

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. Ю. ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

ІГОР АРОНОВИЧ ВІНІДЕР

ВПЛИВ КІНЕТИКИ І УМОВ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕСУ НА  
СТІЙКІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СИСТЕМИ

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

ЧЕРНІВЦІ - 1994



Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Чернівецькому

Науковий керівник – доктор фізико – математичних наук,  
професор Василь Васильович Нечипорук.

Офіційні опоненти:

1. доктор хімічних наук, професор

Брій Олександрович Тарасенко.

2. кандидат фізико-математичних наук

Євген Ярославович Чапля

Провідна установа – Інститут загальної та неорганічної хімії ім.  
В. І. Вернадського НАН України.

Захист відбудеться "15" вересня 1994 р. о 15.00 на засіданні  
спеціалізованої Вченої ради К 07. 01. 01 при Чернівецькому  
держуніверситеті за адресою: 274012 Чернівці, вул. Коцюбинсько-  
го, 2, хімічний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ЧДУ  
за адресою: Чернівці, вул. Л. Українки, 23

Автореферат розісланий "2" 08 \_\_\_\_\_ 1994 року.

Вчений секретар

спеціалізованої Вченої ради.

Олександр Семенович Лявинець.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Проблема інтенсифікації виробництва потребує здійснення технологічних режимів далеко від термодинамічної рівноваги – в області нелінійної залежності потоків в від термодинамічних сил. При цьому, у випадку досягнення критичного значення термодинамічних сил відбувається ріст флуктуацій інтенсивних величин, що призводить до різкої зміни динамічних характеристик системи і утворення дисипативних структур. Останні, як правило, бувають корисним, хоча у деяких випадках дають і небажані результати.

Дослідження явищ самоорганізації потребує розкриття загальних закономірностей поведінки електрохімічних систем, знаходження критеріїв переходу системи на нетермодинамічну вітку.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках науково-дослідної роботи кафедри фізичної ХДУ, дослідницької теми "Вивчення закономірностей динаміки електрохімічних систем в умовах самоорганізації і стаціонарності".

Метою роботи було пояснити яким чином проявляється неколизна нестійкість в електрохімічній системі з обмеженими електродами; які параметри системи відіграють визначальну роль в її розвитку і чим така нестійкість суттєво відрізняється від відомого електрохімічного аналогу нестійкості Гелля-Бенара у системі з "нескінченними електродами".

Крім цього малося на увазі побудувати математичну модель для іншого прояву неколивної нестійкості – розвитку полярографічних максимумів у системі рідкий електрод – рідкий електроліт завдяки ефекту Мерангоні. Ця математична модель повинна була врахувати вплив на поведінку електрохімічної системи кінетичних факторів процесу – співвідношення коефіцієнтів дифузії окисленої та відновленої форм, наявності, чи відсутності специфічної адсорбції електроактивного компонента, присутності в системі ПАР та Іп. Планувалося також розглянути і складнішу модель, в якій враховуються і геометричні розміри комірки.

Наукова новизна. І. По оригінальній методиці досліджено прояви нестійкості Гелля-Бенара в системі з малими дисковими електродами в різних режимах електролізу. Вперше встановлена

залежність порогу конвективної нестійкості у такій системі від її геометричних розмірів.

2. Зафіксовано явище розділу суцільного "конвекційного шару" у досліджуваній системі і вивчена залежність його товщини від умов проведення реакції.

3. Побудована математична модель для пояснення появи полярнографічних максимумів 1-го і 3-го роду, котра враховує кінетику і режим проведення електрохімічної реакції.

Практична цінність. Знайдені критичні умови появи гідродинамічної нестійкості, що веде до утворення конвекційних структур. Результати можуть бути застосовані на гальванічних виробництвах для підвищення виходу по струму у випадку лімітуючої стадії дифузії.

Побудована математична модель неколивної нестійкості дає результати, які не протирічать відомим і демонструють задовільну кореляцію з експериментальними літературними даними. Це дозволяє сподіватись на використання наведеної моделі для подальших досліджень стаціонарної нестійкості електрохімічних систем.

На захист виводяться:

- результати вивчення конвективної нестійкості електрохімічної системи з малими електродами - дані про зміну критичного градієнту концентрації  $\beta_c$  зі зміною міжелектродної відстані у системі, що вивчалась;
- висновок про залежність  $\beta_c$  від режиму проведення процесу (гальвано- чи потенціостатичного);
- висновок про розділення суцільної системи конвективних комірок в міжелектродному просторі на окремі приелектродні системи, між якими розташований шар "неконвективного" електроліту і дані про відстані, при яких це відбувається в гальвано- і потенціостатичному режиміх електролізу;
- математична модель, яка пояснює появу полярнографічних максимумів 1-го та 3-го роду і враховує кінетичні особливості процесу; результати її розв'язку для системи з нескінченними шарами електроду і електроліту;
- результати розв'язку цієї математичної моделі для більш складного випадку - з урахуванням кінцевих глибин шарів електроду та електроліту, дані про вплив на стійкість електрохімічної системи заряду електроактивного іону, його

коефіцієнту дифузії, співвідношення глибини електроду та електроліту і адсорбційної здатності ПАР.

Публікації і апробація роботи. Основний зміст роботи викладено у 3-ох наукових статтях, опублікованих у центральних наукових журналах Росії, України та Польщі.

Положення дисертації також представлялись на міжнародній конференції по хімічній технології, конструюванню хімічного обладнання і автоматизації CHISA '93 (Прага, 1993), на науково-технічних семінарах Інституту фізичної хімії АН Польщі (Варшава, 1993, 1994), на засіданні сектору "Електрохімія" ІЗХХ України, семінарах викладачів та співробітників кафедри фізичної хімії ЧДУ.

Об'єм та структура роботи. Дисертація викладена на 110 сторінках машинописного тексту і складається з вступу, 3-х глав, закінчення, висновків, додатку, списку використаних літературних джерел (92 найменування), 11 малюнків, 3 таблиць.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі подаються найбільш загальні положення про явище самоорганізації в електрохімічних системах, обґрунтовується вибір проблеми для дослідження.

В першій главі зроблено стислий огляд наявної в літературі інформації щодо особливостей прояву нестійкості при різних умовах електролізу. Огляд стосується як коливних, так і неколивних явищ. Приведені випадки коливної нестійкості при анодному окисненні металів, що здатні пасивуватись, при електровідновленні катіонів і аніонів, при окисненні водню на платиновому електроді та ін.

