Доклады Академии наук СССР
1960. Том 134, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и Ю. А. ЧИЗМАДЖЕВ

КОНВЕКТИВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

При электровосстановлении анионов персульфата на ртутном капельном электроде А. Я. Гохштейном и А. Н. Фрумкиным (1) были обнаружены незатухающие самопроизвольные колебания потенциала капли и тока, текущего через каплю. Опыты показали, что эти колебания происходят в области падающей ветви поляризационной характеристики при наличии тангенциальных движений поверхности ртути. Торможение последних приводит к стабилизации стационарного прохождения тока. Ртутный капельный электрод как динамическая система обладает бесконечным числом степеней свободы, так как потенциал и концентрация ионов не являются постоянными вдоль поверхности. Однако из опыта следует (1), что амплитуда колебаний потенциала вдоль поверхности, вызывающих механические колебания ртутной капли, мала по сравнению с амплитудой колебаний среднего потенциала (рис. 1). Это дает возможность рассматривать задачу о колебаниях средних величин с помощью модели с конечным числом степеней свободы. Ранее было показано (2), что модель 1-го порядка при наличии однозначной поляризационной характеристики автоколебательных явлений не описывает. Поэтому мы будем рассматривать ртутный капельный электрод при наличии тангенциальных движений как систему 2-го порядка. Выбор динамических переменных обладает известной степенью произвола и требует пояснения.

Введем сферическую систему координат, начало которой поместим в центр капли радиуса a. Распределения концентраций ионов и потенциала, инвариантные по отношению к поворотам вокруг оси z (см. рис. 2), будут зависеть от радиуса r и угла θ, отсчитываемого от оси z в плоскости чертежа. Весь объем раствора разобьем на три области: внешнюю обкладку диффузного двойного слоя, заключенную в пределах $a < r < a + \delta$; электронейтральную область переменной концентрации $a + \delta < r < a + d$ и основной объем раствора с постоянной концентрацией $r > a + d$. Как известно (3), в стационарном состоянии ток электрохимической реакции восстановления анионов персульфата может быть выражен через концентрацию реагирующего вещества по формуле

$$j = c_s f (\varphi_{\text{мет}} - \varphi_s). \qquad (1)$$

Период наблюдавшихся колебаний $\tau \sim 10^{-2}$ сек. много больше времени релаксации двойного слоя $\tau_\delta \sim 10^{-6}$ сек. Такое соотношение времен показывает, что процессы в области двойного слоя не играют существенной роли при возникновении колебаний. Поэтому мы будем пользоваться равенством (1), считая двойной слой безынерционным. Таким образом, в качестве одной динамической переменной мы выбираем концентрацию анионов c_s при $r = a + \delta$. Для дальнейшего удобно, пользуясь малостью δ по сравнению с d, рассматривать область двойного слоя как поверхность и ввести эффективную поверхностную концентрацию анионов Γ, которая связана с объемной концентрацией c соотношением $\Gamma = \int_a^{a+\delta} c(r)dr$.

Легко видеть, что Γ удовлетворяет неравенству $\Gamma \leqslant c_s \delta$. В качестве второй динамической переменной удобно выбрать скачок потенциала $\varphi = \varphi_{\text{мет}} - \varphi_s$, где $\varphi_{\text{мет}}$ — потенциал металлической обкладки двойного слоя, φ_s — потенциал на сфере радиуса $a + \delta$, зависящий от угла θ.

Напишем уравнения, которые описывают поведение величин φ и Γ во времени. Закон сохранения заряда для цепи, изображенной на рис. 2, имеет вид:

$$\frac{E - \varphi_{\text{мет}}}{R} = C_0 \int \frac{\partial (\varphi_{\text{мет}} - \varphi_s)}{\partial t} ds + \int j \, ds, \tag{2}$$

где R — сопротивление внешней цепи, E — приложенное напряжение, C_0 — емкость двойного слоя на 1 см^2. В левой части уравнения написан

