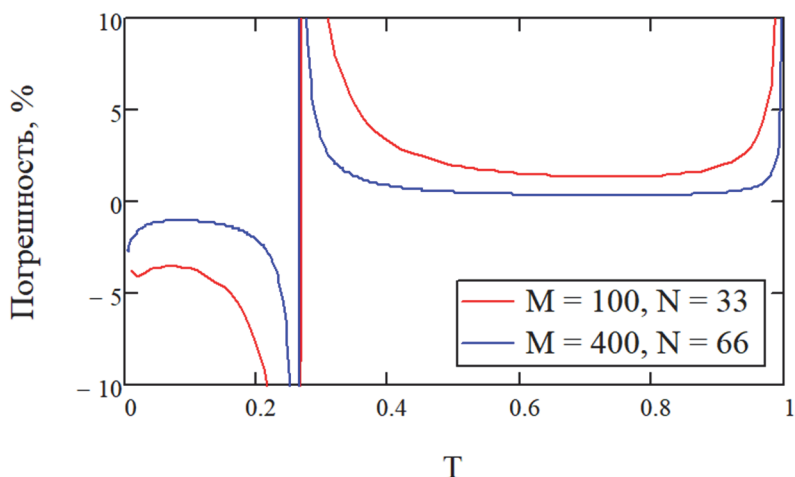


Рис. 31. Относительные погрешности расчета хронопотенциограммы обратимого процесса при разной густоте сетки

Всплески погрешностей в начале и конце хронопотенциограммы обусловлены стремлением концентрации окисленной формы (в конце хронопотенциограммы) и восстановленной формы (в начале хронопотенциограммы) к нулю, в связи с чем относительная погрешность их расчета стремится к бесконечности. Всплеск погрешностей вблизи  $T = 0,25T_{\max}$  обусловлен тем, что для обратимого процесса потенциал стремится к стандартному равновесному потенциалу системы именно при времени, составляющем четверть переходного времени. Безразмерный потенциал при этом стремится к нулю, что приводит к стремлению относительной погрешности к бесконечности.

Значительно снизить погрешности и сузить интервалы всплеска погрешностей можно, уменьшив шаг пространственной сетки  $H$ , для чего нужно увеличить  $N$  (рис. 31). Увеличение  $N$  в явном методе Эйлера требует увеличения  $M$ . Причем  $M$  прямо пропорционально квадрату  $N$  (118). Для достижения приемлемой погрешности расчета хронопотенциограмм на основной части временного интервала менее 1% необходимо увеличить  $N$  до 100 (примерно в 3 раза), для чего придется увеличить  $M$  в 9 раз, т. е. почти до 1000. А это уже потребует значительного увеличения вычислительных ресурсов, что ощутимо будет замедлять вычисления на современных персональных компьютерах. Поэтому актуальным является использование других численных методов расчета, в частности неявных,

для которых нет ограничения по величине  $\lambda$ , а числа временных рядов  $M$  и шагов пространственной сетки  $N$  не связаны формулой (118).

Для построения хронопотенциограммы в координатах с размерными переменными потенциала и времени нужно задать характеристические концентрацию и время. На рис. 32 представлены хронопотенциограммы в координатах потенциал (В) – время (с).

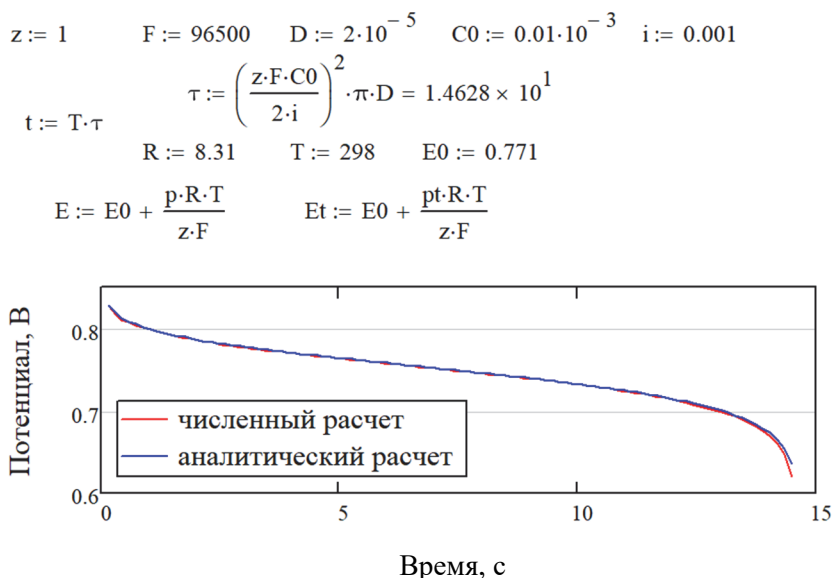


Рис. 32. Хронопотенциограммы обратимого процесса (8) в координатах потенциал (В) – время (с)

Для перехода от безразмерного времени к размерному выразим характеристическое время процесса как переходное время из уравнения Санда, для чего зададим значение тока  $0,001 \text{ А/см}^2$ , исходную концентрацию окисленной формы  $0,01 \text{ моль/л}$  или  $0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$  и коэффициент диффузии  $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для перехода от безразмерного потенциала к размерному из выражения (28) зададим стандартный потенциал редокс-системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , равный  $0,771 \text{ В}$ . Остальные обозначения физико-химических констант и абсолютной температуры – общепринятые. Хронопотенциограмма на рис. 32 полностью совпадает по форме с хронопотенциограммой в безразмерных переменных (рис. 30), только позволяет оценить переходное время процесса в реальных единицах времени (с).

Рассмотрим далее расчет хронопотенциограммы полностью необратимого процесса в безразмерных координатах. Здесь решения уравнений диффузии заново не потребуются. Нужно только концентрации у поверхности, полученные в расчетах ранее, подставить в уравнение, связывающее ток и потенциал для необратимого процесса. В подразделе 1.6 приведено выражение для хронопотенциограммы необратимого процесса в размерных переменных (60). Для полностью необратимого катодного

процесса (8) плотность тока определяется первым слагаемым уравнения Батлера – Фольмера и выражается уравнением (59), которое в безразмерных координатах может быть выражено следующим образом:

$$G = K^\circ c_{\text{Ox}}^s \cdot e^{-\alpha p}. \quad (140)$$

где  $K^\circ$  – безразмерная стандартная константа скорости, которая дается выражениями, аналогичными (29) и (30):

$$K^\circ = k^\circ \frac{\delta}{D_{\text{Ox}}} = k^\circ \sqrt{\frac{\tau}{D_{\text{Ox}}}}. \quad (141)$$

Уравнение хронопотенциограммы необратимого процесса в безразмерных переменных можно получить, выразив из уравнения (140) безразмерный потенциал и подставив в него величину безразмерного тока (126) и выражение для концентрации окисленной формы у поверхности (129), полученное в результате аналитического решения уравнения диффузии. После подстановки и преобразований получим

$$p = \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{2K^\circ c_{\text{Ox}}^s}{\sqrt{\pi}} \right) = \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{2K^\circ (1 - \sqrt{T})}{\sqrt{\pi}} \right). \quad (142)$$

Рассчитанные хронопотенциограммы необратимого процесса представлены на рис. 33. Для их численного расчета взяты значения концентраций у поверхности, рассчитанные из трехточечного приближения тока. Безразмерная константа скорости принята равной 0,1, что соответствует медленной реакции, скорость которой много меньше в среднем скорости диффузии.