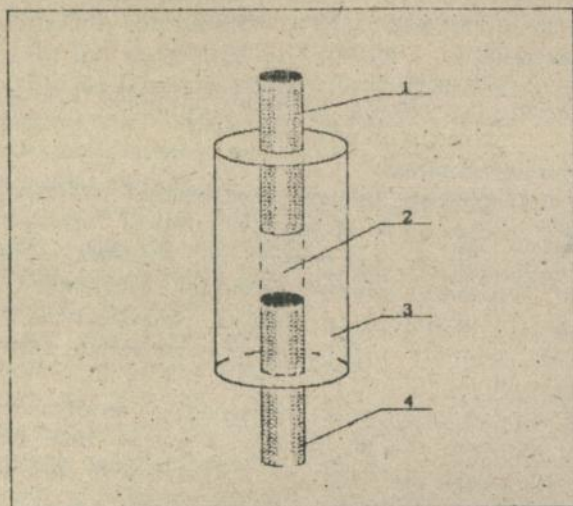
Наводяться відомі різновиди стаціонарної нестійкості в електрохімічних системах рідкий електрод - розчин електроліту: полярографічні максимуми, що виникають у відсутності (максимуми I-го роду) або при наявності (3-го роду) у системі поверхнево-активної речовини (ПАР).

У цьому розділі наведені також основні прийоми розрахунків, що використовуються при аналізі стійкості системи диференціальних рівнянь, в ході теоретичного розгляду поведінки електрохімічних систем. Оскільки дослідження такого роду були важливою часткою нашої роботи, хід аналізу по першому методу Ліяпунова наведений практично у повному обсязі.

Далі приводиться схема аналізу стовбовею конкретною явище -

виникнення системи конвекційних комірок Релевського типу при електролізі розведеного розчину мідного купоросу в горизонтально розташованими мідними електродами нескінченної площі.

В другій главі описане експериментальне дослідження Релевської нестійкості в електрохімічній комірці з дисковими електродами досить малої площі. Метою його було вивчення залежності критичних параметрів, що ведуть до появи конвекційної нестійкості електрохімічної системи від зміни міжелектродної відстані і умов проведення процесу, оцінка кореляції одержаних результатів з відомими експериментальними даними щодо вивчення аналогічної системи з електродами великої площі.

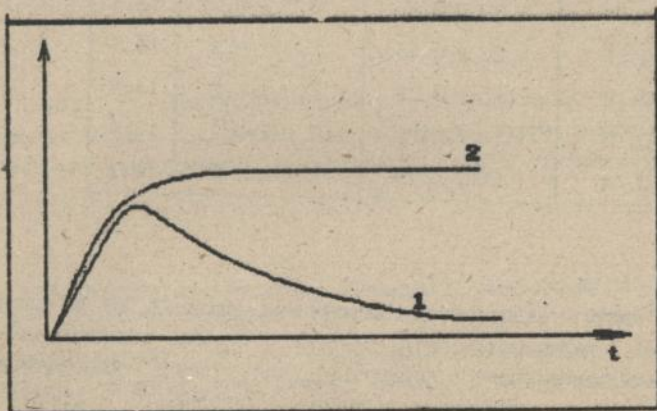


Мал. 1. Схема комірки, що застосовувалась для вивчення конвекційної нестійкості в системі з малими електродами. 1 - анод, 2 - електроліт в міжелектродному просторі, 3 - пластиковий циліндр, 4 - катод.

В якості об'єкта дослідження була обрана електрохімічна комірка циліндричної форми з дисковими електродами діаметром  $1,71 \text{ мм}$  ( мал. 1), заповнена розчином  $\text{CuSO}_4$  ( $C \approx 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) і занурена в стакан з цим розчином, до якого через проміжну ємність під'єднувався хлороріоний електрод порівняння. Верхній електрод комірки використовувався в якості робочого; нижній - допоміжний. Через завори між тілом електрода і стінками комірки підтримувався необхідний електролітичний контакт з розчином в стакані. Вся система під'єднувалась до потенціостату ПИ-50-І.І по стандартній схемі трьохелектродного включення.

При верхньому розташуванні аноду і дослідженні в режимі гальваностатичних вимірів ми спостерігали характерну для появи конвекційної нестійкості зміну вигляду кривих залежності потенціалу робочого електрода  $\varphi_{\text{рр}}$  від часу  $t$  ( мал. 2).

Безпосередньо вимірюваними параметрами для даної відстані  $d$  були величина критичного струму появи конвекційної нестійкості  $I_{\text{crit}}$ , граничного дифузійного струму  $I_{\text{lim}}$ . Результати їх вимірювання і обчислені на базі цих даних величини  $\beta$  - градієнту концентрації електроактивного іону наведені в таблиці І.



Мал. 2. Типовий вигляд гальваностатичних кривих: при появі нестійкості Релея-Бенара (1); в конвективно-стійкій системі (2).

Таблиця I.

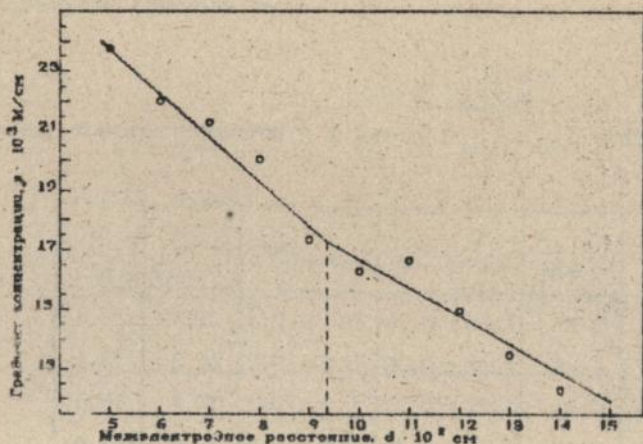
Залежність  $I_{crit}$  і  $I_{lim}$  від  $d$  для слідуєчих значень параметрів:  $c_0 = 2.6 \text{ мм}$ ;  $D = 4.84 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\partial\rho/\partial c = 0.18 \frac{\text{г}/\text{см}^3}{\text{М}}$ ;  $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

$d$ , см	$I_{crit}$ , мкА	$I_{lim}$ , мкА	$\beta, \frac{\text{М}}{\text{л}\cdot\text{см}} \times 10^3$
0.05	$1.70 \pm 0.05$	$5.7 \pm 0.2$	23.8
0.06	$1.65 \pm 0.04$	$5.0 \pm 0.2$	22.0
0.07	$1.68 \pm 0.07$	$4.5 \pm 0.2$	21.3
0.08	$1.65 \pm 0.20$	$4.1 \pm 0.2$	20.1
0.09	$1.40 \pm 0.25$	$3.6 \pm 0.2$	17.3
0.10	$1.30 \pm 0.22$	$3.2 \pm 0.2$	16.3
0.11	$1.33 \pm 0.24$	$2.9 \pm 0.2$	16.7
0.12	$1.25 \pm 0.26$	$2.8 \pm 0.2$	14.9
0.13	$1.13 \pm 0.22$	$2.6 \pm 0.2$	13.1
0.14	$1.08 \pm 0.19$	$2.5 \pm 0.2$	12.3

У зв'язку з відсутністю теоретичних вислудок що до прояву настійкості в електрохімічній системі з малими електродами, в якості альтернативного параметра для опису конвективної настійкості ми обрали величину критичного градиєнту концентрації.

