

УДК 541.135.6 + 51-72  
ББК 22.19

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Кошев А. Н.<sup>1</sup>, Кузина В. В.<sup>2</sup>

(Пензенский государственный университет архитектуры  
и строительства, Пенза)

*Представлен численный полуаналитический метод расчёта концентрации ионов металла в электролите, как одного из основных управляющих параметров процесса электролиза. Проведен анализ и сравнение методов регрессии и физико-математического моделирования процессов на примерах вольтамперометрического определения концентрации цинка в серноокислом электролите цинкования и меди в серноокислом электролите меднения.*

Ключевые слова: математическая модель, вольтамперометрия, концентрация, уравнение диффузии, управление процессами электролиза, обратная задача.

### 1. Введение

Процессы с использованием электрохимических технологий, как правило, сопровождаются реакциями превращения реагентов, например, электрохимическим осаждением металлов из электролитов на катоды электрохимических реакторов. При

---

<sup>1</sup> Александр Николаевич Кошев, заведующий кафедрой «Информационные системы и компьютерное моделирование» ПГУАС, доктор химических наук, профессор (koshev@pguas.ru).

<sup>2</sup> Валентина Владимировна Кузина, доцент кафедры «Информационные системы и компьютерное моделирование» ПГУАС (kuzina@pguas.ru).

этом происходит обеднение (обогащение) электролита по ионам веществ, участвующих в электролизе.

Для организации эффективного управления технологическим процессом электролиза необходимы постоянный контроль и коррекция состава электролита по его определяющим компонентам. Одним из наиболее важных компонентов электролиза является концентрация ионов металла (металлов), который участвует в электролитической реакции.

Аналитические методы современной электрохимии позволяют разрабатывать и конструировать автоматические и полуавтоматические приборы для определения и поддержания стабильности концентраций основных компонентов электролита и, за счет этого, управления электрохимическим процессом, однако математический аппарат для такого рода устройств разработан недостаточно.

Для контроля состава электролитов электрохимических производств, а также для определения остаточных концентраций ионов металлов в промышленных и сточных водах удобно использовать методы вольтамперометрии, такие как полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, циклическая хроновольтамперометрия, циклическая хронопотенциометрия и т.п.

Суть метода вольтамперометрии состоит в использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации поляризационных кривых, которые отражают зависимость силы тока от приложенного напряжения. Различное методическое и приборное оформление систем вольтамперометрического контроля порождает многообразие методов математической обработки экспериментальной информации [4, 5].

Известен, например, способ математической обработки хроновольтамперных кривых с помощью регрессионного анализа и экспериментальных данных [1, 2].

Для реализации метода вольтамперометрии можно использовать автоматизированную установку, состоящую из электрохимического датчика, сконструированного на основе электрода с периодическим обновлением его рабочей поверхности, блока программно-управляемого регулятора развертки потенциала и ЭВМ для обработки данных вольтамперометрических измере-

ний [1, 2]. Программное обеспечение установки позволяет в автоматическом режиме обновлять поверхность электрода, поляризовать его линейно изменяющимся потенциалом с заданным интервалом и скоростью развертки, регистрировать вольт-амперные зависимости и проводить оперативную статистическую обработку полученных результатов. При этом в качестве основной оперативно измеряемой величины, отражающей состояние электрохимической системы, выбирается пик силы тока на вольтамперной характеристике и значение потенциала пика. Для построения регрессионных зависимостей функции отклика от факторов, в качестве которых выбраны определяемые концентрации, используются методы планирования факторного эксперимента [3].

Заметим, что регрессионный анализ требует проведения большого числа экспериментальных исследований для построения значимых регрессионных соотношений. Кроме того, в результирующих уравнениях возможна потеря точности, обусловленная как погрешностями эксперимента, так и погрешностями построения регрессионной модели для расчёта искомых концентраций.

Недостатком метода является и то, что при построении регрессионной модели не используются физико-математические представления об исследуемом процессе. В то же время существующая теория математического моделирования электрохимических процессов позволяет достаточно полно описать процессы, происходящие при вольтамперометрии. При этом и сами процессы, и их математические описания сложны и нелинейны, что говорит о слабых интер- и экстраполяционных свойствах регрессионных уравнений первого и второго порядка, а также о целесообразности сочетания методов планирования эксперимента и методов физико-математического моделирования.

## **2. Постановка задачи**

Электродные и диффузионные процессы при вольтамперометрии в простом электролите можно с определенной степенью точности описать следующими уравнениями:

$$(1) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad C(x,0) = C_0; \quad C(d,t) = C_0; \quad \frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = \frac{i(t)}{ZFD};$$

$$(2) \quad i(t) = i_0 \left( \frac{C(0,t)}{C_0} e^{\frac{aZF}{RT}(E(t)-E_0)} - e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t)-E_0)} \right),$$

где  $C(x, t)$  – концентрация электроактивного компонента в точке  $x$  ( $0 \leq x \leq d$ ) диффузионного слоя  $[0, d]$  в момент времени  $t$ ;  $C_0$  – концентрация этого компонента в глубине раствора;  $i(t)$  – плотность тока на электроде;  $a, z, F, R, T$  – константы;  $D$  – коэффициент диффузии;  $E(t)$  – потенциал системы;  $E_0$  – равновесный потенциал электрода;  $i_0$  – ток обмена.

