

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин, Исследование автоколебаний в свободных от пассивации системах с помощью твердого электрода, *Докл. АН СССР*, 1962, том 144, номер 4, 821–824

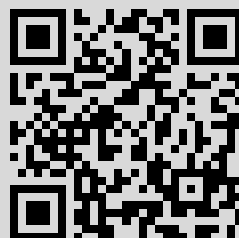
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 83.220.238.254

28 января 2018 г., 18:26:43



А. Я. ГОХШТЕЙН и академик А. Н. ФРУМКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ В СВОБОДНЫХ ОТ ПАССИВАЦИИ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОДА

Как сообщалось, в свободных от пассивации электролитических системах с падающей характеристикой были обнаружены периодические незатухающие колебания тока⁽¹⁻³⁾ и дана их теория⁽³⁾. Объектом экспериментальных исследований этих автоколебаний до сих пор были стационарные либо растущие капельные ртутные электроды; результаты исследований полностью согласуются с теорией. Построенная теория не связывает основных свойств автоколебаний с каким-либо одним видом электрода и требует лишь обновления приэлектродного слоя тем или иным способом, чтобы система в целом могла оставаться в квазистационарном состоянии. В случае ртутного электрода это обеспечивается естественными небольшими по амплитуде тангенциальными колебаниями поверхности ртути⁽¹⁾, которые, не влияя существенно на распределение концентрации у поверхности электрода, ограничивают толщину приэлектродного слоя, в котором происходит основное изменение концентрации до ее значения в массе раствора. Подобный механизм обновления можно получить на цилиндрическом электроде с круговыми вибрациями. В настоящей работе с целью дальнейшей проверки теории поставлена задача исключить тангенциальные колебания, заменив их другим способом обновления приэлектродного слоя.

В проведенных ранее работах для снятия стационарных поляризационных кривых электровосстановления анионов был с успехом применен⁽⁴⁾ амальгамированный дисковый вращающийся электрод *. Медный дисковый вращающийся электрод, примененный в настоящей работе для исследования автоколебаний, не амальгамирован, что полностью обеспечивает требуемое отсутствие самопроизвольных колебаний поверхности.

В подтверждение теории⁽³⁾ форма и свойства периодических незатухающих автоколебаний, полученных таким путем (рис. 1), совпадают с формой и свойствами автоколебаний, полученных ранее на капельном ртутном электроде⁽¹⁾. Как следует из теории⁽³⁾, для нормального протекания колебательного процесса необходимо, чтобы скачку системы из состояния с большим расходом потребляемого на электроде вещества к состоянию с малым расходом предшествовало преобладание скорости расхода над скоростью доставки вещества к поверхности электрода. Наоборот, скачку от малого расхода к большому должно предшествовать преобладание скорости доставки над скоростью расхода. Соответствующие точки срыва *a* и *b* (срыва вниз и срыва вверх) указаны на рис. 2 для фиксированного напряжения φ , приложенного к цепи системы. Цепь состоит из электролита

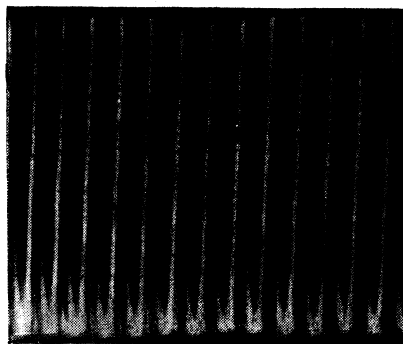


Рис. 1. Автоколебания тока при постоянном напряжении. Медный дисковый вращающийся электрод в $6 \cdot 10^{-3} M$ $K_2S_2O_8$, $\omega = 15$ об/сек; амплитуда колебаний $1,61 \cdot 10^{-4}$ а, частота 10 гц

* См. также дипломную работу Ю. М. Поварова, Московский университет, 1958 г.

с поляризуемым и вспомогательным электродами. Последовательное сопротивление цепи r складывается из сопротивления электролита и внешнего сопротивления. Кривые $i_a = c_a \bar{p}(\varphi)$ и $i_b = c_b \bar{p}(\varphi)$ выражают зависимость тока i от потенциала φ при значениях приэлектродной концентрации, реализующихся в состояниях системы a и b . Точки a и b определяются касанием i_a и i_b с прямой $ir + \varphi = v$. При уменьшении v положение точек a и b изменяется до тех пор, пока они не сливаются в точке D , соответствующей предельному положению цикла колебаний. Геометрические места этих точек обозначены на рис. 2 ветвями AD и BD . Кривые $i_{01}(\varphi)$ и $i_{02}(\varphi)$ — зависимости стационарных токов от φ , соответствующие двум толщинам