Залежність  $\beta$  від  $d$  для гальваностатичних умов електролізу зображена на малюнку 3. Видно, що зі збільшенням  $d$  величина градиєнту концентрації, необхідного для запуску конвекції, зменшується. Це дає змогу стверджувати, що збільшення відстані

між електродами вносить destabilізуючий внесок у стійкість певної системи.



Мал. 3. Критичний градієнт концентрації  $\beta$  як функція міжелектродної відстані. На одержані експериментальні точки накладені розраховані на комп'ютері лінії лінійних регресійних поліномів.

Слідуючим етапом було проведення аналогічного дослідження для потенціостатичних умов електролізу. При цьому ми використовували ту ж електрохімічну комірку, як і при гальваностатичних дослідженнях (мал. 1). На робочий електрод ми подавали деякий потенціал, реєструючи струм, що тече через електрохімічну комірку. У випадку існування конвекційної нестійкості крива залежності струму  $I$  від часу  $t$  набувала специфічного вигляду (див мал. 4). Безпосередньо реєстрованими параметрами в потенціостатичному режимі також були критичний струм появи конвекційної нестійкості і граничний дифузійний

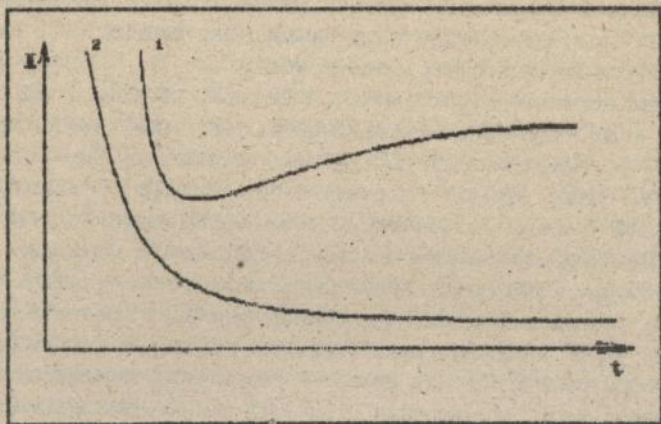
струм (остання виявився однаковим для ідентичних відстаней як у гальвано-, так і в потенціостатичних умовах). Одержані значення струмів і деякі розраховані на їх основі величини наведені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Залежність  $I_{crit}$ ,  $I_{lim}$  і  $\beta$  від  $d$  в потенціостатичних умовах електролізу.

$d$ , см	$d/S, \frac{1}{\times 10^2 \text{ см}}$	$I_{crit}$ , мкА	$I_{lim}$ , мкА	$\frac{I_{crit}}{I_{lim}} \times 10^2$	$\beta, \frac{\text{М}}{\text{л} \cdot \text{см}} \times 10^3$
0.050	2.17	1.60 ± 0.24	5.7 ± 0.2	28.1	22.4
0.055	2.39	1.42 ± 0.30	5.4 ± 0.2	26.3	19.1
0.060	2.61	1.37 ± 0.39	5.7 ± 0.2	27.4	18.3
0.065	2.83	1.14 ± 0.30	4.8 ± 0.2	23.8	14.6
0.070	3.04	1.02 ± 0.26	4.5 ± 0.2	22.7	13.0
0.075	3.26	0.85 ± 0.28	4.2 ± 0.2	20.2	10.7
0.080	3.48	0.91 ± 0.26	4.1 ± 0.2	22.2	11.1
0.090	3.91	0.90 ± 0.18	3.6 ± 0.2	25.0	11.1
0.100	4.35	0.85 ± 0.15	3.2 ± 0.2	26.5	10.6
0.110	4.78	0.82 ± 0.12	2.9 ± 0.2	28.3	10.3
0.120	5.22	0.76 ± 0.10	2.8 ± 0.2	27.1	9.1
0.130	5.65	0.70 ± 0.11	2.6 ± 0.2	26.9	8.3
0.140	6.09	0.65 ± 0.07	2.5 ± 0.2	26.0	7.4
0.150	6.52	0.58 ± 0.07	2.2 ± 0.2	26.4	7.0

Як видно із мал 5., зі збільшенням  $d$  величина  $\beta_c$  зменшується, тобто електрохімічна система виходить зі стану рівноваги при меншому значенні діючої на неї сили. Співставляючи малюнки 3 і 5, можна зробити висновок, що при однаковій відстані між електродами стійкість системи в гальваностатичних умовах буде вищою, ніж в потенціостатичних.



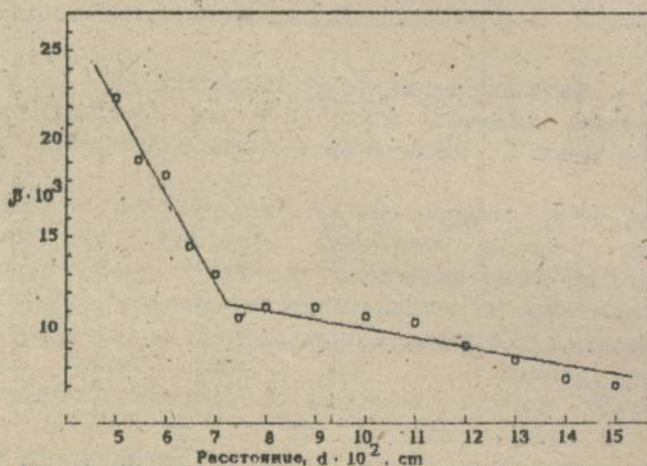
Мал. 4. Загальний вигляд кривих залежності струм  $I$  - час  $t$  при виникненні конвекції (лінія 1) і при звичайних умовах електролізу (лінія 2). Режим роботи - потенціостатичний.

Таким чином, знайдено, що для електрохімічної системи, що вивчається величина критичного градієнту концентрації, необхідного для появи конвективної нестійкості при інших рівних умовах, буде вища в гальваностатичному режимі, ніж потенціостатичному. В обох випадках  $\beta_c$  зменшується із зростанням  $d$ .

Криві залежності  $\beta_c$  від  $d$  мають помітні зломи. Співставляючи одержані результати з відомими літературними даними, ми зробили висновок про те, що вказане явище відбувається за рахунок розриву "суцільного конвективного шару" на окремі катодний і анодний шари. Наші експерименти показали, що гранична товщина конвективних шарів теж залежить від умов проведення електрохімічного перетворення. Як можна побачити в малюнків 3 і 5, вона складає 0,094 см для гальваностатичного і 0,073 см. для потенціостатичного електролізу. Така інтерпретація

с джржаних зламів дозволяє коректно пояснити відомі з літератури результати, - візуально зафіксовану конвекційну нестійкість, яка не проявляється на електричних властивостях.