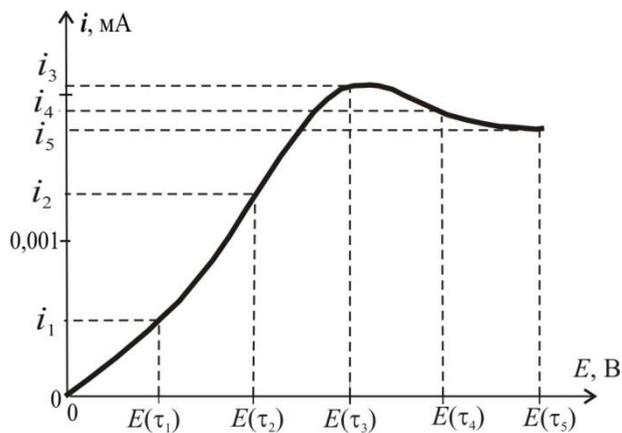
Будем считать, что теоретическая зависимость при хроновольтамперометрии в координатах  $(E, i)$  описывается уравнением (2). Экспериментально полученная вольтамперометрическая кривая для простого сернокислого электролита имеет вид, приведенный на рис. 1, а.

Цель данной работы заключается в создании алгоритма, позволяющего по заданным электрохимическим параметрам и кривой «ток–потенциал» рассчитать концентрацию  $C_0$  интересующего нас компонента. Такая задача является обратной задачей математической физики.

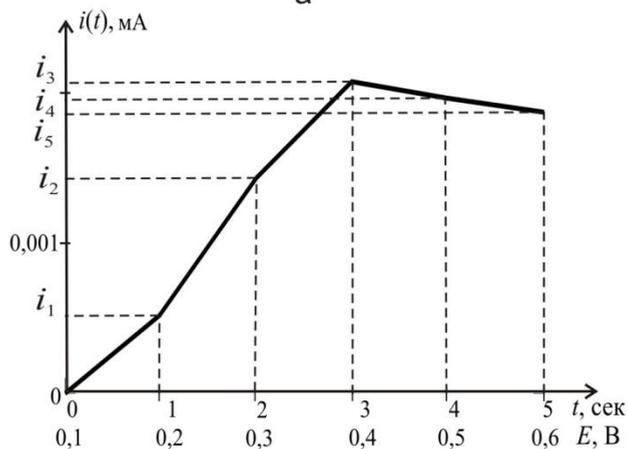
Известно, что обратные задачи представляют собой классический пример некорректно поставленных задач. Специфика обратной задачи состоит в том, что её постановку нельзя воспроизвести в реальном эксперименте и в этом смысле она не соответствует физически реализуемым событиям, что позволяет говорить о физической некорректности задачи. Естественно, что при математической формализации проявляется математическая некорректность, чаще всего неустойчивость решения, обратной задачи.

Обычно первоначальная цель при рассмотрении обратной задачи – доказательство единственности её решения. В данном случае вопрос единственности решения обратной задачи вольтамперометрии чрезвычайно важен не только для теории, но и для практики оперативного определения концентраций. Если вопрос единственности не решен, то любое математическое моделирование, в том числе и регрессионное, может привести к

моделям, применимость которых либо существенно ограничена, либо вообще невозможна.



а



б

Рис. 1. Вольтамперные кривые сернокислого электролита меднения: а – экспериментальная; б – линейризованная

Таким образом, специфика обратной задачи приводит к трудностям разработки методов и алгоритмов, дающих досто-

верные результаты, которые, тем не менее, при строгом соблюдении требований теории вполне преодолимы.

Приведем обоснование единственности решения обратной задачи по определению величины  $C_0$ . Положим, что существуют решения  $C'_0$  и  $C''_0$ , не равные между собой. Обозначим  $\Delta C = C' - C''$ , где  $C'$  и  $C''$  – соответственно решения задачи (1)–(2) для  $C'_0$  и  $C''_0$ . Тогда относительно разности концентраций можно сформулировать следующую задачу:

$$(3) \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2};$$

$$(4) \quad \Delta C(d, t) = C'_0 - C''_0;$$

$$(5) \quad \Delta C(x, 0) = C'_0 - C''_0;$$

$$(6) \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial x}(0, t) = 0.$$

Введем в рассмотрение функцию  $J(t) = \frac{1}{2} \int_0^d \Delta C(x, t)^2 dx$ .

Заметим, что  $J(t) \geq 0$  при всех  $t$ . Рассмотрим цепочку равенств:

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \int_0^d \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial t} dx = \int_0^d \Delta C \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} dx = \int_0^d \Delta C d \frac{\partial \Delta C}{\partial x} = \\ &= \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \Big|_0^d - \int_0^d \frac{\partial \Delta C}{\partial x} d \frac{\partial \Delta C}{\partial x} = \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \Big|_0^d - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)^2 \Big|_0^d. \end{aligned}$$

Здесь использовано общепринятое обозначение  $f(x) \Big|_a^b = f(b) - f(a)$ .

Определим значение последнего выражения в цепочке равенств. По условию (6) имеем:  $\partial \Delta C(0, t) / \partial x = 0$ . Кроме того,  $\partial \Delta C(d, t) / \partial x = 0$ , так как на расстоянии большем либо равном  $d$  от электрода значения  $C'(x, t)$  и  $C''(x, t)$  являются постоянными величинами, равными значению концентрации электроактивных ионов в глубине раствора. Это означает, что  $dJ/dt = 0$ , следовательно,  $J(t)$  – постоянная величина. Поскольку

$$J(0) = \frac{1}{2} \int_0^d (\Delta C(x, 0))^2 dx = \frac{1}{2} (C_0' - C_0'')^2 d, \text{ то } J(t) = \frac{1}{2} (C_0' - C_0'')^2 d.$$

Следовательно,  $\int_0^d (C'(x, t) - C''(x, t))^2 dx = (C_0' - C_0'')^2 d$  при любом

значении  $t$ .

