

УДК 533.6.011.8:538.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
И КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ
В СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЯХ ИЗ АНАЛИЗА
ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

(ГОГОСОВ В. В., ПОЛЯНСКИЙ В. А., ШАПОШНИКОВА Г. А., ШИХМУРЗАЕВ Ю. Д.)

Рассматривается задача о прохождении постоянного электрического тока через раствор слабого электролита в плоской электролитической ячейке. Учитываются электрохимические реакции диссоциации и рекомбинации, протекающие в объеме электролита, когда скорость диссоциации молекул считается зависящей от напряженности электрического поля [1–3]. Для электролитов, у которых коэффициент рекомбинации порядка ланжевеновского, приводятся теоретические вольт-амперные характеристики ячейки в предельных случаях больших и малых значений отношения характерных времен изменения концентраций ионов за счет электрохимических реакций и переноса ионов электрическим полем. Предлагается способ определения скорости диссоциации, коэффициента рекомбинации и коэффициентов подвижности ионов из сравнения теоретических и экспериментальных вольт-амперных характеристик.

1. Постановка задачи. Рассмотрим задачу о распределении электрогидродинамических параметров раствора электролита в ячейке с плоскими электродами, к которым приложена разность потенциалов $\Delta\varphi^*$. Будем считать, что раствор электролита представляет собой многокомпонентную смесь молекул растворителя неэлектролитной природы, молекул электролита и ионов двух знаков, которые образуются в результате объемной электрохимической реакции молекул электролита типа $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$. Исследуются растворы слабого электролита, в которых концентрация ионов много меньше концентрации нейтральных молекул электролита, так что влиянием ионов на движение и распределение концентраций нейтральных молекул смеси можно пренебречь.

Рассмотрим стационарный процесс прохождения электрического тока через плоскую ячейку. Предположим, что жидкость в ячейке неподвижна, температура раствора T^* и концентрация нейтральных молекул электролита n_a^* постоянны во всем объеме, а остальные переменные зависят только от декартовой координаты x^* , направленной по нормали к плоскостям электродов. Пусть координаты электродов $x^*=0$ (анод) и $x^*=L$ (катод), $\Delta\varphi^*=\varphi^*(0)-\varphi^*(L)>0$. Будем рассматривать случай, когда характерное время переноса ионов электрическим полем $\tau_e=L/b_0E_0$ много меньше характерного времени переноса ионов за счет диффузии $\tau_d=L^2/D_0$, т. е. параметр $\delta=\tau_e/\tau_d=D_0/Lb_0E_0\ll 1$ (здесь E_0 , b_0 , D_0 — характерные значения напряженности электрического поля и коэффициентов подвижности и диффузии). В этом случае всюду, за исключением возможных узких пограничных диффузионных слоев вблизи электродов, градиентами концентраций в уравнениях для плотностей потоков заряженных частиц можно пренебречь.

Запишем с учетом сделанных допущений уравнения для электрогидродинамических параметров рассматриваемой среды [4]

$$\frac{di_{\alpha}^*}{dx^*} = k_{\alpha} n_{\alpha}^* \exp A^* \sqrt{|E^*|} - k_{\alpha} n_{\pm}^* n_{-}^* \quad (1.1)$$

$$i_{\alpha}^* = n_{\alpha}^* b_{\alpha} E^*, \quad \frac{dE^*}{dx^*} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (n_{+}^* - n_{-}^*), \quad E^* = -\frac{d\varphi^*}{dx^*} \quad (1.2)$$

$$A^* = 2e^{1/2}/\epsilon^{1/2} kT^*, \quad \alpha = +, -; \quad b_{+} > 0, \quad b_{-} < 0; \quad E^* \equiv E_x^*$$

Здесь индексы плюс и минус относятся соответственно к положительным и отрицательным ионам; n_{α}^* , i_{α}^* , b_{α} — концентрация, плотность потока и коэффициент подвижности α -й компоненты, k_d , k_r — коэффициенты диссоциации и рекомбинации; k — постоянная Больцмана; E^* — напряженность электрического поля, направленного перпендикулярно электродам; φ^* — электрический потенциал; e — заряд протона; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Вывод выражений для источников, входящих в правые части уравнений неразрывности (1.1), приведен в [1–3].