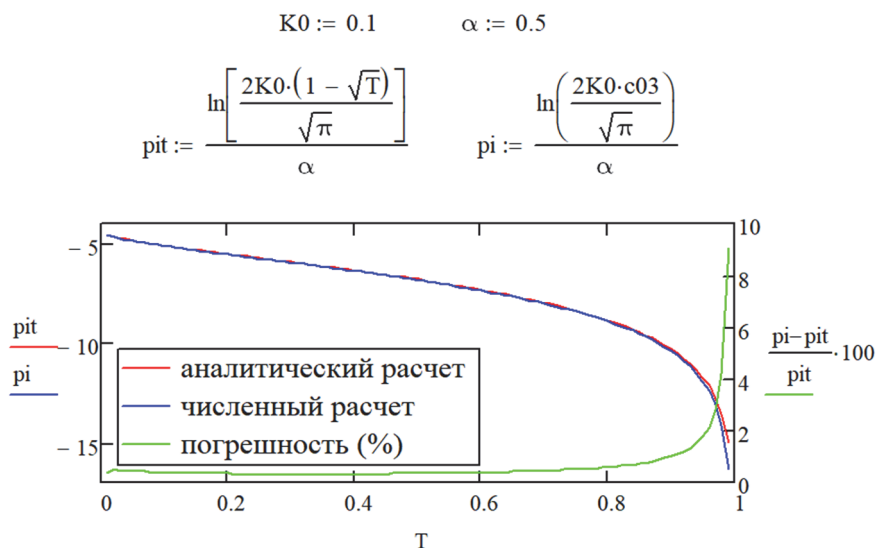


Рис. 33. Хронопотенциограммы необратимого процесса (8) в безразмерных переменных и погрешность численного расчета

Как видно из рис. 33, теоретическая и рассчитанная численным методом хронопотенциограммы почти совпадают. Погрешность на большей части хронопотенциограммы меньше 1%. Только вблизи переходного времени погрешность возрастает до 10% в связи с уменьшением концентрации до нуля.

В конце данного пункта рассчитаем хронопотенциограмму квазиобратимого процесса, для которого потенциал необходимо выразить из уравнения Батлера – Фольмера в безразмерном виде (37). Подставив в это уравнение безразмерный ток для окисленной формы (126), получим следующее уравнение, связывающее потенциал и время:

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} = K^{\circ} \left( c_{\text{Ox}}^s e^{-\alpha p} - c_{\text{Red}}^s e^{(1-\alpha)p} \right). \quad (143)$$

Концентрацию окисленной и восстановленной форм у поверхности можно подставлять непосредственно в виде векторов  $c_{\text{O3}}$  и  $c_{\text{O2}}$  (рис. 30), полученных в результате численного решения в Mathcad уравнений диффузии или путем расчета концентраций по уравнениям (129) и (138) аналитического решения уравнений диффузии.

К сожалению, выразить из уравнения (143) безразмерный потенциал  $p$  в аналитическом виде невозможно. Необходимо численное решение. Уравнение (143) относительно неизвестной  $p$  является нелинейным уравнением. Для решения нелинейных уравнений в Mathcad обычно используют блок Given ... Find. Оформим численное решение уравнения (143) в Mathcad в виде программы-функции BV( $C_{\text{Ox}}$ ,  $C_{\text{Red}}$ ) с аргументами  $C_{\text{Ox}}$  и  $C_{\text{Red}}$  (рис. 34), которые будут меняться для каждого временного шага сетки (см. рис. 11). Фрагмент документа Mathcad с данной программой-функцией под именем BV представлен на рис. 34.

$$\begin{aligned} & K0 := 1 \quad K10 := K0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad p := 0 \\ & \text{Given} \quad + \\ & 1 = K10 \cdot [C_{\text{Ox}} \cdot e^{-\alpha \cdot p} - C_{\text{Red}} \cdot e^{(1-\alpha)p}] \\ & \text{BV}(C_{\text{Ox}}, C_{\text{Red}}) := \text{Find}(p) \\ & \text{pqr}_{j-1} := \text{BV}(c_{\text{O3}}_{j-1}, c_{\text{O2}}_{j-1}) \quad \text{pqrt}_{j-1} := \text{BV}\left(1 - \sqrt{T_{j-1}}, \gamma \sqrt{T_{j-1}}\right) \end{aligned}$$

Рис. 34. Фрагмент документа Mathcad расчета безразмерных потенциалов из уравнения Батлера – Фольмера (143)

Для того чтобы процесс считался квазиобратимым, необходимо задать безразмерную константу скорости близкой к 1. При расчете она была принята равной 1 (рис. 34). Рассчитанные для квазиобратимого процесса значения безразмерных потенциалов сохранены в векторах под именами  $pqr$  и  $pqrt$  (рис. 34), соответствующих численно рассчитанным концентрациям у поверхности и точным концентрациям, рассчитанным по уравнениям (129) и (138).

По рассчитанным значениям потенциалов в системе Mathcad построены хронопотенциограммы квазиобратимого процесса в безразмерных координатах (рис. 35) для двух способов определения концентраций у поверхности: численного и аналитического. На рис. 35 также представлена погрешность численного расчета относительно аналитического. В средней части временного диапазона (0,3–0,7) от  $T_{\max}$  погрешность составляет  $\sim 1\%$ . А когда  $T$  стремится к 0 или 1, происходит резкое возрастание погрешности расчета потенциала. Как уже ранее говорилось, это связано с тем, что при  $T$ , стремящемся к 0, концентрация восстановленной формы стремится к 0, а при  $T$ , стремящемся к 1, стремится к 0 концентрация окисленной формы. Это вызывает резкое возрастание относительной ошибки расчета концентраций. Избавиться от этих ошибок полностью нельзя, но можно сузить интервал всплеска ошибок, увеличивая число шагов пространственной сетки, что, к сожалению, требует квадратичного увеличения числа временных рядов в явном методе Эйлера.

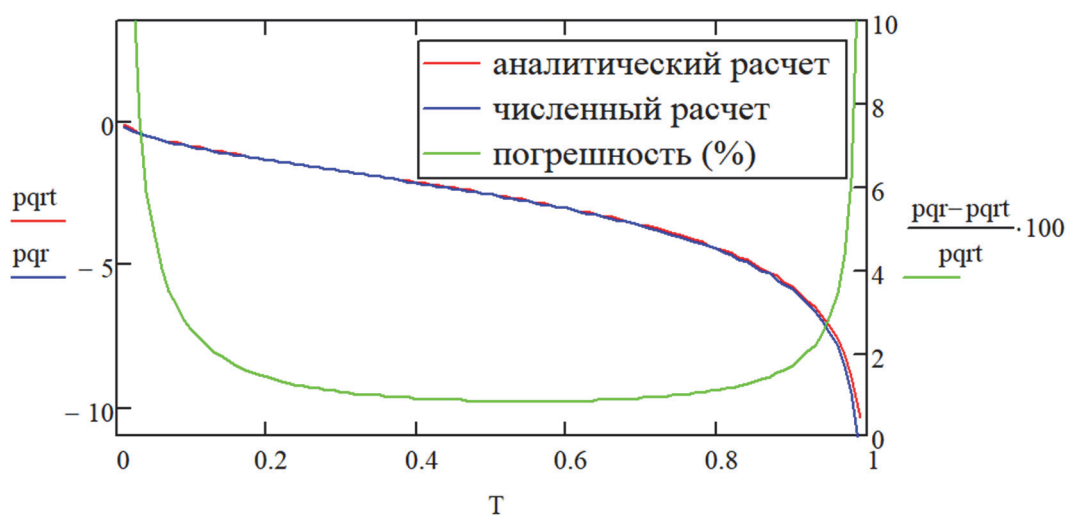


Рис. 35. Хронопотенциограммы квазиобратимого процесса в безразмерных переменных и погрешность численного расчета

В заключение сравним рассчитанные хронопотенциограммы обратимого, необратимого и квазиобратимого процессов (рис. 36).