Это означает, что разность функций  $C'(x, t) - C''(x, t)$  не зависит от величины  $t$ . И так как  $C'(x, 0) - C''(x, 0) = C_0' - C_0''$ , то  $C'(x, t) - C''(x, t) = C_0' - C_0''$  или  $C''(x, t) = C'(x, t) - C_0' + C_0''$ .

Из уравнения (2) нетрудно получить соотношение  $\frac{C'(0, t)}{C_0'} - \frac{C''(0, t)}{C_0''} = 0$ , которое, с учетом предыдущего соотно-

шения, приводит к тождествам  $C'(0, t) = C_0'$  и  $C''(0, t) = C_0''$ , что противоречит третьему условию для уравнения (1). Следовательно, предположение о существовании двух решений задачи по отысканию начальной концентрации с использованием уравнений (1)–(2), неверно. То есть, если метод решения обратной граничной задачи по расчету  $C_0$  основывается на уравнениях (1)–(2) и экспериментальной вольтамперометрической кривой в координатах  $(E, i)$ , то он приводит к единственному решению.

Определим физический смысл единственности решения. Для этого рассмотрим задачу (3)–(6) как самостоятельную задачу диффузии. Заметим еще раз, что за пределами диффузионного слоя (при  $x \geq d$ )  $\Delta C(x, d) \equiv 0$  и, следовательно, можно записать дополнительное условие  $\partial \Delta C(d, t) / \partial x = 0$ . Это означает, что граница диффузионного слоя  $d$  находится в условиях концентрационной изоляции и неравенство  $\partial \Delta C(0, t) / \partial x \neq 0$  означало бы, что внутри диффузионного слоя существуют концентрационные источники, что в предположении о простой электрохимической реакции невозможно.

Следующая проблема состоит в разработке метода решения задачи и создании устойчивого алгоритма расчета искомых концентраций электроактивных компонентов раствора электролита и других электрохимических величин. Как уже было отмечено, классическая некорректность обратной задачи математической физики не позволяет применять для её решения обычные методы решения краевых задач для систем дифференциальных

уравнений. Необходима разработка регуляризирующих алгоритмов, основанных как на классических приёмах решения некорректных задач, так и на принципе наиболее полного использования априорной информации о физических свойствах решения. Известно, что использование определенных свойств решения задачи при разработке метода решения, например, в виде ограничений, или при выборе шага итерационного процесса, как правило, оказывает регуляризирующее воздействие на решение задачи. При разработке метода численного интегрирования обратной гранично-коэффициентной задачи типа (1)–(2) предлагается использовать специфические положения теории электродной диффузии. В частности, известный в теоретической электрохимии факт, что время наступления стационарного концентрационного профиля зависит только от диффузионных характеристик электрохимического процесса и не зависит от тока, подаваемого на электроды. Это позволяет расщепить задачу на суперпозицию двух – отдельно учесть влияние диффузионных и токовых режимов на результирующее изменение концентрации [3].

### 3. Метод решения

Рассмотрим основанный на этом принципе численный полуаналитический метод решения задачи (1)–(2).

Требуется по заданным электрохимическим параметрам и кривой «ток–потенциал» определить такое значение концентрации электроактивного компонента  $C_0$ , чтобы теоретическая и экспериментальная кривые были наиболее близки друг к другу,

т.е.  $\sum_{k=1}^n (i(t_k) - i_k)^2 \rightarrow \min_{C_0}$ , где  $i(t_k)$  – значения плотности тока,

полученные из теоретической зависимости, а  $i_k$  – экспериментальные значения в тех же точках  $t_k$ , то есть  $S(1/C_0) \rightarrow \min$ :

$$(7) \quad S\left(\frac{1}{C_0}\right) = \sum_{k=1}^n \left\{ i_0 \left[ \frac{C(0, t_k)}{C_0} \cdot e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} - e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} \right] - i_k \right\}^2.$$

Положим, что на интервалах  $[t_i, t_{i+1}]$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , вольт-амперная кривая в координатах  $(E, i)$  допускает линейное приближение (рис. 1, б).

Рассмотрим вспомогательные функции (рис. 2).