Описаний феномен мав місце при відстанях порядку 4 мм, в той час, коли "суцільний конвективний шар" вже давно був розірваний. В цьому випадку конвективна нестійкість має місце фактично у дуже вузьких порівняно з загальною відстанню приелектродних шарів (що дійсно і було зафіксовано) і зміна електричного опору за рахунок виникнення конвекції порівняно з загальним опором електроліту буде, природньо, дуже незначна. За приблизними і зрахунками для наведеного прикладу "конвекційний електроліт" буде складати лише близько чверті всього шару. Цілковито закономірно, що досить незначні навіть при нерозірваному "конвективному шарі" спотворення отриманих кривих, на відстанях порядку 4 мм. пройнуть за межами чутливості апаратури і лишаться непомітними.



Мал. 5. Залежність критичного градієнта концентрації  $\beta_c$  від величини міжелектродної відстані  $d$ . На експериментальні дані (позначені кружечками) накладені розраховані на ЕОМ регресійні прямі.

Третя глава присв'ячена математичному моделюванню електрохімічної системи для якісного теоретичного пояснення

виникнення полярографічних максимумів I-го і 3-го роду.

Розглядається модель електрохімічної системи, що складається з напівнескінчених шарів ртутного електроду і рідкого електроліту. При цьому вважається, що температурні градієнти відсутні, границя розділу фаз плюсна і лежить в площині  $XOY$ . Зовнішні границі тверді, флуктуації концентрацій і швидкостей на них відсутні. Вісь  $OZ$  спрямована у бік електроліту, що містить електроактивний іон, фоновий електроліт і добавку нелінійної ПАР. На рідкому електроді протікає реакція відновлення іонів металу, а атоми, що утворюються, дифундують в тіло рідкого електроду. Для такої системи математична модель складається з рівнянь Нав'є - Стокса, нестискуємості і балансу маси для всіх компонентів, що приймають участь в реакції.

$$\frac{\partial v^{(1)}}{\partial t} + (v^{(1)} \cdot \nabla) v^{(1)} = - \frac{\nabla p}{\rho_{\text{ст}}} + \frac{\eta}{\rho_{\text{ст}}} \nabla^2 v^{(1)},$$

$$\nabla \cdot v^{(1)} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + (v^{(1)} \cdot \nabla) C_1 = D_1 \nabla^2 C_1,$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (v^{(1)} \cdot \nabla) C_i = D_i \nabla^2 C_i, \quad (i = 1, 2)$$

в граничних умовах:

$$\text{при } z = \pm \infty: v^{(1)} = 0; C_i = C_{i\infty}; C_i \Big|_{z=+\infty} = C_{i\infty}, \quad (2)$$

$$v^{(1)} = v^{(2)} = 0; \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} - v_z^{(1)} C_1 = \frac{I}{nF};$$

$$\frac{\partial v_z^{(1)}}{\partial z} = \frac{\partial v_z^{(2)}}{\partial z}; \quad D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} - v_z^{(2)} C_2 = v_{\text{адс}};$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \eta_2 \left( \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial x} + \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial z} \right) - \eta_1 \left( \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial x} + \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial z} \right);$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = \eta_2 \left( \frac{\partial v_y^{(2)}}{\partial y} + \frac{\partial v_y^{(2)}}{\partial z} \right) - \eta_1 \left( \frac{\partial v_y^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial v_y^{(1)}}{\partial z} \right); \quad (3)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} - v_z^{(1)} C_1 = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} - v_z^{(2)} C_2;$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D_{\Pi} \operatorname{div}_{\Pi} \nabla_{\Pi} \Gamma - \operatorname{div}_{\Pi} (\Gamma \cdot v_{\Pi}) + v_{\text{адс}},$$

тут  $v$  - швидкість руху рідини,  $\rho_0$  - густина фази,  $C_1, D_1$  - відповідно молярні концентрації та коефіцієнти дифузії окисленої ( $i = 1$ ) і відновленої ( $i = 2$ ) форм,  $C_2, D_2$  - концентрація і коефіцієнт дифузії НАР,  $\Gamma$  - величина адсорбції,  $\nu p$  - тиск, що являє собою відхилення від гідростатичного;  $\eta$  - коефіцієнт динамічної в'язкості,  $\sigma$  - поверхневий натяг,  $I$  - густина струму електродної реакції,  $v_{\text{адс}}$  - швидкість адсорбції,  $\Gamma$  - величина адсорбції,  $D_{\Pi}$  - поверхневий коефіцієнт дифузії адсорбованого компонента,  $\operatorname{div}_{\Pi} \cdot v_{\Pi}$  - дивергенція і швидкість по поверхні.

Приймаючи до уваги умови макроскопічної нерухомості рідини, постійне значення градієнту концентрації і відсутність адсорбції, двічі застосовуючи операцію ротора до першого рівняння системи (2) і збурюючи систему, приходимо до нової математичної моделі (далі розглядаємо лише  $z$ -складові швидкості)

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\eta_k}{\rho_{\alpha}} \nabla^2 \right) \nabla^2 u_m^{(1)} = 0$$

$$\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial t} + \frac{dO_{1, \text{от}}}{dE} u_m^{(1)} = D_1 \nabla^2 \xi^{(1)} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \xi_m}{\partial t} = D_m \nabla^2 \xi_m$$

з новими граничними умовами:

$$\text{при } z = \pm \infty: u_m^{(1)} = 0; \frac{\partial u_m^{(1)}}{\partial E} = 0; \xi^{(1)} = 0; \xi_m \Big|_{z=\pm\infty} = 0 \quad (5)$$

при  $E=0$ :

$$u_m^{(1)} = u_m^{(2)} = 0; \quad \frac{\partial u_m^{(1)}}{\partial E} = \frac{\partial u_m^{(2)}}{\partial E};$$

$$\Delta \left( \eta_k \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) u_m^{(1)} \right) = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Theta z;$$

$$\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial E} = \frac{\partial I}{\partial \Pi}; \quad D_1 \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial E} = D_m \frac{\partial \xi^{(2)}}{\partial E}$$

$$D_m \frac{\partial \xi}{\partial E} = \partial v_{\text{адо}}$$

(6)

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = D_{\Pi} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Pi + \Gamma_{\text{от}} \frac{\partial u_m^{(1)}}{\partial E} + \partial v_{\text{адо}}$$

Тут  $\xi^{(1)}$ ,  $\xi_m$ ,  $u_m^{(1)}$ ,  $\gamma$  - флуктуації концентрації,  $z$  - компонент швидкостей та адсорбції;  $\partial I$ ,  $\partial v_{\text{адо}}$  - відхилення густини струму і швидкості адсорбції від стаціонарних значень. Символ  $\Delta$  означає:  $\Delta K = K_1 - K_2$ .

Представимо рівняння системи (4) у вигляді рівня Фур'є з коефіцієнтами, що залежать від просторової координати  $z$ . Після

дечких спрощень одержуємо характеристичне рівняння восьмого порядку і розглядаємо стійкість моделі для деяких частинних випадків.