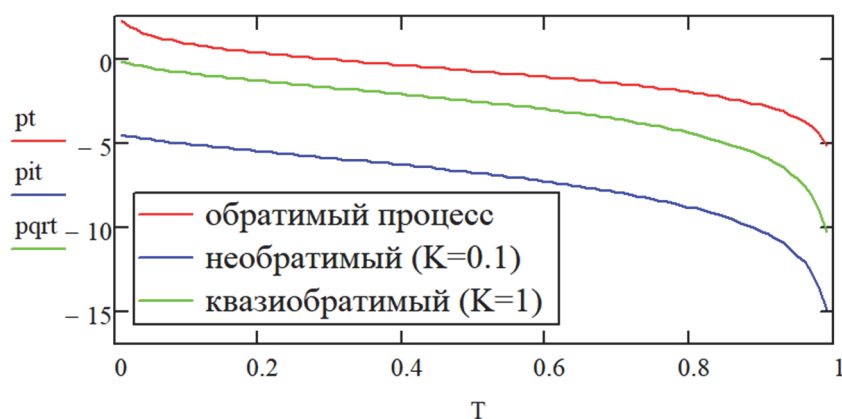


Рис. 36. Сравнение хронопотенциограмм обратимого, необратимого и квазиобратимого процессов

Видно, что при переходе от обратимого процесса к необратимому перенапряжение процесса значительно увеличивается. Хронопотенциограмма смещается в данном случае в катодную сторону более чем на 5 безразмерных единиц потенциала, что соответствует, согласно уравнению (28), примерно 1,3 В. Хронопотенциограмма квазиобратимого процесса лежит между хронопотенциограммами обратимого и необратимого процессов. Различие между квазиобратимым и необратимым процессами определяется величиной безразмерной стандартной константы скорости  $K^\circ$ . Когда она близка к 1, процесс можно считать квазиобратимым, когда она менее 0,1, процесс становится практически необратимым, а когда она увеличивается до 10 и более, процесс становится практически обратимым.

Уравнение (143) является универсальным и может использоваться для расчета хронопотенциограмм любого процесса в зависимости от величины  $K^\circ$ . Но его использование требует численного решения нелинейного уравнения для вычисления потенциала.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается суть метода хронопотенциометрии и чем он отличается от хроноамперометрии?
2. Почему в качестве характеристического времени в хронопотенциометрии выбирают переходное время по уравнению Санда?
3. Какие начальные и граничные условия применяются для решения диффузии в безразмерной форме в условиях постоянного тока?
4. В чем принципиальное отличие граничных условий при  $X = 0$  для хроноамперометрии и хронопотенциометрии?
5. Запишите аналитическое решение безразмерного уравнения диффузии для окисленной формы в условиях хронопотенциометрии.

6. Какое выражение в безразмерных переменных описывает изменение концентрации у поверхности электрода с течением времени при постоянном токе?

7. Как рассчитывается концентрация восстановленной формы у поверхности электрода в обратимом процессе при нулевой начальной концентрации этой формы?

8. Какое уравнение используется для расчета потенциала обратимого процесса?

9. Почему всплески относительных погрешностей расчета возникают в начале, конце и вблизи четверти переходного времени?

10. Как реализуется явный метод Эйлера при наличии граничного условия Неймана в точке  $X = 0$ ?

11. Почему трехточечное приближение для тока дает существенно меньшую погрешность, чем двухточечное, при расчете концентрации у поверхности?

12. Как изменение плотности расчетной сетки влияет на величину и погрешности расчета потенциала?

13. Почему в явном методе Эйлера увеличение  $N$  требует квадратичного роста  $M$ ?

14. Как уравнение Батлера – Фольмера модифицируется для полностью необратимого процесса в безразмерной форме?

15. Запишите уравнение хронопотенциограммы необратимого процесса в безразмерном виде.

16. Как изменяются хронопотенциограммы при переходе от обратимого процесса к необратимому?

17. Почему для квазиобратимого процесса ( $K^\circ \approx 1$ ) безразмерный потенциал нельзя выразить аналитически?

18. Предложите модификацию постановки задачи для учета начальной ненулевой концентрации восстановленной формы и оцените, как это повлияет на хронопотенциограмму.

## 2.6. Линейная вольтамперометрия

Метод линейной вольтамперометрии детально был разобран в подразделе 1.7. Было показано, что для расчета линейной вольтамперограммы или зависимости тока от времени в условиях линейного изменения потенциала процесса (8) необходимо решить систему дифференциальных уравнений диффузии (62) с начальными и граничными условиями (63)–(65).

Эта задача не имеет аналитического решения. Но в численном виде ее, конечно, можно решить. В отличие от хронопотенциометрии в методе линейной вольтамперометрии уравнения диффузии не могут быть решены независимо, поскольку одно из граничных условий представляет собой равенство потоков окисленной и восстановленной формы у поверхности, что предполагает взаимосвязь концентраций этих форм в приповерхностных узлах сетки (рис. 11).

Рассмотрим систему уравнений диффузии (62) в безразмерном виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial T} = \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}}{\partial X^2}, \\ \frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial T} = \frac{\partial^2 c_{\text{Red}}}{\partial X^2}. \end{cases} \quad (144)$$

В качестве характеристической концентрации возьмем концентрацию окисленной формы в объеме раствора. Характеристическую длину придется выбрать разной для окисленной и восстановленной формы, чтобы уравнения диффузии имели вид (144). Получим

$$\delta_{\text{Ox}} = \sqrt{D_{\text{Ox}} \tau} \quad \text{и} \quad \delta_{\text{Red}} = \sqrt{D_{\text{Red}} \tau}. \quad (145)$$

При переходе от безразмерной координаты  $X$  к размерной придется использовать разные значения в зависимости от того, о каком веществе будет идти речь.

Важнейшим параметром в моделировании линейной вольтамперометрии является характеристическое время, которое выбирают следующим образом. Вначале нужно представить линейный закон изменения потенциала электрода (61) в безразмерном виде:

$$p = p_1 - at, \quad (146)$$

где  $a$  – скорость изменения безразмерного потенциала,  $\text{с}^{-1}$ .

Она связана со скоростью развертки потенциала выражением

$$a = \frac{zF}{RT} \nu. \quad (147)$$

Величина, обратная  $a$ , имеет размерность времени и принимается в качестве характеристического времени процесса:

$$\tau = a^{-1}. \quad (148)$$

Это время, за которое потенциал проходит единицу безразмерного потенциала. При таком выборе характеристического времени линейный

закон изменения потенциала в безразмерном виде будет выглядеть особенно просто:

$$p = p_1 - T. \quad (149)$$

Запишем теперь начальное и граничные условия (63)–(65) в безразмерном виде:

– начальное условие:

$$T = 0: \quad c_{\text{Ox}}(X, 0) = 1 \quad \text{и} \quad c_{\text{Red}}(X, 0) = 0, \quad X > 0; \quad (150)$$

– граничные условия:

$$X \rightarrow \infty: \quad x_{\text{Ox}}(\infty, T) = 1 \quad \text{и} \quad c_{\text{Red}}(\infty, T) = 0, \quad T > 0; \quad (151)$$

$$X = 0: \quad \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}(X, T)}{\partial X} \right)_{X=0} = -\frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial c_{\text{Red}}(X, T)}{\partial X} \right)_{X=0}. \quad (152)$$

Граничное условие при  $X = 0$  должно быть дополнено еще одним условием, которое определяется характером процесса. Для обратимого процесса это условие имеет вид уравнения Нернста:

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, T)}{c_{\text{Red}}(0, T)} = e^p. \quad (153)$$

Для квазиобратимого – уравнение Батлера – Фольмера:

$$\left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}(X, T)}{\partial x} \right)_{X=0} = K^\circ (c_{\text{Ox}}(0, T) e^{-\alpha p} - c_{\text{Red}}(0, T) e^{(1-\alpha)p}). \quad (154)$$

Безразмерный ток будем определять выражением

$$G = \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}(X, T)}{\partial x} \right)_{X=0}. \quad (155)$$

Переход от безразмерного тока к плотности тока с определенной размерностью будет проводиться по формуле

$$i = zFD_{\text{Ox}} G \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\delta_{\text{Ox}}}. \quad (156)$$

Поскольку аналитического решения задачи не существует, будем проводить расчет численно. Используем для этого явный метод Эйлера и двухточечное или трехточечное приближение для безразмерного тока. Рассмотрим вначале случай обратимого процесса.