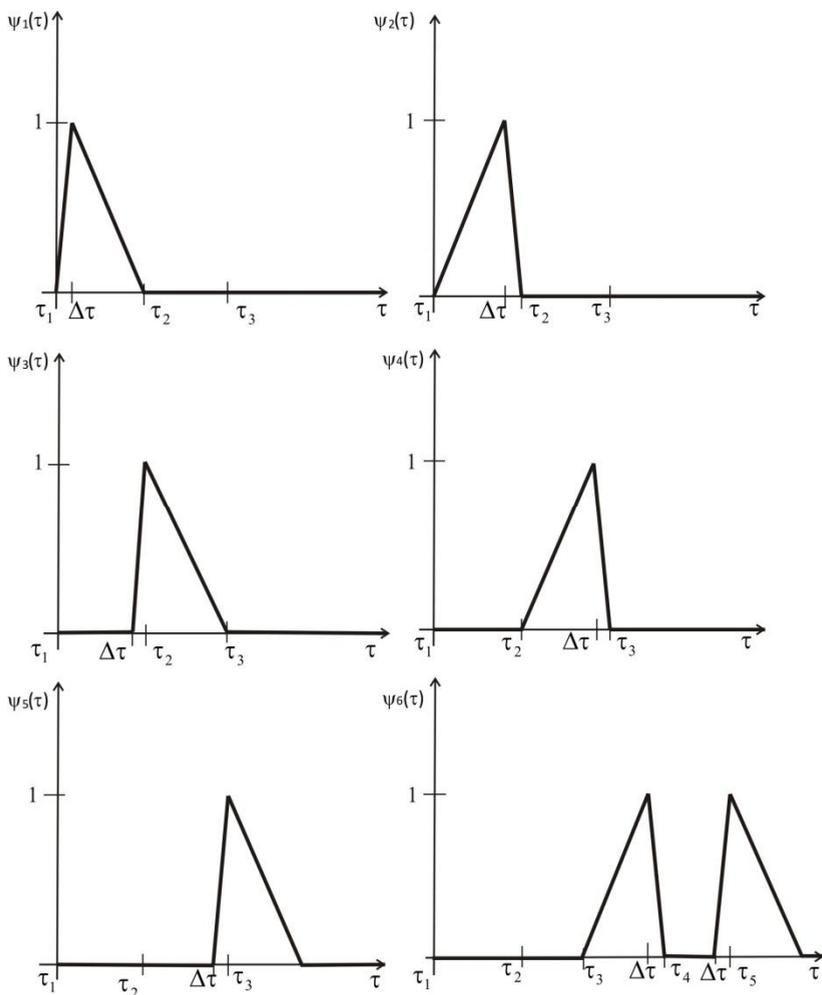


Рис. 2. Вспомогательные функции для линейного приближения теоретической и экспериментальной зависимостей

Можно показать, что кусочно-линейная функция  $i(t)$  (рис. 1, б) представима в виде

$$i(t) = i_1 y_1 + i_2 y_2 + i_2 y_3 + i_3 y_4 + i_3 y_5 + i_4 y_6 + i_4 y_7 + i_5 y_8 + \dots = \\ = i_1 y_1(x, t) + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (y_{2k-2} + y_{2k-1}) + i_n y_{2(n-1)}.$$

Для доказательства рассмотрим некоторую линейную на интервале  $[t_1, t_2]$  функцию  $f(t)$  и две линейных функции  $y_1(t)$ ,  $y_2(t)$ , изображенные на рис. 3.

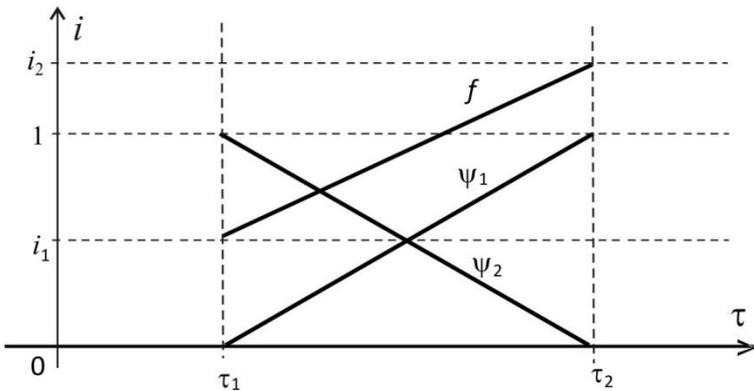


Рис. 3. Представление произвольной линейной функции на некотором интервале в виде суммы возрастающей и убывающей линейных функций

Покажем, что  $f(t) = i_1 \cdot y_1(t) + i_2 \cdot y_2(t)$ .

Для функции  $f$  имеем:

$$\frac{f - i_1}{t - t_1} = \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \Rightarrow f = \frac{(i_2 - i_1)(t - t_1)}{(t_2 - t_1)} + i_1;$$

$$f = \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \cdot t + \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \cdot (-t_1) + i_1 \cdot \frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_1} = \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \cdot t + \\ + \frac{-i_2 t_1 + i_1 t_1 + i_1 t_2 - i_1 t_1}{t_2 - t_1} = \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \cdot t + \frac{i_1 t_2 - i_2 t_1}{t_2 - t_1}.$$

Для функции  $y_1$  имеем:

$$\begin{aligned} \frac{y_1 - 1}{t - t_1} &= \frac{0 - 1}{t_2 - t_1} \Rightarrow y_1 = \frac{-t + t_1}{t_2 - t_1} + 1 = \frac{-t + t_1 + t_2 - t_1}{t_2 - t_1} = \\ &= \frac{t_2 - t}{t_2 - t_1}; \quad y_1 = -\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot t + \frac{t_2}{t_2 - t_1}. \end{aligned}$$

Аналогично для функции  $y_2$  имеем:

$$\frac{y_2 - 0}{t - t_1} = \frac{1 - 0}{t_2 - t_1} \Rightarrow y_2 = \frac{t - t_1}{t_2 - t_1};$$

$$y_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot t - \frac{t_1}{t_2 - t_1}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} f &= i_1 \cdot y_1 + i_2 \cdot y_2 = \\ &= -\frac{i_1}{t_2 - t_1} \cdot t + i_1 \cdot \frac{t_2}{t_2 - t_1} + \frac{i_2 t}{t_2 - t_1} - \frac{i_2 t_1}{t_2 - t_1} = \\ &= \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} \cdot t + \frac{i_1 t_2 - i_2 t_1}{t_2 - t_1}. \end{aligned}$$

Следовательно,  $f = i_1 \cdot y_1 + i_2 \cdot y_2$ .