Для випадку відсутності у системі ПАР критичне співвідношення має вигляд

$$8 k^2 \tilde{d}^2 \left( \frac{1}{\eta^*} + 1 \right) \left( \frac{1}{D^*} \left( \frac{a_1}{nFD_1} + k \right) - \frac{a_2}{nFD_2} \right) - M_1 \left( \frac{k}{D^*} + \frac{a_2(D^*-1)}{nFD_2} \right) + M_2 (D^*-1) \left( \frac{a_1}{nFD_1} + k \right) + kI = 0, \quad (7)$$

де  $a_1 = \frac{\partial I}{\partial C_1} \left( 1 - \frac{\partial I}{\partial (E-\Phi)} \right)^{-1}$ ,  $a_2 = \frac{\partial I}{\partial C_2} \left( 1 - \frac{\partial I}{\partial (E-\Phi)} \right)^{-1}$ ,  $\eta^* = \frac{\eta_1}{\eta_2}$ ,  $D^* = \frac{D_1}{D_2}$ ,  $n$  - кількість електронів, що приймають участь в електродній реакції,  $F$  - число Фарадея,  $\tilde{d}$  - одиниця довжини,  $k$  - хвильове число, а  $M_1 = \frac{\nabla C_1 d_1}{\eta_1 D_1} \tilde{d}^2$ ;  $M_2 = \frac{\nabla C_2 d_2}{\eta_2 D_2} \tilde{d}^2$  - модифіковані числа Маранґоні для окисленої і відновленої форм речовини.

Нехтуючи анодною складовою сумарної катодної реакції ( $a_2=0$ ) і можливістю адсорбції відновленої форми, рівняння (7) зводиться до вигляду

$$M_1 = 8 k \tilde{d}^2 \left( 1 + \frac{1}{\eta^*} \right) \left( \frac{a_1}{nFD_1} + k \right). \quad (8)$$

Проведемо його аналіз у відсутності падаючої дільниці на вольт-амперній кривій ( $a_1 > 0$ ). Очевидно, що нестійкість виникає лише при додатніх числах Маранґоні  $M_1 > 0$ . Тому у відсутності специфічної адсорбції ( $\Gamma_1 > 0$ ) виникнення структур є можливим при додатніх зарядах поверхні електроді ( $q > 0$ ), що підтверджується експериментально і пояснює появу полярографічних максимумів I-го рода.

Врахування адсорбції компоненту, що розряджається ( $\Gamma_1 > 0$ ) дозволяє пояснити появу нестійкості і на від'ємній вітці електрокапілярної кривої, якщо виконується умова

$$\frac{\Gamma_1 RT}{C_1} > | -q^2 a_1 |.$$

Як можна побачити з (8), адсорбція відновленої форми стабілізує систему при  $D^* > 1$  для будь-яких хвилових чисел  $k$  і при  $D^* < 1$

$$\text{для } k > \frac{a_s(1-D^*)}{nFD_s D^*}$$

Нехай в системі є добавка ПАР, другий компонент не адсорбується, а стадія електрохімічного перетворення протікає далеко від рівноваги. Вводячи третє безрозмірне модифіковане число Марангоні  $M_m = \frac{\nabla C_s d_s}{\eta_s D_s} \tilde{d}^2$ , заходимо критичне співвідношення

$$-M_m [D_{II} k (k + \frac{b_s}{D_s}) - b_m] + \frac{4a_s \Gamma}{nF \nabla C_s} k (k + \frac{b_s}{D_s}) + 8kd^2 (1 + \frac{1}{\eta_s}) \times$$

$$\times ((\frac{a_s}{nFD_s} + k) [D_{II} k (k + \frac{b_s}{D_s}) - b_m] + \frac{a_s b_s}{nFD_s}) - M_m [b_s - \frac{4D_s \Gamma}{\nabla C_s} k \times$$

$$\times (k + \frac{b_s}{D_s}) (\frac{a_s}{nFD_s} + k)] = 0, \quad (9)$$

$$\text{де } b_s = -Ra_s \frac{\partial v_{\text{адс}}}{\partial (E-\Phi^*)}, \quad b_m = \frac{\partial v_{\text{адс}}}{\partial \Gamma} + Ra_m \frac{\partial v_{\text{адс}}}{\partial (E-\Phi^*)}, \quad b_s = \frac{\partial v_{\text{адс}}}{\partial C_s}$$

Для умов, близьких до потенціостатичних ( $R \rightarrow 0$ ) членами, які містять  $b_s$ , можна знехтувати. Вачимо, що добавка ПАР може як стабілізувати ( $M_m > 0$ ), так і дестабілізувати систему ( $M_m < 0$ ). Таким чином, якщо нестійкість виникла ( $M_m > 0$ ) або завдяки тому, що рівноважний потенціал стадії розряду додативший за потенціал нульового заряду, або за рахунок адсорбції окисленої форми, добавка речовини, що добре адсорбується ( $\partial \mu_1 / \partial \Gamma > 0$ ) подавляє процес формування структур.

Для адсорбції, що описується ізотермою Фрумкіна  $\theta C_s = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$ , де  $a$  - аттракційна стала,  $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$  - ступінь покриття,  $\Gamma_\infty$  - максимальна адсорбція, для  $M_m$  знаходимо

$$M_m = \frac{6 \nabla C_s \tilde{d}_s^2 RT}{\eta_s D_s C_s V} \exp(-2a\theta) \frac{1-2a\theta(1-\theta)}{(1-\theta)^2} \quad (10)$$

Припускаючи, що адсорбція ПАР значна, а опір  $R$  малий і окислена форма не адсорбується ( $M_m \rightarrow 0, b_s \rightarrow 0$ ), (9) можна спростити до вигляду

$$N_{\infty} = - \frac{2\nu_0 \left(1 + \frac{1}{\eta^*}\right) [D_{II} k \left(k + \frac{b_0}{D_0}\right) - b_0] \alpha^2}{D_0 \Gamma \left(k + \frac{b_0}{D_0}\right)} \quad (II)$$

Якщо ж кінетика адсорбції описується рівнянням

$$v_{\text{адс}} = k_1(E)(1-\theta)\exp(-\alpha\theta)C_0 - k_2(E)\theta\exp(-\beta\theta),$$

що для стаціонарного стану дає ізотерму Фрумкіна ( $B = \frac{k_1}{k_2}$ ,  $Za = -\beta - \alpha$ ), із (II) знаходимо вирив для нейтральної кривої, що відповідає критичному стану:

$$\frac{\theta \Gamma_{\infty} RT}{2\eta^* \left(1 + \frac{1}{\eta^*}\right)} = \frac{1 - \theta}{1 - 2a\theta(1-\theta)} [D_{II} k - \quad (I2)$$

$$- \frac{\frac{1}{\infty} [k_1(E)C_0 \exp(-\alpha\theta)(\alpha(1-\theta)-1) + k_2(E)\exp(-\beta\theta)(1+\beta\theta)]}{k + \frac{k_1(E)}{D_0} (1-\theta) \exp(-\alpha\theta)} ]$$

Необхідною, хоча і не достатньою умовою появи нестійкості є наявність добавки ПАР з  $z > 2$ . Це відповідає умові появи полярографічних максимумів 3-го роду. Як можна бачити з останнього співвідношення, формування структур можливе і у відсутності Фарадеевського струму, що узгоджується з експериментальними даними.