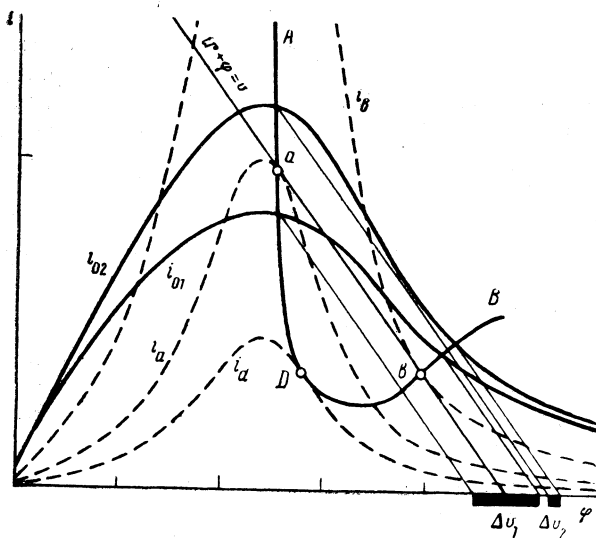


Рис. 2. Изменение области автоколебаний с изменением толщины приэлектродного слоя

приэлектродного слоя $l_2 < l_1$ при постоянной концентрации $\bar{c}$ в массе электролита (рассчитаны по формуле (3) ⁽³⁾ при $G_1 = 0,14$; $G_2 = 0,20$ и $\bar{c} = 7$).

Выясним, как зависит область Δv , в которой происходят автоколебания, от l . Указанное выше необходимое условие в случае l_1 сводится к тому, чтобы точки a и b были расположены по разные стороны от кривой i_{01} . Границы области Δv_1 , в которой это условие соблюдено, даются значениями v , соответствующими точкам пересечения i_{01} с AD (левая граница) и с BD (правая). Аналогично определяется область Δv_2 для другой толщины слоя l_2 . Сопоставление обоих результатов показывает, что границы области Δv существенно зависят от толщины приэлектродного слоя.

Этот вывод находит прямое подтверждение в экспериментальных результатах рис. 3 $a, б, в, г$, где изображены осциллограммы $I - v$, снятые при малой скорости убывания (справа налево) напряжения, $\dot{v} = 0,25$ в/сек, и различных скоростях вращения электрода (соответственно $\omega = 5; 8; 15; 29$ об/сек; с увеличением ω l уменьшается ⁽⁵⁾). В согласии с теорией уменьшение толщины приэлектродного слоя сопровождается сменением области Δv и выходом из нее тех участков оси напряжения, на которых амплитуда автоколебаний мала (рис. 3 $a - в$). С дальнейшим уменьшением l область Δv вырождается (рис. 3 $г$); единичный скачок тока на рис. 3 $г$ представляет собой обусловленный убыванием напряжения переход системы из одного состояния в другое с последующим приходом системы в стационарное состояние.

Заметим, что зависимость области Δv от l является по существу зависимостью Δv от расположения кривой стационарных состояний $i_0(\varphi)$, которая определяется также и концентрацией в массе раствора $\bar{c}$. Обычно $\bar{c}$ остается

постоянным в серии опытов с различным l . Зависимость области Δv от c при постоянных l и r устанавливается теми же рассуждениями, если учесть, что i_0 увеличивается пропорционально $\bar{c}$; постоянство r при этом обеспечивается введением дополнительного внешнего сопротивления по мере уменьшения сопротивления электролита. Одновременным изменением l и $\bar{c}$ можно частично или полностью (при больших l) компенсировать их влияние на Δv .

Благодаря высокой крутизне ветви AD смещение δv левой границы области Δv может быть использовано для оценки сопротивления системы r (см. рис. 2); $r \cong \delta v / \delta I$, где δI — соответствующее смещению изменение ста-

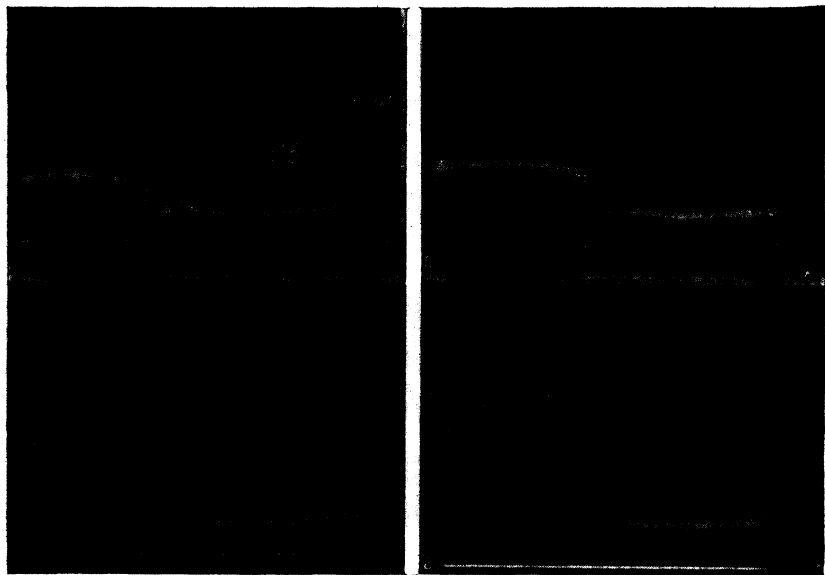


Рис. 3. Экспериментальное исследование автоколебаний при различной толщине приэлектродного слоя. Медный дисковый вращающийся электрод, $2\lambda = 1,9$ мм; второй электрод — пластина платины; $3,7 \cdot 10^{-3}$ М $K_2S_2O_8$ (начало осциллограммы b сдвинуто по отношению к остальным влево на 0,04 в)