Точно так же представима кусочно-линейная функция  $i(t)$  (рис. 1, б) на каждом интервале  $[t_i, t_{i+1}]$ :  $i(t) = i_k \cdot y_{2k-1} + i_{k+1} \cdot y_{2k}$ , откуда следует доказываемое равенство.

Функция  $C(x, t)$  из задачи (1)–(2) представима в виде

$$C(x, t) = C_0 + i j_1(x, t) + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)},$$

где  $j_k$  – решения задачи:

$$\frac{\partial j_k}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j_k}{\partial x^2}; \quad j_k(x, 0) = 0; \quad j_k(d, t) = 0; \quad \frac{\partial j_k}{\partial x}(0, t) = \frac{y_k(t)}{zFD}.$$

Докажем это.

$$(8) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = i_1 \frac{\partial j_1(x_1 t)}{\partial t} + \sum_{k=2}^{n-1} i_k \left( \frac{\partial j_{2k-2}}{\partial t} + \frac{\partial j_{2k-1}}{\partial t} \right) + i_n \frac{\partial j_{2(n-1)}}{\partial t};$$

$$(9) \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \left[ i_1 \frac{\partial^2 j_1}{\partial x^2} + \sum_{k=2}^{n-1} i_k \left( \frac{\partial^2 j_{2k-2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 j_{2k-1}}{\partial x^2} \right) + i_n \frac{\partial^2 j_{2(n-1)}}{\partial x^2} \right].$$

В силу того, что  $\frac{\partial j_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j_i}{\partial x^2}$ , нетрудно видеть, что левые части выражений (8) и (9) равны между собой. Кроме того,

$$C(x,0) = C_0 \quad (\text{так как } j_i(x,0) = 0);$$

$$C(d,t) = C_0 \quad (\text{так как } j_i(d,t) = 0);$$

$$(10) \quad \frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = i_1 \frac{\partial j_1(0,t)}{\partial x} + \sum_{k=2}^n i_k \left( \frac{\partial j_{2k-2}}{\partial x} + \frac{\partial j_{2k-1}}{\partial x} \right) + i_n \frac{\partial j_{2(n-1)}}{\partial x} =$$

$$= i_1 \frac{y_1(t)}{ZFD} + \sum_{k=2}^n i_k \left( \frac{y_{2k-2}}{ZFD} - \frac{y_{2k-1}}{ZFD} \right) + i_n \frac{y_{2(n-1)}}{ZFD} = \frac{i(t)}{ZFD}.$$

Подставив выражение для  $C(x, t)$  из формулы (10) в формулу (7), получим:

$$S\left(\frac{1}{C_0}\right) =$$

$$= \sum_{k=1}^n i_0 \left\{ \left[ \left( \frac{i_1 j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} - j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)}}{C_0} \right) e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} - \left[ -i_k \right] \right]^2 - \left[ -e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} \right] \right\}.$$

Обозначим  $x = 1/C_0$ . Значение  $\min S(x)$  можно найти, если решить уравнение  $\partial S/\partial x = 0$ .

Получим это уравнение, для чего выполним следующие преобразования.

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} =$$

$$= \sum_{k=1}^n 2 \left\{ i_0 \left[ \left( \left( 1 + x \left( i_1 j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)} \right) \right) \times \left[ \frac{aZF(E(t_k) - E_0)}{RT} - e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} \right] \right) - i_k \right] \times \right.$$

$$\left. \times i_0 \left( i_1 j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)} \right) e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} \right\} = 0.$$

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^n x i_0 \left( i_j j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)} \right) e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} \times \\ & \times i_0 \left( i_j j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)} \right) e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} = \\ & = i_0 e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} + i_0 i_k \left( i_j j_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (j_{2k-2} + j_{2k-1}) + i_n j_{2(n-1)} \right) \end{aligned}$$

Обозначим

$$N_1 = \frac{aZF}{RT} \cdot (E(t_k) - E_0); \quad N_2 = \frac{(a-1)ZF}{RT} \cdot (E(t_k) - E_0).$$

Тогда

$$\begin{aligned} S(x) &= \sum_{k=1}^n (i_0(xC(0, t_k) e^{N_1} - e^{N_2}) - i_k)^2; \\ \frac{\partial S}{\partial x} &= \sum_{k=1}^n 2(i_0(xC(0, t_k) e^{N_1} - e^{N_2}) - i_k) \cdot (i_0 C(0, t_k) e^{N_1}) = \\ &= \sum_{k=1}^n [2i_0 x C(0, t_k) e^{N_1} \cdot i_0 C(0, t_k) e^{N_1} - (2i_0 e^{N_2} + 2i_k) i_0 C(0, t_k) e^{N_1}] = \\ &= \sum_{k=1}^n x [(2i_0 C(0, t_k) e^{N_1} \cdot i_0 C(0, t_k) e^{N_1}) - (2i_0 e^{N_2} + 2i_k) i_0 C(0, t_k) e^{N_1}] = \\ &= x \sum_{k=1}^n (2i_0 C(0, t_k) e^{N_1} \cdot i_0 C(0, t_k) e^{N_1}) - \\ &- \sum_{k=1}^n (2i_0 e^{N_2} + 2i_k) i_0 C(0, t_k) e^{N_1} = 0. \end{aligned}$$