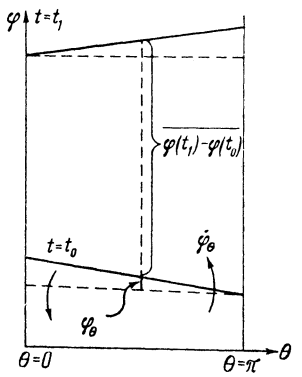

Рис. 1

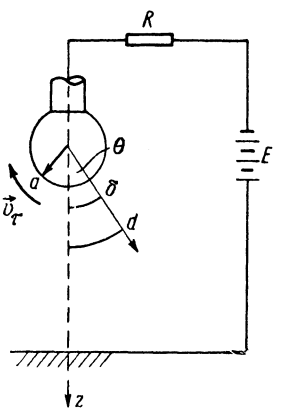

Рис. 2

полный ток, протекающий через цепь, который равен сумме интегрального емкостного тока и интегрального тока электрохимической реакции. Мы будем предполагать, что величина поверхности капли не меняется во времени. Предположим далее, что $\varphi_s \ll \varphi_{\text{мет}}$. Тогда уравнение (2) можно переписать в дифференциальной форме

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{E - \varphi}{RC} - \frac{K}{C} [\varphi_0 - \varphi] \Gamma, \tag{3}$$

если аппроксимировать поляризационную характеристику в области падающей ветви линейной убывающей функцией $j = K_0 [\varphi_0 - \varphi] \Gamma$ и ввести емкость капли C.

Напишем закон сохранения для числа анионов с учетом тангенциального электрокапиллярного движения поверхности ([4]) в виде

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = I_{\text{диф}} - \frac{1}{nF} j(\varphi, \Gamma) - \operatorname{div}_s (\Gamma \mathbf{v}_\tau). \tag{4}$$

Согласно этому уравнению, поверхностная концентрация анионов растет за счет диффузии из объема, убывает за счет тока реакции, а также изменяется под действием тангенциального переноса, который описывается поверхностной дивергенцией $\operatorname{div}_s (\Gamma \mathbf{v}_\tau)$. Если изменение концентрации вдоль поверхности капли мало, то

$$\operatorname{div}_s (\Gamma \mathbf{v}_\tau) \simeq \Gamma \operatorname{div}_s (\mathbf{v}_\tau),$$

и уравнение (4) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = I_{\text{диф}} - \frac{1}{nF} j(\varphi, \Gamma) - \Gamma \operatorname{div}_s (\mathbf{v}_\tau). \tag{5}$$

Рассмотрим случай, когда стационарное состояние φ^0, Γ^0 единственно. Если оно неустойчиво, то, согласно выводам теории колебаний ([5]), можно ожидать возникновения периодического процесса. Таким образом,

вопрос о возможности колебаний сводится к вопросу об устойчивости стационарного состояния. Устойчивость последнего определяется знаком выражения ([5])

$$\sigma = \left[-\frac{1}{RC} - \frac{1}{C}\frac{\partial j}{\partial \varphi}\right]_{\varphi^0, \Gamma^0} + \left[\frac{\partial I_{\text{диф}}}{\partial \Gamma} - \frac{1}{nF}\frac{\partial j}{\partial \Gamma} - \operatorname{div}_s(\mathbf{v}_\tau)\right]_{\varphi^0, \Gamma^0}. \quad (6)$$

Особо следует отметить, что все величины в (6) должны быть вычислены в стационарном состоянии.

Воспользовавшись известным ([4]) выражением для поверхностной дивергенции $\operatorname{div}_s(\mathbf{v}_\tau) = \frac{2v_0(\varphi)}{a}\cos\theta$, где $v_0(\varphi)$ — скорость на экваторе, получим выражение для σ:

$$\sigma = \frac{1}{C}\left(-\frac{1}{R} + K\Gamma^0\right) + \left[\frac{\partial I_{\text{диф}}}{\partial \Gamma} - \frac{K}{nF}(\varphi_0 - \varphi^0) - \frac{2v_0}{a}\cos\theta\right]. \quad (7)$$

Знак плюс у $v_0(\varphi)$ отвечает движению снизу вверх.

Стационарное состояние единственно только при $\left|\frac{1}{R}\right| > K\Gamma^0$. Первый член в формуле (7) отрицателен. Следовательно, стационарное состояние может оказаться неустойчивым только в том случае, когда выражение в квадратной скобке положительно. Первый член в квадратной скобке, отвечающий диффузии из объема, отрицателен. Действительно,

$$\frac{\partial I_{\text{диф}}}{\partial \Gamma} = \frac{\partial I_{\text{диф}}}{\partial c_s}\frac{\partial c_s}{\partial \Gamma} \sim \frac{\partial}{\partial c_s}\left[D\,\frac{c_0 - c_s}{d}\right]\frac{1}{\delta} = -\frac{D}{d\delta} < 0.$$

Второй член, отвечающий реакции, также отрицателен. Последний же, конвективный член становится положительным при $\theta > \pi/2$.