Будем считать, что токи инжекции из электродов отсутствуют, ток на анод определяется только отрицательными, а ток на катод — положительными ионами, константы скоростей электрохимических реакций положительных и отрицательных ионов на поверхностях соответствующих электродов достаточно велики — в этом случае можно пренебречь падением потенциала в приэлектродных диффузионных пограничных слоях. Скачком потенциала в слое Гельмгольца на границе электрод — раствор также пренебрегается. При этих предположениях граничные условия для системы уравнений (1.1) — (1.2) имеют вид [3, 4]

$$n_{+}^*(0) = n_{-}^*(L) = 0, \quad \int_0^L E^* dx^* = \Delta\varphi^* \quad (1.3)$$

В [4] дано качественное решение поставленной задачи в фазовых плоскостях (E , $n_{\pm}$) и найдена вольт-амперная характеристика ячейки в одном предельном случае, когда изменением электрического поля в пространстве между электродами можно пренебречь. Показано также, что в случае электрохимического равновесия отклонение от квазинейтральности мало и имеет порядок отношения характерных времен изменения концентрации ионов за счет электрохимических реакций $\tau_{ch} = (k_r n_0)^{-1}$ и за счет переноса электрическим полем (n_0 — характерная концентрация заряженных частиц). В данной работе приводится приближенное аналитическое решение задачи в предельных случаях больших и малых значений отношения τ_{ch}/τ_e и обсуждается возможность его применения к определению констант скоростей объемных электрохимических реакций и коэффициентов подвижности ионов.

2. Решение системы уравнений. Вольт-амперные характеристики. Проинтегрировав разность уравнений (1.1) для $\alpha = \text{плюс}$ и минус и заменив одно из них полученным соотношением, систему уравнений (1.1), (1.2) и граничные условия (1.3) после простых преобразований запишем в безразмерном виде (далее полагается $b_{+} = |b_{-}| = b_0$)

$$(n_{+} + n_{-})E = j \quad (2.1)$$

$$\xi E \frac{dn_{+}}{dx} = n_{+}^2 (1 - 2\alpha) - n_{+} \frac{j}{E} (1 - \alpha) + K \exp A (\sqrt{|E|} - 1) \quad (2.2)$$

$$\xi \frac{dE}{dx} = \alpha \left(2n_{+} - \frac{j}{E} \right) \quad (2.3)$$

$$n_{+}(0) = 0, \quad n_{+}(1)E(1) = j, \quad \int_0^1 E dx = 1 \quad (2.4)$$

$$\xi = \frac{b_0 E_0}{L k_r n_0}, \quad x = \frac{x^*}{L}, \quad \alpha = \frac{4\pi e b_0}{\epsilon k_r}$$

$$K = \frac{k_a n_a^* \exp A^* \sqrt{E_0}}{k_r n_0^2}, \quad E_0 = \frac{\Delta \Phi^*}{L}, \quad A = A^* \sqrt{E_0}$$

Здесь j — постоянная интегрирования, связанная с плотностью полного тока $j^* = e(i_+^* - i_-^*)$ соотношением $j^* = e n_0 b_0 E_0 j$. Параметр ξ равен отношению характерного времени τ_{ch} изменения концентрации ионов за счет электрохимических реакций к характерному времени τ_e . Характерную концентрацию ионов n_0 определим из условий, что $K \sim 1$ при $\xi \rightarrow 0$ и $K \sim \xi$ при $\xi \rightarrow \infty$. В первом случае концентрация n_0 порядка равновесной концентрации ионов в поле E_0 . Во втором случае характерная концентрация определяется процессами диссоциации и переноса ионов в сильном электрическом поле, $n_0 \sim L k_a n_a^* \exp A^* \sqrt{E_0} / b_0 E_0$.