Из последнего равенства получим:

$$x = \frac{\sum_{k=1}^n (i_0 e^{N_2} + i_k) C(0, t_k) e^{N_1}}{\sum_{k=1}^n i_0 C^2(0, t_k) e^{2N_1}}, \quad C_0 = \frac{\sum_{k=1}^n i_0 C(0, t_k) e^{\frac{aZF}{RT}(E(t_k) - E_0)}}{\sum_{k=1}^n i_0 e^{\frac{(a-1)ZF}{RT}(E(t_k) - E_0)} + i_k}.$$

Рассмотрим решение задач по отысканию  $j_k$ :

$$\frac{\partial j_k}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j_k}{\partial x^2}; \quad j_k(x, 0) = 0; \quad j_k(d, t) = 0; \quad \frac{\partial j_k}{\partial t}(0, t) = \frac{y_k(t)}{ZFD}.$$

Функции  $y_k$  можно разделить на два вида (рис. 4):

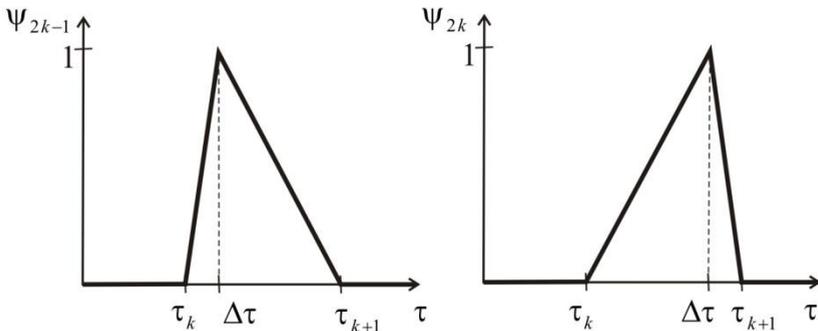


Рис. 4. Схемы вспомогательных функций

1.  $y_{2k-1}$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), т.е.

$$y_{2k-1}(t) = \begin{cases} 0 & \text{для } \forall t \notin [t_{k+1}, t_k]; \\ \text{возрастает от 0 до 1 на интервале } [t_k, t_k + \Delta t]; \\ \text{убывает от 1 до 0 на интервале } [t_k + \Delta t, t_{k+1}]. \end{cases}$$

2.  $y_{2k}$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), т.е.

$$y_{2k}(t) = \begin{cases} 0 & \text{для } \forall t \notin [t_{k+1}, t_k]; \\ \text{возрастает от 0 до 1 на интервале } [t_k, t_{k+1} - \Delta t]; \\ \text{убывает от 1 до 0 на интервале } [t_{k+1} - \Delta t, t_{k+1}]. \end{cases}$$

Будем считать, что  $\Delta t$  – малая величина, такая что  $\int_t^{t+\Delta t} y_i(t) dt$  – величина, незначительная по сравнению с величи-

ной  $\int_{t_k}^{t_{k+1}} y_i(t) dt$  и ею можно пренебречь, т.е. можно пренебречь ошибкой, вносимой в результаты интегрирования каждой функции  $y_i$ , если считать  $\int_t^{t+\Delta t} y_i(t) dt = 0$ .

Нетрудно видеть, что  $y_i'(t) \cdot \Delta t = 1$  (или  $-1$ ) на участках быстрого возрастания (соответственно, убывания) функции  $y_i$ .

Таким образом определенная функция  $y$  является непрерывной, и для решения краевой задачи по отысканию функций  $j$

можно использовать методы, использующие функции источника [7].

Для этого введем в рассмотрение функцию  $\bar{j} = j \cdot ZFD$ , переменную  $x = x/d$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , и функцию  $h$ , равную  $h(x, t) = \bar{j}(x, t) - (x-1)y'(t)$  (индекс  $k$  опускаем, так как все задачи решаются однотипно).

Для функции  $h$  получим следующую краевую задачу:

$$\begin{cases} \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial j}{\partial t} - (x-1)y'(t); \\ \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 j}{\partial x^2} \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial x^2} + (x-1)y'(t);$$

$$h(x, 0) = 0; \quad h(1, t) = 0; \quad \frac{\partial h}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial \bar{j}}{\partial x} - \frac{y(t)}{ZFD} = 0.$$

Общий вид решения задачи выглядит следующим образом [7]:

$$h(x, t) = \int_0^t dt \int_0^1 (1-y)y'(t) \left( 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-I_n^2 D(t-t)} \cos I_n y \cos I_n dy \right),$$

где  $G(x, y, t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-I_n^2 D t} \cos I_n y \cos I_n x$  — функция источника,

$$I_n = \frac{(2n+1)p}{2}.$$

Следовательно,

$$h(x, t) = \int_0^t dt y'(t) \cdot 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-I_n^2 D(t-t)} \cos I_n x \int_0^1 (1-y) \cos I_n y dy.$$

Рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1-y) \cos I_n y dy &= -\frac{1}{I_n^2} [\cos I_n y + I_n y \sin I_n y] \Big|_0^1 + \frac{1}{I_n} \sin I_n y \Big|_0^1 = \\ &= -\frac{1}{I_n^2} (0 + I_n (-1)^n) + \frac{1}{I_n^2} (1 + 0) + \frac{1}{I_n} (-1)^n = \frac{1}{I_n^2}. \end{aligned}$$

$$h(0, t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^2} e^{-I_n^2 D t} \int_0^t y'(t) e^{I_n^2 D t} dt.$$

Рассмотрим  $y(t) = y_{2k-1}(t)$ .