Зададим начальное значение потенциала в безразмерном виде  $p_1$ . Поскольку при  $z = 1$  единица безразмерного потенциала соответствует

примерно 25 мВ, зададим начальное значение потенциала отстоящим от равновесного на 250 мВ или на 10 безразмерных единиц. Развертка потенциала идет в катодную сторону, т. е. он уменьшается. Поэтому начальное значение безразмерного потенциала примем равным 10.

Далее необходимо определить  $T_{\max}$ . Будем моделировать только один скан потенциала вблизи равновесного потенциала процесса. Согласно уравнению (149), единица безразмерного времени равна единице безразмерного потенциала. Просканируем потенциал на 250 мВ катоднее равновесного, т. е.  $T_{\max}$  можно принять равным 20.

После выбора  $T_{\max}$  процедура расчета будет примерно такой же, как и для хронопотенциометрии и хроноамперометрии (рис. 37): задаем число временных шагов  $M$  и параметр  $\lambda$ ; рассчитываем временной шаг  $\Delta T$ , максимальное безразмерное расстояние  $X_{\max}$ , на которое распространяется диффузионное возмущение, по формуле (82) и шаг пространственной сетки  $H$  из соотношения (112); находим число узлов пространственной сетки  $N$  с округлением в большую сторону; задаем начальные и граничные условия типа Дирихле (150) и (151) в первых столбцах и последних строках матриц концентраций окисленной  $c_{\text{Ox}}$  и восстановленной  $c_{\text{Red}}$  форм, определяемых ранжируемыми переменными  $i$  и  $j$ .

$$\begin{aligned}
 p1 &:= 10 & T_{\max} &:= 20 & M &:= 100 & \lambda &:= 0.3 & \gamma &:= 0.9 \\
 \Delta T &:= \frac{T_{\max}}{M} & H &:= \sqrt{\frac{\Delta T}{\lambda}} & X_{\max} &:= 6\sqrt{T_{\max}} = 26.833 \\
 N &:= \text{round}\left(\frac{X_{\max}}{H} + 0.5\right) = 33 \\
 j &:= 0..M & i &:= 0..N \\
 c_{\text{Ox}}_{1,0} &:= 1 & c_{\text{Red}}_{1,0} &:= 0 & c_{\text{Ox}}_{N+1,j} &:= 1 & c_{\text{Red}}_{N+1,j} &:= 0
 \end{aligned}$$

Рис. 37. Фрагмент документа Mathcad задания начальных параметров для моделирования линейной вольтамперограммы

Далее (рис. 38) для расчета концентраций определяется функция под именем Diff\_r2. Концентрации во внутренних узлах сетки (рис. 11) рассчитываются по явной формуле прямого метода Эйлера (111) на каждом временном шаге. Концентрации окисленной и восстановленной форм у поверхности при  $X = 0$  рассчитываются в соответствии с граничными условиями (152) и (153), для чего нужно на каждом временном шаге после вычисления концентраций во внутренних точках решить систему двух уравнений с двумя неизвестными концентрациями

у поверхности. Производные в условии (152) будем представлять в конечно-разностном виде по двухточечной схеме. Получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{c'_{Ox_1} - c'_{Ox_0}}{H} = -\frac{c'_{Red_1} - c'_{Red_0}}{\gamma H}, \\ \frac{c'_{Ox_0}}{c'_{Red_0}} = e^p. \end{cases} \quad (157)$$

Решение системы относительно неизвестных концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности имеет следующий вид:

$$\begin{cases} c'_{Ox_0} = \frac{c'_{Red_1} + \gamma c'_{Ox_1}}{1 + \gamma e^p} e^p, \\ c'_{Red_0} = \frac{c'_{Red_1} + \gamma c'_{Ox_1}}{1 + \gamma e^p}. \end{cases} \quad (158)$$

```

Diff_r2 := | p ← p1
           | for j ∈ 1..M
           |   for i ∈ 1..N
           |     | cOxi,j ← cOxi,j-1 + λ · (cOxi+1,j-1 - 2 · cOxi,j-1 + cOxi-1,j-1)
           |     | cRedi,j ← cRedi,j-1 + λ · (cRedi+1,j-1 - 2 · cRedi,j-1 + cRedi-1,j-1)
           |     | p ← p - ΔT
           |     | ep ← ep
           |     | cRed0,j ←  $\frac{cRed_{1,j} + cOx_{1,j} \cdot \gamma}{ep \cdot \gamma + 1}$ 
           |     | cOx0,j ← cRed0,j · ep
           |     ( cOx )
           |     ( cRed )

```

Рис. 38. Функция для расчета концентраций обратимого процесса в методе линейной вольтамперометрии

В функции на рис. 38 в цикле по индексу  $j$  (номер шага времени) после расчета концентраций (формула 111)) во внутренних узлах пространственной сетки рассчитываются концентрации у поверхности (при  $X = 0$ ) по формулам (158). В программе также используется переменная

безразмерного потенциала  $p$ , которая связана со временем линейным законом (149). На каждом временном шаге она уменьшается на  $\Delta T$  и используется для расчета концентраций у поверхности по уравнению Нернста (153). Использование трехточечного приближения производных в условии (152) не дает увеличения точности вычислений.

На рис. 39 представлены профили концентраций окисленной и восстановленной форм к моменту времени 70% от  $T_{\max}$ . Видно, что у поверхности концентрация окисленной формы уменьшилась почти до 0, а восстановленной увеличилась до  $\sim 0,9$ . Меньшая скорость накопления восстановленной формы у поверхности объясняется выбранным коэффициентом  $\gamma$  (69), равным 0,9 (рис. 37). Коэффициент диффузии восстановленной формы больше, чем окисленной, значит она быстрее диффундирует вглубь раствора, а поэтому скорость ее накопления у поверхности меньше.