Наведені результати свідчать про задовільну кореляцію складеної математичної моделі з експериментальними даними.

Переходимо до розгляду більш близького до реальної системи випадку електрохімічної системи з обмеженими по глибині шарами електроду і електроліту.

Для такої системи граничні умови матимуть вигляд (позначення ідентичні попереднім)

$$\text{при } z=l: v^{(1)} = 0; \quad C_1 = C_{10}; \quad C_2 = C_{20} \quad (13)$$

$$\text{при } z=-\pi: v^{(2)} = 0; \quad C_2 = C_{20} \quad (14)$$

$$\text{при } z=0: v^{(1)} = v^{(2)} = 0; \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} - v_z^{(1)} C_1 = \frac{\Gamma}{\pi f}; \quad \frac{\partial v_z^{(1)}}{\partial z} = \frac{\partial v_z^{(2)}}{\partial z};$$

$$D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} - v_z^{(2)} C_2 = v_{\text{адс}}; \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \eta_2 \left( \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial x} + \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial z} \right) - \eta_1 \left( \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial x} + \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial z} \right);$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \eta_2 \left( \frac{\partial v_y^{(2)}}{\partial y} + \frac{\partial v_y^{(2)}}{\partial z} \right) - \eta_1 \left( \frac{\partial v_y^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial v_y^{(1)}}{\partial z} \right); \quad (15)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} - v_z^{(1)} C_1 = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} - v_z^{(2)} C_2; \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D_{\Pi} \operatorname{div}_{\Pi} \nabla_{\Pi} \Gamma - \operatorname{div}_{\Pi} (\Gamma \cdot v_{\Pi}) + v_{\text{адс}}$$

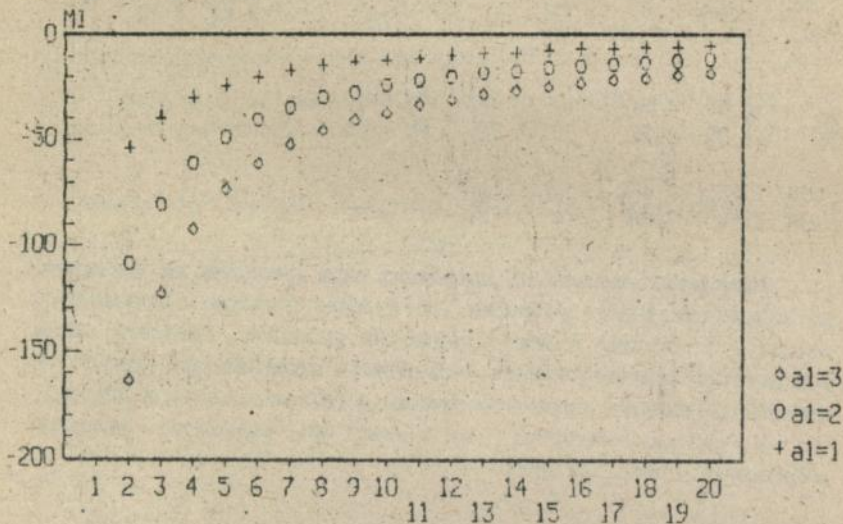
Повторюючи аналогічні наведеним вище викладки, ми приходимо до характеристичного рівняння, що включає поліном п'ятнадцятого порядку. У зв'язку з його громіздким виглядом, наведемо нижче результати аналізу деяких частинних випадків за допомогою чисельного рішення характеристичного рівняння по методу Гауса.

В системі відсутня ІАР. Тоді ми одержуємо рівняння нейтральної кривої вигляду

$$-2M_1 \cdot \det 1 - \det 2 = 0, \quad (16)$$

де  $\det 1$  і  $\det 2$  - визначники дванадцятого порядку. Елементи детермінантів містять гіперболічні члени, що пов'язані з хвильовим числом  $k$  і члени, що містять деякі параметри системи. При розрахунках ми приймали  $\eta^* = 0,666$ ;  $D^* = 0,25$ ;  $h = 0,05$  м;  $D_1 = 4 \cdot 10^{10}$  м<sup>2</sup>/с. Параметр  $a_1$ , який також входить в систему, що розглядається ( $a_1 = \frac{\partial I}{\partial C_1} (1 - \frac{\partial I}{\partial (E-\Phi)})^{-1}$ ), змінювався для оцінки його впливу на стійкість електрохімічної системи. Розрахунок проводився для трьох значень  $a_1$ : 1; 2; 3 шляхом знаходження для даного  $k$  числа Маренгоні і побудови кривих нейтральної стійкості (мал. 6). Вачимо, що зі збільшенням параметру  $a_1$  значення

критичного числа Марангоні тем збільшується по модулю, лишаючись від'ємним. Це можна інтерпретувати як вказівку на те, що поріг стійкості для системи, що містить багатозарядні іони або іони з більшим коефіцієнтом дифузії (при інших рівних умовах) буде нижчим, ніж для системи з однозарядними іонами або меншим коефіцієнтом дифузії. Зауважимо, що знайдений зсув порога нестійкості досить незначний і сама поява полярографічних максимумів повинна головним чином визначатися умовами проведення електродної реакції.



Мал. 6. Сукупність кривих нейтральної стійкості для різних значень параметра  $\alpha_1$ . ПАР в системі відсутня.

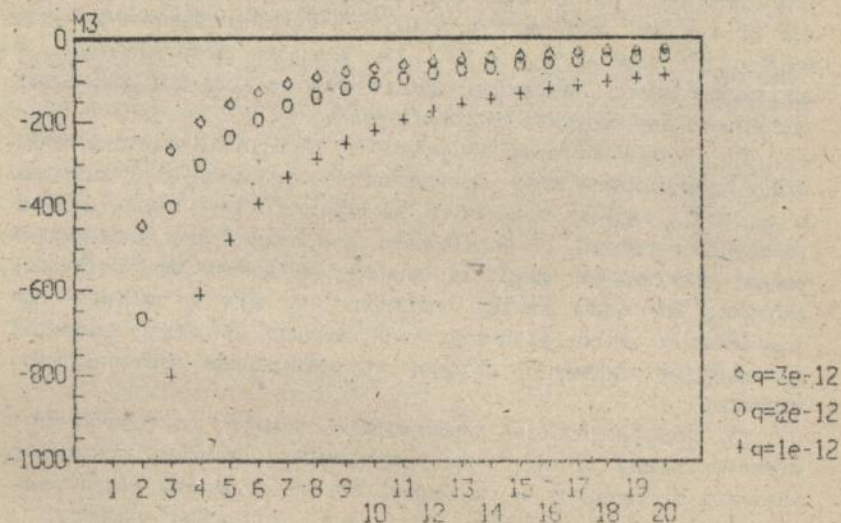
При врахуванні адсорбції компонента, що розріджується ( $M_2 = 1$ ,  $\alpha_2 = 0$ ) ми знайшли ще менший зсув порогу стійкості. Практично без суттєвої помилки цим ефектом можна знехтувати. При подальших розрахунках будемо вважати члени, що містять  $M_2$  і  $\alpha_2$  за нульові.