$y_{2k-1} = 1$  на интервале  $[t_k, t_k + \Delta t]$ ,

$$y_{2k-1} = -\frac{1}{t_{k+1} - t_k}.$$

Так как  $\Delta t$  мало, будем считать, что  $e^{I_n^2 D t} = e^{I_n^2 D t_k}$  на интервале  $[t_k, t_k + \Delta t]$ .

Следовательно,

$$\begin{aligned} h_{2k-1}(0, t) &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^2} e^{-I_n^2 D t} \left[ \int_{t_k}^{t_k + \Delta t} e^{I_n^2 D t} dt + \int_{t_k + \Delta t}^{t_{k+1}} -\frac{1}{t_{k+1} - t_k} e^{I_n^2 D t} dt \right] = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^2} e^{-I_n^2 D t} \left[ e^{I_n^2 D t_k} \Delta t - \frac{1}{t_{k+1} - t_k} + \int_{t_k + \Delta t}^{t_{k+1}} e^{I_n^2 D t} dt \right] = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^2} e^{-I_n^2 D t} \left[ \Delta t e^{I_n^2 D t_k} - \frac{1}{t_{k+1} - t_k} \cdot \frac{1}{I_n^2 D} e^{I_n^2 D t} \Big|_{t_k}^{t_{k+1}} \right] = \\ &= -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^2} e^{-I_n^2 D t} \cdot \frac{1}{t_{k+1} - t_k} \cdot \frac{1}{I_n^2 D} \left[ e^{I_n^2 D t_{k+1}} - e^{I_n^2 D t_k} \right]. \end{aligned}$$

В преобразовании принято  $t_k + \Delta t \sim t_k$ , так как считается, что  $\Delta t$  мало в сравнении с  $t_k$ .

Таким образом,

$$h_{2k-1}(0, t) = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{I_n^2 D (t_{k+1} - t)} - e^{I_n^2 D (t_k - t)}}{I_n^4 D (t_{k+1} - t_k)}.$$

Аналогично,

$$h_{2k}(0, t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{I_n^2 D (t_{k+1} - t)} - e^{I_n^2 D (t_k - t)}}{I_n^4 D (t_{k+1} - t_k)}.$$

$$h(0, t) = \bar{j}(0, t) + y(t),$$

$$j(0, t) = \frac{\bar{j}(0, t)}{ZFD} = \frac{1}{ZFD} [h(0, t) - y(t)].$$

Следовательно,

$$j_{2k-1}(0,t) = \frac{1}{ZFD(t_{k+1} - t_k)} \cdot \left[ -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^4 D} \left[ e^{I_n^2 D(t_{k+1}-t)} - e^{I_n^2 D(t_k - t)} \right] - \right]$$

Аналогично,

$$j_{2k}(0,t) = \frac{1}{ZFD(t_{k+1} - t_k)} \cdot \left[ 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{I_n^4 D} \left[ e^{J_n^2 D(t_{k+1}-t)} - e^{J_n^2 D(t_k - t)} \right] - \right]$$

Таким образом, кусочно-линейная зависимость  $i(t)$  позволяет представить обратную задачу по нахождению  $C_0$  и других неизвестных электрохимических параметров в виде систем нелинейных алгебраических уравнений. При этом порядок системы и точность вычислений зависит от количества неизвестных электрохимических параметров реакции и количества интервалов линеаризации хроновольтамперометрической кривой.

#### 4. Результаты численных расчетов и экспериментальных данных

Расчеты концентраций ионов металлов, приведенные в данной работе, были выполнены в соответствии с формулами (7), (10) в интегрированной системе *MathCAD* для двух различных электрохимических систем, близких к практически используемым в технологии электрохимических производств.

1. Расчет концентрации меди в сернокислом электролите меднения состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 60,93 \text{ г/л}$ ;  $\text{H}_2 \text{SO}_4 - 70 \text{ г/л}$ .

Экспериментально полученная кривая для выбранного электролита имеет вид, приведенный на рис. 1, а. Кусочно-линейная зависимость  $i(t)$  представлена на рис. 1, б. Для её получения использовался медный электрод диаметром 1 мм, скорость развертки потенциала – 10 мВ/с.

Значения электрохимических параметров взяты близкими к значениям, приведенным в «Справочнике по электрохимии» [6]:  $z = 2$ ,  $F = 96500$ ;  $D = 5 \cdot 10^{-5}$ ;  $a = 0,3$ ;  $R = 8,1$ ;  $T = 298$ ,  $i_0 = 10^{-5}$ ;  $E_0 = 0,386$ .

Рассчитанная по формулам (7), (10) концентрация ионов меди имеет значение, равное 1,012 моль/л. Это незначительно отличается от величины истинной концентрации ( $\sim 1$  моль/л).