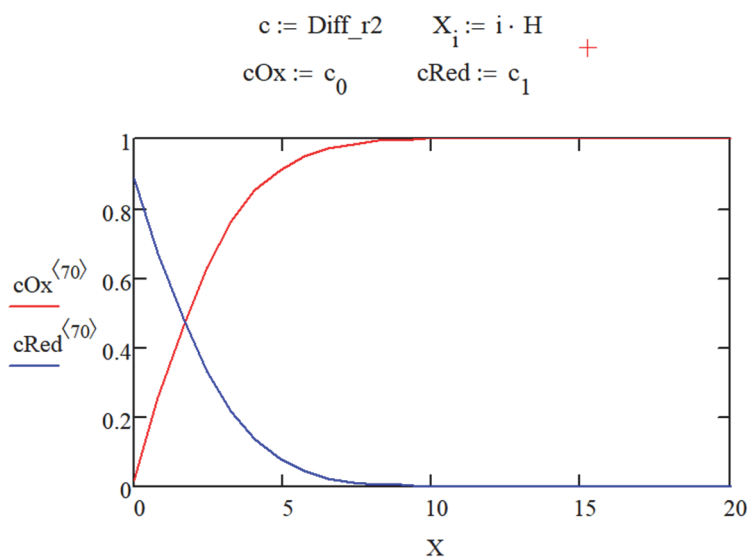


Рис. 39. Профили концентраций окисленной и восстановленной форм в условиях линейной вольтамперометрии

Далее (рис. 40) был рассчитан безразмерный ток как градиент концентрации окисленной формы у поверхности (155) с использованием формул для двухточечного (103) и трехточечного (104) приближений, безразмерный потенциал в виде соответствующих векторов в Mathcad и построены графики поляризационных кривых в безразмерных координатах  $G-p$ . Форма графиков совпадает с типичной формой кривой для обратимого процесса, представленной в литературе (рис. 10). Наиболее точные расчеты [25] показывают, что безразмерный ток в максимуме кривой должен составлять величину 0,4463. Рассчитанный нами ток в максимуме для трехточечного приближения  $G2$  составляет 0,4339. Для двухточечного приближения  $G1$  ток еще меньше (рис. 40).

$$\begin{aligned}
 j &:= 1..M \\
 T_{j-1} &:= j \cdot \Delta T \quad G1_{j-1} := \frac{cOx_{1,j} - cOx_{0,j}}{H} \quad G2_{j-1} := \frac{4 cOx_{1,j} - cOx_{2,j} - 3 cOx_{0,j}}{2H} \\
 p &:= p1 - T
 \end{aligned}$$

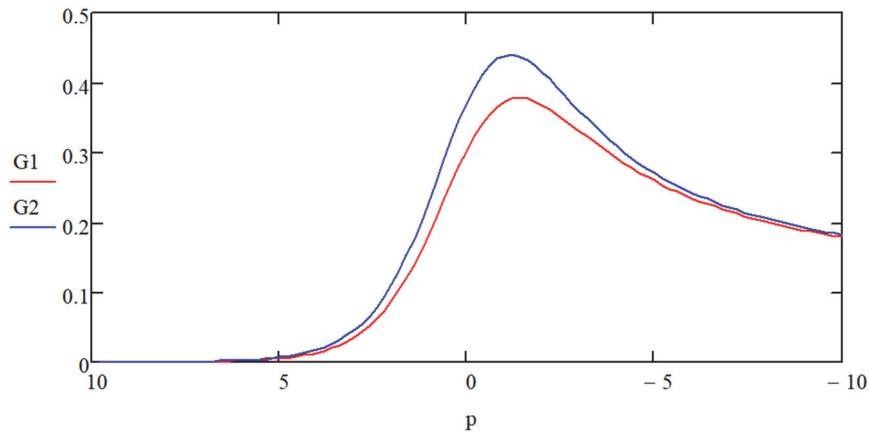


Рис. 40. Рассчитанные вольтамперограммы обратимого процесса в безразмерных координатах

Таким образом использование двухточечного приближения для расчета тока дает неудовлетворительные результаты и при расчете тока следует использовать трехточечное приближение. Аналогичные результаты были получены при моделировании хронопотенциометрии (рис. 25). Интересно, что замена двухточечного приближения трехточечным для производных в граничном условии (152) равенства потоков окисленной и восстановленной форм при расчете концентраций в функции Diff\_r2 (рис. 38) не дает никакого повышения точности расчета вольтамперограмм. Ток в максимуме все равно оказывается равным 0,4339.

Увеличение числа шагов пространственной сетки позволяет повысить точность расчета (рис. 41).

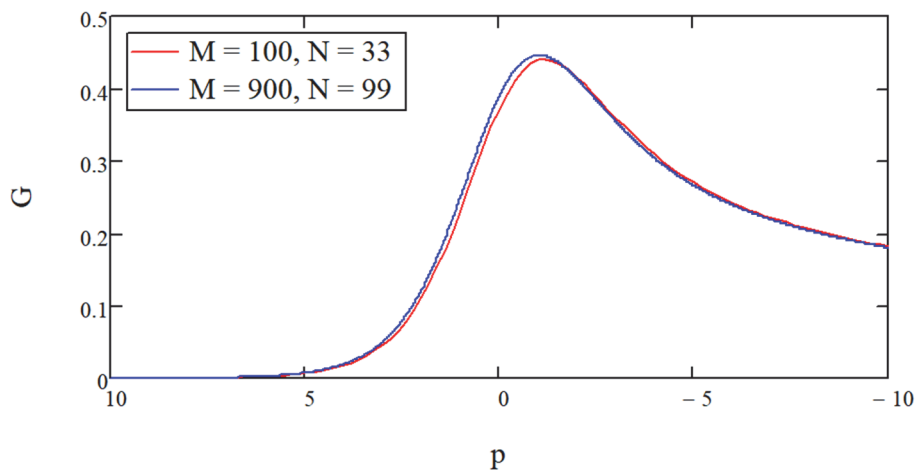


Рис. 41. Рассчитанные вольтамперограммы в безразмерных координатах при разной густоте сетки

При увеличении числа шагов пространственной сетки в 3 раза (с 33 до 99) ток в максимуме поляризационной кривой увеличился до 0,4459, что уже значительно ближе к результатам Николсона и Шейна [25]. Однако это потребовало увеличения числа временных шагов почти до 1000 (рис. 41). В итоге число узлов, в которых требуется рассчитывать концентрации, увеличилось с 3300 до почти 90 000, т. е. в 30 раз.

Рассчитаем теперь вольтамперограмму квазиобратимого процесса. В этом случае граничное условие (153) заменяется на (154). В схеме расчетов в Mathcad это потребует изменить программу-функцию расчета концентраций (рис. 38) и ввести безразмерную константу скорости процесса и коэффициент переноса. Измененная программа функция представлена на рис 42.

$$\begin{aligned}
 & K0 := 1 \quad \alpha := 0.5 \\
 \text{Diff\_qr} := & \left. \begin{array}{l}
 p \leftarrow p1 \\
 \text{for } j \in 1..M \\
 \quad \text{for } i \in 1..N \\
 \quad \quad \left| \begin{array}{l}
 cOx_{i,j} \leftarrow cOx_{i,j-1} + \lambda \cdot (cOx_{i+1,j-1} - 2 \cdot cOx_{i,j-1} + cOx_{i-1,j-1}) \\
 cRed_{i,j} \leftarrow cRed_{i,j-1} + \lambda \cdot (cRed_{i+1,j-1} - 2 \cdot cRed_{i,j-1} + cRed_{i-1,j-1})
 \end{array} \right. \\
 \quad p \leftarrow p - \Delta T \\
 \quad ep \leftarrow e^p \\
 \quad epa \leftarrow e^{-p\alpha} \\
 \quad cRed_{0,j} \leftarrow \frac{H \cdot K0 \cdot epa \cdot (cRed_{1,j} + \gamma \cdot cOx_{1,j}) + cRed_{1,j}}{H \cdot K0 \cdot epa \cdot (ep \cdot \gamma + 1) + 1} \\
 \quad cOx_{0,j} \leftarrow cOx_{1,j} + \frac{cRed_{1,j} - cRed_{0,j}}{\gamma}
 \end{array} \right| \begin{array}{l}
 (cOx) \\
 (cRed)
 \end{array}
 \end{array}
 \right.
 \end{aligned}$$

Рис. 42. Функция для расчета концентраций квазиобратимого процесса в методе линейной вольтамперометрии

Теперь для расчета концентраций у поверхности на каждом временном шаге необходимо решить систему уравнений, аналогичную (157), в которой второе уравнение будет изменено в соответствии с уравнением (154). Производные в граничных условиях, как и ранее, будем заменять двухточечным приближением, поскольку трехточечное не приводит к повышению точности расчетов. Получим следующую систему

