

XI MEZINÁRODNÍ VĚDECKO-PRAKTICKÁ KONFERENCE

**EFEKTIVNÍ NÁSTROJE
MODERNÍCH VĚD - 2015**

27.04.2015 - 05.05. 2015



Díl 18

**Lékařství
Biologické vědy
Chemie a chemická
technologie
Ekologie
Zvěrolékařství**



Praha
Publishing House
«Education and Science» s.r.o.

**MATERIÁL Y XI MEZINÁRODNÍ
VĚDECKO-PRAKTICKÁ KONFERENCE**



LEKÁŘSTVÍ

MATERIÁLY

**XI MEZINÁRODNÍ VĚDECKO - PRAKTICKÁ
KONFERENCE**

«EFEKTIVNÍ NÁSTROJE MODERNÍCH VĚD - 2015»

27 dubna - 05 května 2015 roků

Díl 18
Lékařství
Biologické vědy
Chemie a chemická technologie
Ekologie
Zvěrolékařství

Praha

Publishing House «Education and Science» s.r.o

2015

6. Miskolczi P., Vereczkey L., Frenki R. Gas-liquid chromatographic method for the determination of tolperisone in human plasma: pharmacokinetic and comparative bioavailability studies. *Journal of Pharmacy and Biomedical Analysis*. – 1987. – Vol. 5. – P. 695 – 700.
7. Nimila I. C., Balan P., Uma V. Method development, validation and forced degradation studies of tolperisone hydrochloride by RP-HPLC method in bulk and tablet dosage form. – *International Journal of Pharma and Bio Sciences*.-2011. – Vol. 2. – P. 587 – 595.
8. Pragst F., Herzler M., Herre S. UV-Spectra of Toxic Compounds. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1992. – Vol.40. – P. 272 – 274.
9. Praveen P., Jagabhi V., Rao G. Spectrophotometric determination of Tolperisone using 2,4-dinitrophenylhydrazine reagent. – *Inter J. Res. Pharm. Sci.* -2010. – Vol. 1, №3. – P. 317 – 320.
10. Shütz H., Borcheri A. Screening von Tizanidin (Sirdalud).-*Z. Anal.Chem.* – 1987. – Vol. 328. – P.112 – 113.
11. Sporkert F., Brunel C., Angsburger M. Fatal tolperisone poisoning: Autopsy and toxicology findings in three suicide casus. – 2012. – Vol. 215. – P. 101 – 104.
12. Toxicological chemistry: lecture course / S. A. Karpushina, V. S. Bondar, I. O. Zhuravel: National Univ. of Pharmacy. – 2-nd.ed. – Kharkiv: NUPH; Golden Pages, 2011. – 208 p.

Миценчук В.В., Ховалець Н.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В.
Буковинський державний медичний університет

НЕСТАЦИОНАРНАЯ МАКРОКИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧЕТОМ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ И СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

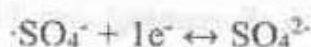
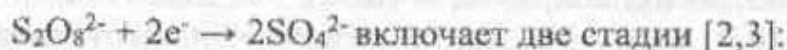
Как уже было сказано в работе [1] на кинетику электродных реакций при низком значении ионной силы заметное влияние оказывают процессы, происходящие в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС). Для количественного описания указанных явлений, в работе [1] построена математическая модель, где комплексно учитывается влияние процессов релаксации в диффузной части ДЭС и массопереноса на нестационарную кинетику электродных реакций и которая апробирована на примере электровосстановления персульфат-ионов на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в условиях осцилляций «фрумкинського типа». Не смотря на точное численное решение гидродинамических уравнений и уравнений массопереноса (методом конечных элементов с

использованием методу взвешенных невязок Галеркина), количественного согласия с экспериментом по частоте колебаний не получено.

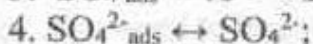
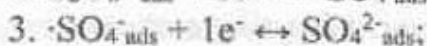
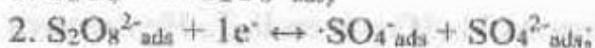
Причиной этого, может быть, в том числе, пренебрежение влияния специфической адсорбции на строение ДЭС и на кинетику процессов.

В работе осуществляется дальнейшее усовершенствование модели влияния на нестационарную макрокинетику электродных реакций релаксационных процессов в двойном электрическом слое и массообмена за счет конвекции, миграции и диффузии, путем учета процессов специфической адсорбции.

Учитывается, что механизм электровосстановления персульфат-ионов



Процессы электровосстановления описываются, исходя из допущения, что передача электронов осуществляется только с адсорбированного состояния электроактивных ионов. Это допущение есть полностью уместным, поскольку передача электрона требует снятия гидратной оболочки иона (тесть его перехода с внешнего слоя Гельмгольца на внутренний слой), так как гидратная оболочка не электропроводная. Таким образом, электровосстановление персульфат-иона происходит в 4-ре стадии:



5. $Na^+ \leftrightarrow Na^+_{ads}$; (последнее уравнение учитывает адсорбцию индифферентных ионов).