Таким образом, из формулы (7) следует ряд выводов:

1. Неустойчивость может возникнуть только в области падающей характеристики.

2. Для возникновения неустойчивости, наряду с этим, необходимо наличие достаточно интенсивного тангенциального движения.

3. В отсутствие тангенциального движения стационарное состояние на падающей характеристике в области единственности является устойчивым, и автоколебания невозможны.

4. Диффузия, в противоположность конвекции, способствует стабилизации стационарного состояния. Можно грубо оценить порядок тангенциальной скорости, которая может привести к неустойчивости. Из формулы (7) имеем:

$$v_0 > v_{\text{кр}} = \frac{aD}{d\delta} \sim 10^{-1} \text{ см/сек}. \quad (8)$$

5. Из формулы (8) следует, что с ростом диаметра капли возникновение неустойчивости затрудняется, что согласуется с результатами экспериментов ([1]).

6. Из полученных формул явствует, что критическая скорость $v_{\text{кр}}$ и критический радиус $a_{\text{кр}}$ зависят от приложенного напряжения, что согласуется с опытными данными ([1]).

7. На опыте ([1]) колебания поверхности сильнее выражены в экранированной части электрода. Это находится в согласии с теоретическим выводом, из которого следует, что неустойчивость возникает при $\theta > \pi/2$.

8. Период колебаний в такой системе должен быть порядка $T \sim RC$. Точность этой оценки невелика, но вычисленное значение $T \sim 100$ гц хорошо согласуется с экспериментом: 60 гц $< T <$ 175 гц.

Физический механизм процесса колебаний можно представить следующим образом. Выведем систему из стационарного состояния φ^0, Γ^0, сообщив ей малое приращение $+\Delta\varphi$. Это приведет к падению и тока реакции j, и

тока внешней цепи $\frac{E-\varphi}{R}$. Однако в области единственности ток реакции уменьшается сильнее, чем ток внешней цепи. Это вызывает падение потенциала. Концентрация в результате этого процесса возрастает, что приводит к росту тока реакции j. Наличие двух степеней свободы у системы приводит к тому, что ток реакции и потенциал проскакивают стационарное состояние на $-\Delta\varphi$, а затем начинают падать. При наличии достаточно интенсивного конвективного движения амплитуда этих колебаний начинает возрастать, и система уходит в область восходящей характеристики, которая играет роль ограничителя амплитуды колебаний. Форма колебаний может быть весьма сложной, значительно отличаясь от синусоидальной.

Можно, наконец, высказать некоторые соображения о характере распределения потенциала вдоль капли в процессе колебаний. Обозначая через φ_θ и Γ_θ малые отклонения от средних, вычисленные вдоль поверхности, перепишем уравнения (4) и (5) в виде

$$C\frac{\partial\varphi_\theta}{\partial t} = \left(-\frac{1}{R} - \frac{\partial j}{\partial\varphi}\right)\varphi_\theta - \frac{\partial j}{\partial\Gamma}\Gamma_\theta,$$

$$\frac{\partial\Gamma_\theta}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial\varphi}\varphi_\theta - \frac{\partial j}{\partial\Gamma}\Gamma_\theta + \frac{\partial I_{\text{диф}}}{\partial\Gamma}\Gamma_\theta - \frac{\partial\,\mathrm{div}_s(\Gamma\,\mathbf{v}_\tau)}{\partial\mathbf{v}}\,d\mathbf{v} - \frac{\partial\,\mathrm{div}_s(\Gamma\,\mathbf{v}_\tau)}{\partial\Gamma}\Gamma_\theta \qquad (9)$$

и исследуем их на устойчивость. Легко видеть, что «локальная» устойчивость определяется тем же выражением σ, что и устойчивость в среднем, откуда следует, что макроскопические колебания должны сопровождаться перераспределением потенциала вдоль поверхности. Из (9) следует, что скорость изменения локального потенциала имеет разный знак (рис. 1) при положительных и отрицательных φ_θ.

Развитая теория основана на полуколичественной теории полярографических максимумов и не может претендовать на численное согласие с опытом. Основным результатом работы является выявление особой роли тангенциальных движений для возникновения неустойчивости в электрохимической системе.

Приносим благодарность акад. А. Н. Фрумкину за обсуждение результатов работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, **132**, № 2 (1960). [2] Ю. А. Чизмаджев, ДАН, **133**, № 5 (1960). [3] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952. [4] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959. [5] А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний, 1959.