уравнений для граничных узловых точек концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$\begin{cases} \frac{c'_{Ox_1} - c'_{Ox_0}}{H} = -\frac{c'_{Red_1} - c'_{Red_0}}{\gamma H}, \\ \frac{c'_{Ox_1} - c'_{Ox_0}}{H} = K^{\circ} (c'_{Ox_0} e^{-\alpha p} - c'_{Red_0} e^{(1-\alpha)p}). \end{cases} \quad (159)$$

Решение этой системы относительно неизвестных концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности имеет следующий вид:

$$\begin{cases} c'_{Ox_0} = c'_{Ox_1} + \frac{1}{\gamma} \left( c'_{Red_1} - \frac{HK^{\circ} e^{-\alpha p} (c'_{Red_1} + \gamma c'_{Ox_1}) + c'_{Red_1}}{HK^{\circ} e^{-\alpha p} (1 + \gamma e^p) + 1} \right), \\ c'_{Red_0} = \frac{HK^{\circ} e^{-\alpha p} (c'_{Red_1} + \gamma c'_{Ox_1}) + c'_{Red_1}}{HK^{\circ} e^{-\alpha p} (1 + \gamma e^p) + 1}. \end{cases} \quad (160)$$

Эти уравнения использованы при расчете концентраций у поверхности в программе-функции Diff\_qr (рис. 42).

Рассчитанные далее вольтамперограммы для разных значений  $K^{\circ}$  представлены на рис. 43.

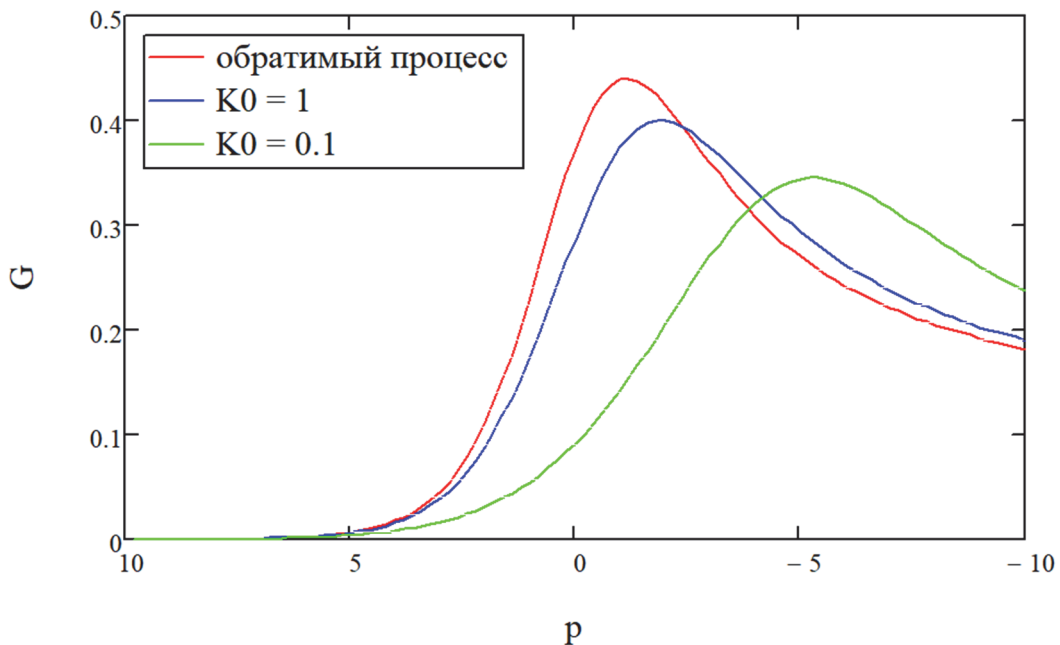


Рис. 43. Рассчитанные вольтамперограммы обратимого и квазиобратимых процессов в безразмерных координатах

Пики на вольтамперограммах квазиобратимого процесса смещены относительно обратимого вправо (в катодную область) и имеют меньшую величину. Чем меньше константа равновесия процесса, тем больше смещение пика вправо и меньше величина пика. Оценить погрешность расчетов в данном случае затруднительно, поскольку теоретических аналитических выражений для расчета концентраций, как в методах хронопотенциометрии и хроноамперометрии, нет. Нужно только искать подобные расчеты в специализированной литературе.

Таким образом, численное моделирование позволяет рассчитать отклик любой электрохимической системы в любых режимах (гальваностатическом, потенциостатическом и потенциодинамическом) путем численного решения дифференциальных уравнений диффузии. Использование безразмерных переменных позволяет выявить и уяснить важнейшие особенности как режима проведения электрохимического процесса, так и его кинетики.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие уравнения диффузии (в безразмерной форме) описывают перенос окисленной и восстановленной форм в линейной вольтамперометрии?

2. Почему для окисленной и восстановленной форм выбираются разные характеристики длины и как это отражается на переходе к размерным координатам?

3. Что представляет собой характеристическое время в методе линейной вольтамперометрии и как оно связано со скоростью развертки потенциала?

4. Какие начальные и граничные условия задаются в безразмерном виде для окисленной и восстановленной форм в методе линейной вольтамперометрии?

5. В чем состоит принципиальное отличие граничных условий для обратимого и квазиобратимого процессов?

6. Как определяется безразмерный ток  $G$  и как он переводится в размерную плотность тока?

7. В чем состоит алгоритм явного метода Эйлера для данной задачи и какие параметры вычислений необходимо выбрать перед расчетом?

8. Почему в линейной вольтамперометрии нельзя провести решение уравнений диффузии для окисленной и восстановленной форм независимо?

9. Как составляется система уравнений для расчета концентраций у поверхности в обратимом процессе и как выглядит ее решение?

10. Почему для вычисления тока предпочтительнее трехточечное приближение, а не двухточечное?

11. Как изменение густоты сетки влияет на точность и вычислительные затраты?

12. Какие тенденции наблюдаются в изменении положения и величины пиков на вольтамперограммах при уменьшении  $K^\circ$  в квазиобратимом процессе?

13. Что изменится в постановке задачи для решения уравнений диффузии для случая анодной развертки потенциала в обратимом процессе?

14. Как будет выглядеть система уравнений для нахождения концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности при использовании трехточечного приближения для градиентов концентраций?

15. Рассчитайте вольтамперограмму квазиобратимого процесса при  $K^\circ = 10$  и сравните ее с вольтамперограммой обратимого процесса.

16. Оцените, дает ли замена двухточечного приближения градиентов концентраций в граничном условии равенства потоков на трехточечное прирост точности расчета вольтамперограмм.

17. Предложите модификацию для моделирования вольтамперограммы необратимого процесса, указав изменение граничных условий и алгоритма.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Интерфейс пользователя системы Mathcad.** Под интерфейсом пользователя подразумевается совокупность средств графической оболочки Mathcad, обеспечивающих легкое управление системой как с клавишного пульта, так и с помощью мыши. Под управлением понимается и просто набор необходимых символов, формул, текстовых комментариев и т. д., и возможность полной подготовки в среде Mathcad документов (Work Sheets) и электронных книг с последующим их запуском в реальном времени. Пользовательский интерфейс системы создан так, что пользователь, имеющий элементарные навыки работы с Windows-приложениями, может сразу начать работу с Mathcad. Ниже представлено описание интерфейса 15-й версии системы, которое в основном применимо и к 14-й версии.