Электростатическое поле вызывает сильную антибатную корреляцию между зарядом поверхности и специфической адсорбцией ионов, в результате чего на отрицательно заряженном электроде доля отрицательных ионов (которые будут электроактивными) у внутренней плоскости Гельмгольца ДЭС намного меньше, чем доля положительных ионов (которые в данной реакции индифферентные). Таким образом, существенное влияние на структуру и электрические свойства плотной части ДЭС в условиях электровосстановления персульфат-ионов будет иметь специфическая адсорбция только одного вида ионов – Na^+ .

Для описания строения ДЭС в условиях превосходящей адсорбции ионов одного вида обе плоскости Гельмгольца (внешняя, образована гидратированными ионами всех сортов $x=h$ и внутренняя, образована преимущественно катионами $x=a$) будем считать эквипотенциальными, т.е. такими в которых заряд равномерно «размазан», т.е. делокализован по всей поверхности. Причиной делокализации являются такие механизмы:

1) на внешней плоскости Гельмгольца осуществляется свободное перемещение гидратированных ионов вдоль поверхности под влиянием направленных тангенциально к поверхности градиента поверхностной концентрации или градиента потенциала, что приводит к делокализации заряда [4];

2) в случае специфической адсорбции ионов одного типа на поверхности электрода делокализация заряда обусловлена равномерным распределением адсорбционных центров и отталкивающим адсорбат-адсорбат взаимодействием между ионами одного вида.

3) Таким образом, обе поверхности эквипотенциальны, а взаимодействие ионов с результирующим электростатическим полем, целиком отображается потенциалами поверхностей (металлической обкладки, внешней и внутренней плоскости Гельмгольца соответственно): φ_m , φ_a та φ_b .

В диффузном слое осуществляется компенсация суммарного заряда, образованного металлической обкладкой и внутренним слоем Гельмгольца. Решение уравнения Пуассона-Больцмана определяет закон изменения потенциала в диффузной части:

$$(\sigma + \theta_3 \cdot \sigma_m)^2 = 2RT\epsilon\epsilon_0 \sum c_i \cdot (\exp(-z_i f \varphi_2) - 1) \quad (1)$$

Выражение для константы адсорбции с учетом электрической работы по переносу i -го иона с внешней (с потенциалом φ_b) на внутреннюю плоскость Гельмгольца (с потенциалом φ_a) будет иметь следующий вид

$$\beta_i = \beta_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\phi_a^*\right)$$

Таким образом, выражения для изотерм адсорбции ионов запишутся:

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \exp(-a_i \cdot \theta_i) = \beta_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\phi_a^*\right) \cdot \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right) \cdot c_i, \text{ де } i=1, \dots, 3 \quad (2)$$

Электрическая работа, которая осуществляется во время электрохимических процессов – это переход электрона с металлической поверхности с потенциалом φ_m на внутренний слой Гельмгольца (адсорбционный слой) с потенциалом φ_a . Отсюда, учитывая изотермы адсорбции (2) и выражая степени заполнения поверхности электроактивными ионами через соответствующие концентрации, получим уравнения (3-6):

$$w_1 = k_1 \cdot c_1 \cdot (1 - \theta_3) \cdot \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \Delta\phi_a^*\right) \cdot \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_1 F}{RT} \Delta\phi_a^m\right); \quad (3)$$

$$w_{-1} = k_{-1} \cdot \theta_4 \cdot c_2 \cdot (1 - \theta_3) \cdot \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \Delta\phi_a^*\right) \cdot \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \varphi_2\right) \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1) F}{RT} \Delta\phi_a^m\right); \quad (4)$$

$$w_2 = k_2^0 \cdot \theta_4 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \Delta\phi_a^m\right); \quad (5)$$

$$w_{-2} = k_{-2} \cdot c_2 \cdot (1 - \theta_3) \cdot \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \Delta\phi_h^a\right) \cdot \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \varphi_2\right) \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_2) F}{RT} \Delta\phi_a^m\right); \quad (6)$$

В равновесных условиях вышеприведенные уравнения приводят к уравнению Нернста для гальвани-потенциала.