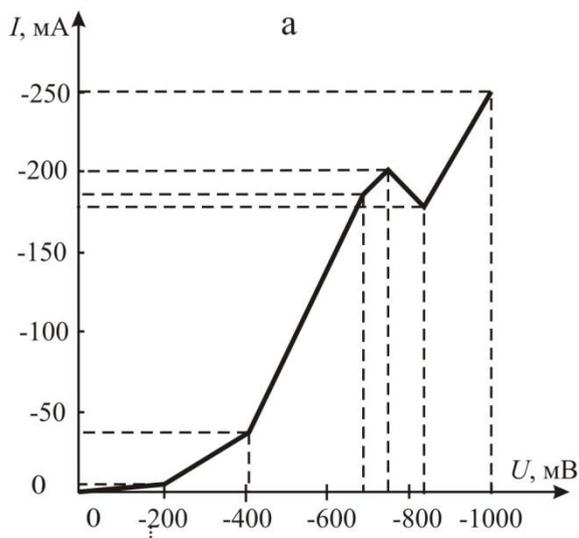
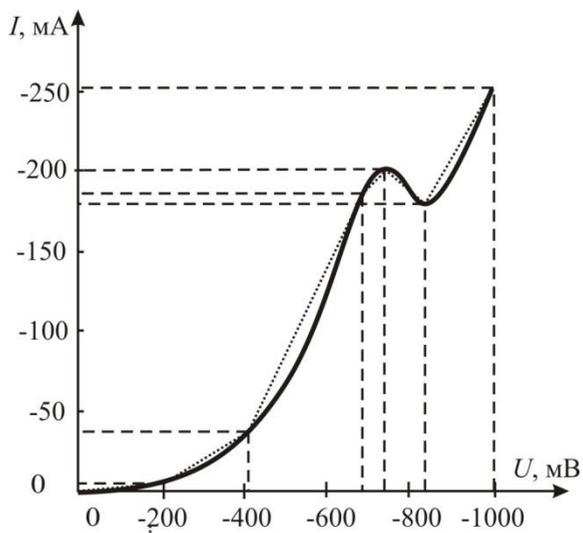
2. Расчет концентрации цинка в сернокислом электролите цинкования состава: сернокислый цинк  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 300 г/л; сернокислый алюминий  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 30 г/л; сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 75 г/л; декстрин – 10 г/л; pH раствора – 3,5. Экспериментальная зависимость представлена на рис. 5, а. Кусочно-линейная зависимость  $i(t)$ , использованная в расчетах, приведена на рис. 5, б. Для её получения был выбран медный электрод диаметром 1 мм, скорость развертки потенциала – 5 мВ/с.

Для расчета выбраны следующие значения электрохимических параметров:  $z = 2$ ,  $F = 96500$ ;  $D = 0,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $a = 0,15$ ;  $R = 8,1$ ;  $T = 298$ ,  $i_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $E_0 = -0,762$ .

Расчетная концентрация имеет значение, равное 1,049, что незначительно отличается от величины истинной концентрации (1,045 М/л), что свидетельствует о достаточной точности расчетных формул.

## 5. Заключение

Таким образом, приведенные результаты расчетов свидетельствуют о работоспособности и достаточной точности представленного метода. В силу несложной алгоритмической структуры, данный метод расчета может быть использован при создании программного обеспечения в автоматических приборах, предназначенных для контроля и коррекции электролитов металлизации. Дальнейшее развитие алгоритма позволит рассчитывать концентрации многокомпонентных электролитов, а также и другие электрохимические параметры процессов электролиза по экспериментальным хроновольтамперометрическим зависимостям.



б

Рис. 5. а – схема вольтамперной кривой с участками линеаризации; б – линеаризованная вольтамперная кривая сернокислого электролита

### Литература

1. ГОРОБЕЦ А.И., ПЕТРОВА Н.Я., САЛИХДЖАНОВА Р.М-Ф. *Программное обеспечение для вольтамперометрического анализа* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1997. – № 9. – С. 6.
2. ЗАМЯТИН А.П., БЕК Р.Ю. *Компьютерная диагностика свойств и комплексный анализ состава технологических растворов при оптимизации процессов гальванических производств* // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5. – С. 479–490.
3. КОШЕВ А.Н., ПОДДУБНЫЙ Н.П. *Метод расчета устойчивого распределения тока по поверхности электродов ячеек сравнения в случае нестационарного электролиза* // Электрохимия. – 1980. – № 6. – С. 902–906.
4. МЯСОЕДОВ Б.Ф., ДАВЫДОВ А.В. *Химические сенсоры: возможности и перспективы* // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т.45, вып. 7. – С. 1259–1266.
5. ПЕТРОВА Н.Я., САЛИХДЖАНОВА Р.М-Ф., ГОРОБЕЦ А.И. *Информационная система вольтамперометрических методов* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1997. – № 6. – С. 7.
6. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981.
7. ТИХОНОВ А.Н., САМАРСКИЙ А.А. *Уравнения математической физики*. Изд. 3-е, испр. и доп. – М.: Наука, 1966.

### MODELING AND CALCULATION OF ELECTROACTIVE COMPONENT CONCENTRATION IN ELECTROLYSIS PROCESS

**Alexander Koshev**, Doctor of Science, professor, Penza State University of Architecture and Construction (koshev@pguas.ru),

**Valentina Kuzina**, assistant professor, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Beljaeva str., 28 (kuzina@pguas.ru).

*Abstract: We suggest a computational semi-analytical method for metal ions concentration in electrolyte. Metal ions concentration is one of major control variables for the process of electrolysis. We analyze and compare the method of regression and that of physical and mathematical process modeling on examples of voltammetrical measurement of zinc and copper concentration in sulfuric acid electrolyte of copper-plating.*

Keywords: mathematical model, voltammetrical, concentration, diffusion equation, control of electrolysis process, reverse control problem.

*Статья представлена к публикации  
членом редакционной коллегии Н.Н. Бахтадзе*