Вторая строка окна системы – *главное меню*. Оно включает в себя следующие блоки команд:

*File (Файл)* – работа с файлами, сетью Интернет и электронной почтой (ниспадающее меню содержит команды, стандартные для Windows-приложений);

*Edit (Правка)* – редактирование документов (ниспадающее меню также содержит команды, стандартные для Windows-приложений; большинство из них доступны только в случае, если в документе выделены одна или несколько областей (текст, формула, график и т. д.));

*View (Вид)* – изменение средств обзора;

*Insert (Вставка)* – команды этого меню позволяют помещать в Mathcad-документ графики, функции, гиперссылки, компоненты и встраивать объекты;

*Format (Формат)* – изменение формата объектов;

*Tools (Инструменты)* – команды этого меню позволяют настраивать систему и управлять процессом вычислений;

*Symbolics (Символьные операции)* – выбор операций символьного процессора;

*Window (Окно)* – управление окнами системы;

*Help (Справка)* – работа со справочной базой данных о системе.

Описание некоторых команд приведено ниже.

Меню *View (Вид)* включает в себя следующие команды:

*Toolbars (Панели инструментов)* – позволяет отображать или скрывать панели инструментов *Standart (Стандартная)*, *Formatting (Форматирование)*, *Math (Математика)* и др.;

*Status bar (Строка состояния)* – включение или отключение отображения строки состояния системы;

*Ruler (Линейка)* – включение-отключение линейки;

*Regions (Регионы)* – делает видимыми границы областей (текстовых, графических, формул);

*Zoom (Масштаб)* – изменение масштаба отображения;

*Refresh (Обновить Ctrl + R)* – обновление содержимого экрана;

*Headers/Footers (Колонтитулы)* – создание и редактирование колонтитулов.

В состав команд меню ***Insert (Вставка)*** входят:

*Grafts (График)* – содержит команды вставки в документ различных типов двухмерных и трехмерных графиков;

*Matrix (Матрица)* – открывает диалог для создания вектора или матрицы: если курсор находится на каком-то элементе в существующей матрице, то после текущего элемента в нее добавляются строки и столбцы;

*Function (Функция)* – открывает диалог для вставки встроенных в Mathcad функций с их подробным описанием;

*Data (Данные)* – содержит команды для загрузки *File Input (Ввод из файла)* в Mathcad данных из файла либо для сохранения *File Output (Вывод в файл)* каких-то (обычно численных) данных из системы Mathcad в файл на диске.

Меню ***Format (Формат)*** включает следующие команды:

*Equation (Уравнение)* – форматирование формул и создание собственных стилей для представления данных;

*Result (Результат)* – позволяет задать формат представления результатов вычислений;

*Text (Текст)* – форматирование текстового фрагмента;

*Paragraf (Абзац)* – изменение формата текущего абзаца;

*Tabs (Табуляция)* – задание позиций маркеров табуляции;

*Style (Стиль)* – оформление текстовых абзацев;

*Separate regions (Разделить регионы)* – позволяет раздвигать перекрывающиеся области;

*Align regions (Выровнять области)* – выравнивает выделенные области по горизонтали или по вертикали;

*Repaganite Now (Перенумерация страниц)* – производит разбивку текущего документа на страницы;

*Properties (Свойства)* – вкладка *Display (Отображение)* позволяет задать цвет фона для наиболее важных текстовых и графических областей; вставленный в документ рисунок позволяет заключить в рамку, вернуть ему первоначальный размер; вкладка *Calculation (Вычисление)*

дает возможность для выделенной формулы включить и отключить вычисление; в последнем случае в правом верхнем углу области формулы появляется маленький черный прямоугольник, и формула превращается в комментарий.

Команды меню *Tools (Инструменты)*:

*Calculate (Вычислить)* – управление процессом вычислений; в Mathcad существует два режима вычислений: автоматический и ручной; в автоматическом режиме результаты вычислений полностью обновляются при каком-либо изменении в формуле; переключение режимов осуществляется в пункте меню *Automatic Calculation (Автоматический расчет)*; *Calculate Now (Вычислить сейчас)* – позволяет пересчитать видимую часть экрана; *Calculate Worksheet (Пересчитать документ)* – пересчет всего документа целиком;

*Optimization (Оптимизировать)* – при помощи этой команды можно заставить Mathcad перед численной оценкой выражения произвести символьные вычисления и при нахождении более компактной формы выражения использовать именно ее; если выражение удалось оптимизировать, то справа от него появляется значок звездочки красного цвета; двойной щелчок по ней открывает окно, в котором находится оптимизированный результат;

*Worksheet Options (Параметры документа)* – позволяет задавать параметры вычислений;

*Animate (Анимация)* – команды, позволяющие создать *Record (Запись)* анимацию или воспроизвести *Playback (Воспроизведение)* из файла с расширением AVI;

*Preferences (Параметры)* – дает возможность задать некоторые не влияющие на вычисления параметры интерфейса и работы программы.

Каждая позиция главного меню может быть сделана активной. Для этого достаточно указать на нее курсором – стрелкой мыши и нажать ее левую клавишу. Можно также нажать клавишу F10 и использовать клавиши перемещения вправо и влево. Затем выбор фиксируется нажатием клавиши ввода Enter. Если какая-либо позиция главного меню делается активной, она выводит ниспадающее подменю со списком доступных и недоступных (но возможных в дальнейшем) операций. Перемещение по списку подменю и выбор нужной операции производится аналогично тому, как это описано для главного меню.

Для удобства работы с системой предусмотрены различные панели инструментов, на которых имеются кнопки для выполнения каких-либо действий и для вставки в документ различных математических операций или данных. Включить или скрыть панели инструментов можно через меню *View (Вид)* → *Toolbars (Панели инструментов)*.

**Стандартная панель инструментов.** Третью строку окна системы занимает панель инструментов (*Toolbox*). Она содержит несколько групп кнопок управления с пиктограммами, каждая из которых дублирует одну из важнейших операций главного меню. Стоит только остановить курсор мыши на любой из этих пиктограмм, как в желтом окошечке появится текст, объясняющий функции пиктограмм. Рассмотрим действие кнопок быстрого управления системой.

**Кнопки операций с файлами.** Документы системы MathCAD являются файлами, т. е. имеющими имена блоками хранения информации на магнитных дисках. Файлы можно создавать, загружать (открывать), записывать и распечатывать на принтере. Возможные операции с файлами представлены на панели инструментов первой группой из трех кнопок:

*New Worksheet (Создать)* – создание нового документа с очисткой окна редактирования;

*Open Worksheet (Открыть)* – загрузка ранее созданного документа из диалогового окна;

*Save Worksheet (Сохранить)* – запись текущего документа с его именем.

**Печать и контроль документов:**

*Print Worksheet (Печать)* – распечатка документа на принтере;

*Print Preview (Просмотр)* – предварительный просмотр документа;

*Check Speling (Проверка)* – проверка орфографии документа.

**Кнопки операций редактирования.** Документы во время их подготовки приходится редактировать, т. е. видоизменять и дополнять.

*Cut (Вырезать)* – перенос выделенной части документа в буфер обмена с очисткой этой части документа;

*Copy (Копировать)* – копирование выделенной части документа в буфер обмена с сохранением выделенной части документа;

*Paste (Вставить)* – перенос содержимого буфера обмена в окно редактирования на место, указанное курсором мыши;

*Undo (Отменить)* – отмена предшествующей операции редактирования.

Три последние операции связаны с применением буфера обмена. Он предназначен для временного хранения данных и их переноса из одной части документа в другую либо для организации обмена данными между различными приложениями.

**Кнопки размещения блоков.** Документы состоят из различных блоков: текстовых, формульных, графических и т. д. Блоки просматриваются системой, интерпретируются и исполняются. Просмотр идет справа налево и снизу вверх.