Использование теоремы Гаусса к ДЭС определяет связь заряда поверхности с скачками потенциала между металлической обкладкой, внутренним и внешним слоями Гельмгольца (7-9):

$$\Delta\phi_a^m = \frac{1}{K(\theta_3)} \cdot q, \quad (7)$$

$$\Delta\phi_h^a = \frac{1}{K_h} \cdot (q + \theta_3 \cdot q_m) \quad (8)$$

$$\Delta\phi_h^m = \frac{1}{K(\theta_3)} \cdot q + \frac{1}{K_h} \cdot (q + \theta_3 \cdot q_m) \quad (9)$$

где $K(\theta_3) = \frac{\varepsilon(\theta_3) \cdot \varepsilon_a}{d_a}$, $K_h = \frac{\varepsilon_h \cdot \varepsilon_a}{d_h + d_a}$ – эффективная емкость конденсаторов еди-

ничной плоскости, образованных обкладками $x=0$ та $x=d_a$ с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\theta_3) = \varepsilon_h + (\varepsilon_a - \varepsilon_h) \cdot \theta_3$ и обкладками – $x=d_a$ и $x=d_h$ с диэлектрической проницаемостью ε_h ; ε_a – значения диэлектрической проницаемости при полном заполнении катионами всех адсорбционных центров; ε_h – значение диэлектрической проницаемости при отсутствии адсорбции.

Модель дополнено уравнениями материального баланса в диффузионном слое с учетом миграции, диффузии и стационарной конвекции на ВДЭ, баланса заряда электродной поверхности, кинетическим уравнением интермедиата, условием электронейтральности и режимом контроля электрохимической ячейки.

Полученные результаты моделирования электровосстановления персульфат-ионов на ВДЭ, качественно согласуются с экспериментальными данными [5] относительно осцилляций обусловленных влиянием процессов у ДЭС на кинетику электродных реакций.

Литература:

1. Nechyporuk V.V., Mishchenchuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D., Khovanets N.V. Simulation of unsteady macrokinetics and the mechanism of occurrence of monotonic and oscillatory instability of stationary states in electrochemical systems such as N-NDR type with a rotating disc electrode.

2. V. V. Mishchenchuk, V.V. Nechyporuk, M. M. Tkachuk, Z. V.D. Yuz'kova, Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 153-166.

3. Thomberg T. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes / T. Thomberg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 582. P. 130-143.

4. Ya.M. Kolotyркиn, Yu.V. Alexeyev, Yu.A. Popov, Double Layer model taking into account the specific adsorption of ions, *Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 62 (1975) 135.

5. W. Wolf, M. Purgand, J. Ye, M. Eiswirth, K. Doblhofer. Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 96 (1992) 1797.

Гирко О.В., Съомак О.В., Рогач В.В., Рогач Т.І. Вплив ретардантів на динаміку накопичення різних форм азоту у рослині перців.....	33
--	----

INTRODUKCE ROSTLIN

Омарова З.М. Выращивание фейхоа в комнатных условиях.....	37
Смирнова Е.Б., Семенова Н.Ю., Стародуб О.А., Милова В.А. Лугово-степная растительность урочища Ключи западного Правобережья Саратовской области	39

ŽIVOČIŠNOPIS

Кошелев О.І., Дубініна Ю.Ю., Седашова Т.В., Червякова А.В. Сезонне розміщення Жовтоногого Мартіна <i>Lagus Sachinnans Pallas, 1811</i> обитічної затоки (Північне Приазов'я) по даним кільцівання	41
Валяева Е.А., Мурзагалиева А.А. Анализ животного мира Костанайской области.....	44

FYZIOLOGIE ČLOVĚKA A ZVÍŘAT

Шоенбаева М., Садыканова Г.Е., Даулетханқызы А. Гипоксиялық-гиперкапниялық жаттығулар кезіндегі мектеп оқушыларының психофизиологиялық көрсеткіштерінің өзгерістері.....	47
Peklo A.O., Lych I.V. Functional dairy products	50
Peklo G.O., Lych I.V. Immunomodulatory properties of the products of proteolysis of casein.....	53

CHEMIE A CHEMICKÁ TECHNOLOGIE

POLYMERÁT MATERIÁLY

Протопопов А.В., Коньшин В.В., Клевцова М.В. Выбор ацилирующей смеси при ацилировании оболочки овса бензойной кислотой.....	57
--	----

TEORETICKÁ CHEMIE

Ranassenko A.I., Keytlin I.M., Samura T.A., Safonov A.A., Gotsulya A.S., Buryak V.P., Kremzer A.A., Melnik I.V. An application of business games in the study of toxicological chemistry	60
Мищенко В.В., Хованец Н.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В. Нестационарная макрокинетика электродных реакций с учетом специфической адсорбции и строения двойного электрического слоя	63

ZÁKLADNÍ PROBLÉMU ZŘÍZENÍ NOVÉ MATERIÁLŮ A TECHNOLOGIÍ

Дошлов И.О., Сивак Н.С., Дошлов О.И. Влияние состава топливных брикетов из нефтекоксовой мелочи на их водопоглощение и на экологическую среду	68
--	----