ционарного (предельного) тока левой границы. Сопоставление осциллограмм рис. 3а и 3в дает $\delta v = 0,09$ в, $\delta I = 40$ мкА и $r = 2,2 \cdot 10^3$ ом. Для сравнения вычислим сопротивление системы другим путем. В данном случае (рис. 1 и 3) внешнее сопротивление не введено и r определяется сопротивлением электролита, в который погружен дисковый электрод радиуса λ . Решая соответствующую краевую задачу, нетрудно показать, что в режиме предельного тока падения напряжения при прохождении тока через электролит составляют в центре и на краю диска:

$$u(0) = \frac{i}{\sigma} \lambda, \quad u(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{i}{\sigma} \lambda,$$

где σ — удельная электропроводность раствора, i — плотность тока на диск. Как и капельный электрод, дисковый электрод неэквипотенциален ($u(0)/u(\lambda) = \pi/2$), и поэтому под сопротивлением системы подразумевается значение, заключающееся между r_0 и r_λ , приведенными к центру и краю диска, $r_c = u(\rho)/I$. Так как $I = \pi \lambda^2 i$, то $r_0 = 1/\pi \sigma \lambda$ и $r_\lambda = 2/\pi^2 \sigma \lambda$. Для $3,7 \cdot 10^{-3}$ М $K_2S_2O_8$ $\sigma = 1,18 \cdot 10^{-3}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Отсюда $r_0 = 2,7 \cdot 10^3$ ом, $r_\lambda = 1,7 \cdot 10^3$ ом. Таким образом, выполнено $r_\lambda < r < r_0$, что подтверждает предположения, использованные выше при расчете r .

В соответствии с теорией ⁽³⁾ находятся и такие факты (рис. 3), как неизменность (при фиксированном v) амплитуды автоколебаний при изме-

нении l и уменьшение периода автоколебаний за счет сокращения той его части, в которой ток мал; с уменьшением l происходит увеличение отношения p той части периода, в которой ток велик, ко всему периоду. Точный вывод формулы для частоты (ν) автоколебаний (который будет опубликован в ближайшее время) показывает, что при фиксированном ν с уменьшением l ν изменяется немонотонно — вначале возрастает, достигает при $p \approx 1/2$ максимума и затем убывает до нуля. Отдельные участки этой зависимости возможно экспериментально наблюдать в тех условиях, когда при изменении в соответствующих пределах l напряжение ν продолжает оставаться в области $\Delta\nu$ (последняя, как было показано выше, смещается с изменением l). В условиях опытов рис. 3 наблюдению доступен тот участок зависимости, которому соответствуют значения $p < 1/2$.

Неодинаковое в геометрическом отношении расположение различных участков поверхности электрода в реальных системах приводит к тому, что наступление одной и той же стадии процесса в различных точках электрода несколько рассредоточено во времени. Однако благодаря взаимному влиянию различных участков одного и того же электрода разброс во времени невелик и случаи интерференции могут наблюдаться лишь на границах области колебаний. Вызываемая неравномерностью неэквивалентности электрода может быть значительно снижена в тех случаях, когда допустимо добавление к раствору значительного избытка постороннего электролита (системы с K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 (4)).

Анализ результатов, полученных при исследовании автоколебаний в свободных от пассивации системах, выявляет особенность в поведении электролитических систем, имеющих падающую характеристику; она заключается в возможности весьма быстрых переходов. Примером служит переход из состояния с малым расходом вещества в состояние с большим расходом (резкий подъем тока на переднем фронте колебаний, рис. 3). Он ускоряется тем, что перезарядка двойного электрического слоя, связанная с изменением потенциала электрода, происходит за счет электровосстановления, скорость которого в системе с падающей характеристикой возрастает при сдвиге потенциала в положительную сторону. Часть отрицательного электричества, потребляемого в реакции электровосстановления, стекает с металлической обкладки двойного слоя, которая приобретает более положительный заряд в соответствии с более положительным потенциалом электрода.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, 132, 388 (1960).
² А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 136, 1158 (1961). ³ А. Я. Гохштейн, ДАН, 140, 1114 (1961). ⁴ Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1827 (1955). ⁵ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959.