*Align Across (Выровнять по горизонтали)* – блоки выравниваются по горизонтали;

*Align Down (Выровнять вниз)* – блоки выравниваются по вертикали сверху вниз.

Пиктограммы этих кнопок изображают блоки и указанные варианты их размещения.

**Кнопки операций с выражениями.** Формульные блоки часто являются вычисляемыми выражениями или выражениями, входящими в состав заданных пользователем новых функций. Для работы с выражениями служат пиктограммы.

Следующие группы кнопок являются специфичными именно для системы MathCAD:

*Insert Function (Вставить функции)* – вставка функции из списка, появляющегося в диалоговом окне;

*Insert Unit (Вставить единицы)* – вставка единиц измерения;

*Calculate (Пересчитать)* – вычисление выделенного выражения.

**Доступ к новым возможностям Mathcad.** Начиная с версии MathCAD 7.0 появились новые кнопки, дающие доступ к новым возможностям системы:

*Insert Giperlink (Включение гиперссылки)* – обеспечивает создание гиперссылки;

*Component Wizard (Мастер компонентов)* – открывает окно Мастера, дающего удобный доступ ко всем компонентам системы;

*Ran Math Connex (Запуск системы Math Connex)* – запускает систему для стимулирования блочно-заданных устройств.

**Кнопки управления ресурсами:**

*Resource Center (Центр ресурсов)* – дает доступ к центру ресурсов;

*Help (Справка)* – дает доступ к ресурсам справочной базы данных системы.

**Панель форматирования.** Четвертая строка верхней части экрана содержит типовые средства управления шрифтами:

*Style* – переключатель выбора стилей;

*Font* – переключатель набора символов;

*Point Size* – переключатель выбора размеров символов;

*Bold* – установка жирных символов;

*Italik* – установка наклонных символов;

*Underline* – установка подчеркнутых символов;

*Left Align* – установка левостороннего выравнивания;

*Center Align* – установка выравнивания по центру;

*Right Align* – установка правостороннего выравнивания.

До тех пор, пока не начат набор элементов документа, часть описанных кнопок и иных объектов пользовательского интерфейса находится в пассивном состоянии. В частности, в окнах переключателей панели форматирования нет надписей. Пиктограммы и переключатели становятся активными, как только появляется необходимость в их использовании.

Внизу экрана кроме полосы горизонтальной прокрутки расположена еще одна строка – строка состояния. В ней выводится служебная информация, краткие комментарии, номер страницы и др. Эта информация полезна для оперативной оценки состояния системы в ходе работы с ней.


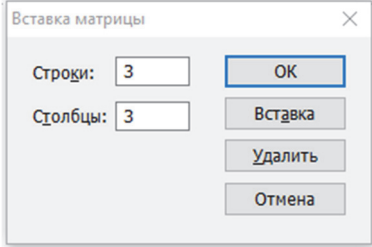
**Наборные математические панели инструментов.** Для ввода математических знаков в Mathcad используются удобные перемещаемые наборные панели со знаками. Они служат для вывода заготовок – шаблонов математических знаков (цифр, знаков арифметических операций, матриц, знаков интегралов, производных и т. д.). Для вывода панели *Math* необходимо выполнить команду *View* → *Toolbar* → *Math*. Наборные панели появляются в окне редактирования документов при активизации соответствующих пиктограмм – первая линия пиктограмм управления системой. Используя общую наборную панель, можно вывести или все панели сразу или только те, которые нужны для работы. Для установки с их помощью необходимого шаблона достаточно поместить курсор в желаемое место окна редактирования (красный крестик на цветном дисплее) и затем активизировать пиктограмму нужного шаблона, установив на него курсор мыши и нажав ее левую клавишу.

Многие функции и операции, которые вставляются в документ с помощью наборных математических панелей, могут быть помещены в него при использовании «быстрых клавиш». При этом работа в системе Mathcad становится более продуктивной. Рекомендуем запомнить сочетания клавиш хотя бы для некоторых наиболее часто употребляемых команд (таблица).

#### «Быстрые клавиши» в системе MathCAD

Команда	«Быстрые клавиши»	Пример в Mathcad
Присвоение значения	[Shift] + [:] (рядом с правой Shift)	A := ■
Булево равенство	[Ctrl] + [=]	■ = ■
Нижний индекс	[[]]	■ <sub>■</sub>

Окончание таблицы

Команда	«Быстрые клавиши»	Пример в Mathcad
Возведение в степень	[Shift] + [6]	$\blacksquare^\blacksquare$
Корень квадратный	[\]	$\sqrt{\blacksquare}$
Задать диапазон дискретной величины	[;]	$\blacksquare \dots \blacksquare$
Вставка региона текста	[Shift] + [“]	
Вставка матрицы	[Ctrl] + [M]	
Транспонирование матрицы	[Ctrl] + [1]	$\blacksquare^T$
Вычисление результата	[=]	=
Векторное произведение	[Ctrl] + [8]	$\blacksquare \times \blacksquare$
Скалярное произведение	[Shift] + [*]	$\blacksquare \cdot \blacksquare$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учеб. пособие для хим. специальностей вузов / Е. Т. Денисов. – М.: Высш. шк., 1988. – 391 с.
2. Курс физической химии: в 2 т. / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин [и др.]. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 624 с.
3. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика: учеб. для вузов / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 565 с.
4. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие для ун-тов и хим.-технол. вузов / Е. Н. Еремин. – М.: Высш. шк., 1976. – 375 с.
6. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики: учеб. для хим. факультетов ун-тов / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
7. Киперман, С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М.: Химия, 1979. – 359 с.
8. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие для вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
9. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций: учеб. пособие / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 346 с.
10. Делахей, П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей. – М.: Мир, 1967. – 350 с.
11. Britz, D. Digital Simulation in Electrochemistry / D. Britz, J. Strutwolf. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 492 p.
12. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
13. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие для хим. факультетов ун-тов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с.
14. Дамаскин, Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику: учеб. пособие для студентов хим. специальностей ун-тов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 400 с.
15. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1952. – 320 с.
16. Bard, A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. – 833 p.

17. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
18. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
19. Корыта, И. Электрохимия / И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. – М.: Мир, 1977. – 472 с.
20. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
21. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
22. Reinmuth, W. H. Theory of Stationary Electrode Polarography / W. H. Reinmuth // Anal Chem. – 1961. – Vol. 33, no. 12. – P. 1793–1794.
23. Matsuda, H. Zur Theorie der Randles-Sevcıkschen Kathodenstrahl-Polarographie / H. Matsuda, Y. Ayabe // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1955. – Vol. 59, no. 6. – P. 494–503.
24. W. T. de Vries. The current-potential equation for linear-sweep voltammetry / W. T. de Vries, E. van Dalen // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1963. – Vol. 6, no. 6. – P. 490–493.
25. Nicholson, R. S. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems / R. S. Nicholson, I. Shain // Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36, no. 4. – P. 706–723.
26. Марчук, Г. И. Методы вычислительной математики / Г. И. Марчук. – М.: Наука, 1977. – 456 с.
27. Кузнецов, Г. В. Разностные методы решения задач теплопроводности: учеб. пособие / Г. В. Кузнецов, М. А. Шеремет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.
28. Feldberg, S. W. Digital simulation: a general method for solving electrochemical diffusion-kinetic problems / S. W. Feldberg // Electroanalytical chemistry / ed. Bard A. J. – Marcel Dekker, 1969. – P. 199–296.

Учебное издание

**Матыс** Владимир Генрихович  
**Черник** Александр Александрович

**ЧИСЛЕННОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ В МАТНСАД**

Пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*  
Компьютерная верстка *Д. А. Кускильдина*  
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.