Випадок наявності ПАР. Вважаючи що адсорбція ПАР значно більша, ніж у іонів що розріджується і відновлюваного компоненту ( $M_2 = M_1 = 0$ ;  $\alpha_2 = 0$ ), а умови реакції - близькі до

потенціостатичних ( $R \neq 0$  и  $b_1 = b_2 = 0$ ), можна понизити порядок вихідного визначника, одержавши вираз

$$-16 \cdot \det 3 + \frac{16}{D^{n+2} \eta^n} \cdot \det 4 + M_3 \cdot \det 5 = 0 \quad (17)$$

Тут всі визначники вже містять члени, що описують вплив ПАР і мають 10-ий порядок. Змінюючи параметр  $\bar{q}$  в  $\det 3$ ,  $\det 4$  и  $\det 5$  ( $\bar{q} = \Gamma_{\infty} D_1^2 n R / I$ ), одержуємо сімейство кривих нейтральної стійкості (мал. 7.). Як видно, крива для більшого  $\bar{q}$  розташована ближче до вісі ОХ. Це можна інтерпретувати як зниження порогу стійкості системи із збільшенням  $\Gamma_{\infty}$  ПАР при інших рівних умовах. Крім цього, встановлено, що поріг стійкості системи зростає із зменшенням  $h$ , що співпадає з результатами, відомими з літератури і власними результатами експериментальних досліджень, що описані вище.



Мал. 7. Сімейство кривих нейтральної стійкості для різних значень параметра  $\bar{q}$  для випадка присутності в системі ПАР.

У заключенні викладені деякі загальні погляди на природу

досліджуваних різновидів дисипативних структур, їх місце серед інших проявів самоорганізації, та особисті погляди автора на перспективу подальших досліджень в цій області і на використання вже одержаних результатів.

У додатку наводиться методика операцій при чисельному розкритті визначників по методу Гауса.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Конвективна нестійкість електрохімічної системи, оточеної з боків індиферентною циліндричною стінкою, яка містить мідні дискові електроди, що занурені у водний розчин сульфату міді, визначається критичним градієнтом концентрації  $\beta_c$  і залежить від міжелектродної відстані  $d$ . При збільшенні  $d$  від 0,050 до 0,150 см в потенціостатичному режимі  $\beta_c$  змінюється від  $22,4 \times 10^{-3}$  М/см до  $7,0 \times 10^{-3}$ ; в гальваностатичному – від  $23,8 \times 10^{-3}$  М/см до  $12,3 \times 10^{-3}$ . Необхідність застосування  $\beta_c$ , а не числа Рейля, викликана відсутністю теорії по розрахунку останнього для системи, що досліджувалась.

2. У гальваностатичному режимі  $\beta_c$  для сталої відстані вище, ніж у потенціостатичному. Це пояснюється суттєвими розбіжностями в характері зарядки подвійного електричного шару при нульовому (потенціостатичний) і нескінченно великому (гальваностатичний) зовнішньому опорі, що впливає на конвективну стійкість системи. Загальний вигляд залежності  $\beta_c$  від  $d$  свідчить про існування на всьому діапазоні досліджуваних відстаней тенденції до зниження стійкості системи зі збільшенням міжелектродної відстані.

3. Суцільна система циркуляційних комірок, що формується в міжелектродному просторі при перевищенні деякого граничного значення  $d$  розпадається на окремі катодну і анодну підсистеми. Відстань розриву залежить від умов проведення процесу; в гальваностатичному режимі розрив відбувається при віддалі між електродами близько 0,094 см, в потенціостатичному – 0,073 см. Така поведінка зумовлена, очевидно, наявністю граничного розміру циркуляційних комірок.

4. Коректність побудови і розв'язку математичної моделі

підтверджується порівнянням даних лінійного аналізу нестійкості Марангоні в рамках 1-го методу Ляпунова для модельної системи з напівнескінченими шарами електроліту і рідкого катоду з експериментальними даними по дослідженню полярографічних максимумів 1-го і 3-го роду.

5. Заряд електроактивного катіону, його коефіцієнт дифузії, адсорбційна здатність ПАР (для максимумів 3-го роду) і товщина шару електроду впливають на стійкість системи з обмеженими шарами рідкого електроду і електроліту. Чисельне збільшення цих параметрів дестабілізує електрохімічну систему, що співпадає з відомим експериментальними результатами.

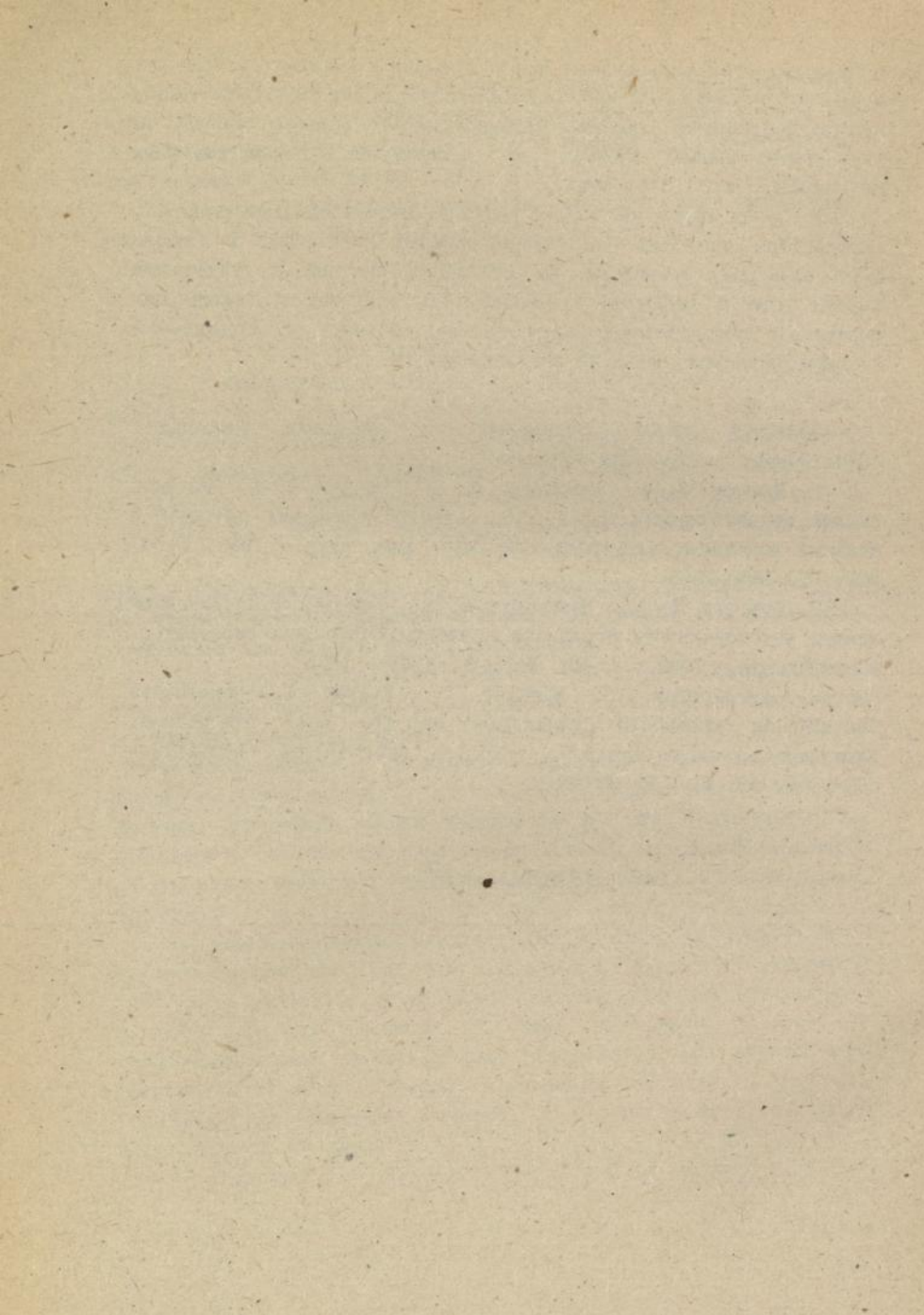
Основний зміст, положення, і висновки дисертації опубліковані у наступних роботах:

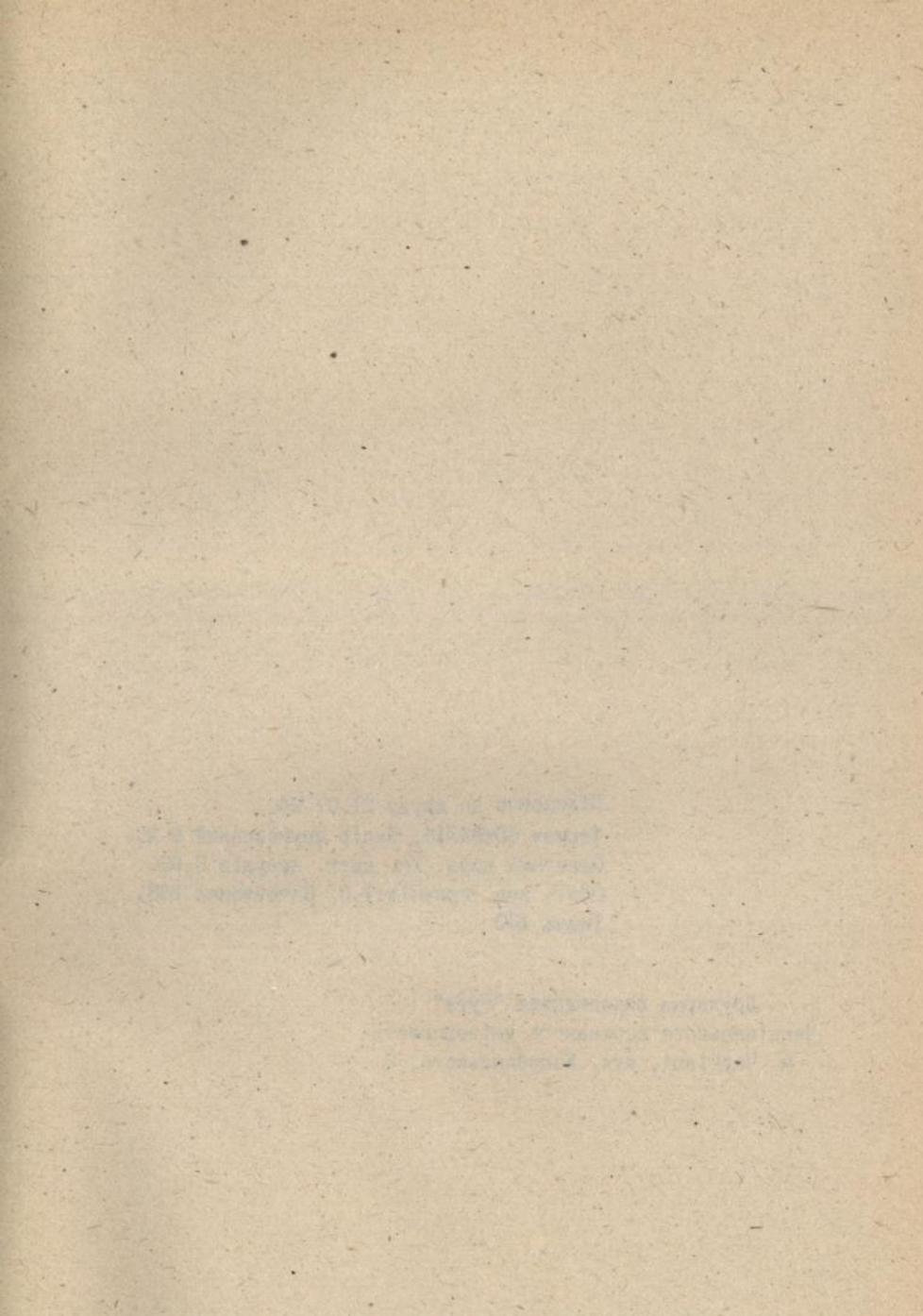
1. Винклер И. А., Нечипорук В. В., Эльгурт И. Л. Линейный анализ неустойчивости Марангони в электрохимических системах с жидкими конечными электродами. // Укр. хим. журн. - 1993. Т. 58, №12. - С. 1280-1285.

2. Эльгурт И. Л., Нечипорук В. В., Винклер И. А. Линейный анализ неустойчивости Марангони в электрохимических системах. // Электрохимия. - 1992. - Т. 28, №11. - С. 1669 - 1675.

3. Nechiporuk V., Winkler I., Plevan I. Convective Instability Threshold Dependence on the Cell Dimensions. Experimental Investigation. // Polish Journal of Chemistry. - 1994. - V. 68, №4. - P. 859-863.

*В. В. Нечипорук*





Підписано до друку 21.07.94.  
Формат 60х84/16. Папір друкарський № 2.  
Офсетний друк. Ум. друк. аркушів 0,93.  
Обл.- вид. аркушів 1,0. Замовлення 208.  
Тираж 100

Друкарня видавництва "Рута"  
Чернівецького державного університету  
м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2



AB 30.616

**AB 30.616**