1. Рассмотрим решение задачи в случае, когда параметры $\xi \rightarrow \infty$, $\alpha \sim 1$. При этом величина $Q = \alpha / \xi = 4\pi e n_0 L / \epsilon E_0$, характеризующая относительное изменение напряженности электрического поля за счет характерного объемного заряда среды, много меньше единицы. Решение системы уравнений (2.2), (2.3) ищем в этом случае в виде рядов по степеням параметра ξ^{-1} . В нулевом приближении по этому параметру электрическое поле постоянно; в силу третьего условия (2.4) $E = 1 + O(\xi^{-1})$. Распределение концентраций ионов в нулевом приближении по ξ^{-1} следуют из (2.2), (2.1), (2.4):

$$n_+(x) = Kx / \xi, \quad n_-(x) = j - n_+(x) \quad (2.5)$$

$$j = K / \xi, \quad \xi \gg 1$$

Третье соотношение (2.5) представляет собой безразмерную вольт-амперную характеристику ячейки, которая в размерной форме имеет вид

$$j^* = e L k_a n_a^* \exp A^* \sqrt{E_0}, \quad E_0 = |\Delta \Phi^*| / L \quad (2.6)$$

2. Рассмотрим случай, когда параметры $\xi \rightarrow 0$, $\alpha \sim 1$. При этом $Q \gg 1$. Система уравнений (2.2), (2.3) при $\xi \ll 1$ является сингулярно возмущенной, и ее решение можно искать методом сращиваемых асимптотических разложений [5]. Ограничимся поиском нулевого по малому параметру ξ приближения решения задачи. Вне приэлектродных пограничных слоев — во «внешней» области — уравнения (2.2), (2.3) вырождаются в алгебраические

$$n_+^{(e)2} (1 - 2\alpha) - n_+^{(e)} \frac{j}{E^{(e)}} (1 - \alpha) + K \exp \{A (\sqrt{|E^{(e)}|} - 1)\} = 0, \quad n_+^{(e)} = \frac{j}{2E^{(e)}} \quad (2.7)$$

Верхними индексами (e) , (i) здесь и далее обозначаются параметры, относящиеся соответственно к внешней и к погранслошной областям. Из (2.7) следует, что во внешней области искомые функции не зависят от x , постоянная j связана с электрическим полем во внешней области соотношением

$$j = 2E^{(e)K^{1/2}} \exp \left\{ \frac{1}{2} A (\sqrt{|E^{(e)}|} - 1) \right\} \quad (2.8)$$

Производя в уравнениях (2.2), (2.3) замену переменной $\eta = x / \xi$, получим систему уравнений для нулевого приближения внутреннего решения в пограничном слое вблизи левого электрода ($x = 0$). Эта система совпадает с исходной, если в последней вместо x записать η и положить $\xi = 1$. Полученная система может быть сведена к одному уравнению для функ-

ции $E^{(i)}(\eta)$

$$\frac{d^2 E^{(i)}}{d\eta^2} + \frac{m}{E^{(i)}} \left(\frac{dE^{(i)}}{d\eta} \right)^2 - \psi(E^{(i)}) = 0 \quad (2.9)$$

$$m = 1 - (2\alpha)^{-1}, \quad \psi(y) = \frac{\alpha}{2y^3} (4Ky^2 \exp A(\sqrt{|y|} - 1) - j^2)$$

Используя уравнение (2.3), первое граничное условие (2.4) можно записать в виде

$$\frac{dE^{(i)}}{d\eta} = -\frac{\alpha j}{E^{(i)}}, \quad \eta = 0 \quad (2.10)$$

Интегрируя один раз уравнение (2.9) и используя условие асимптотического сращения $\lim_{\eta \rightarrow +\infty} E^{(i)} = E^{(e)}$, получим

$$\frac{dE^{(i)}}{d\eta} = - \left(\frac{2}{E^{(i)2m}} \int_{E^{(e)}}^{E^{(i)}} \psi(y) y^{2m} dy \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Рассматривая это уравнение в точке $\eta = 0$ и используя граничное условие (2.10) и соотношение (2.8), можно найти связь между значениями напряженности электрического поля на левой границе пограничного слоя (при $\eta = 0$) и во внешней области

$$\int_1^M \exp(A\sqrt{E^{(e)}}(\sqrt{|y|} - 1)) y^{(\alpha-1)/\alpha} dy = \alpha, \quad M = \frac{E^{(i)}(0)}{E^{(e)}} \quad (2.12)$$

В случае слабых полей, когда параметр $A \ll 1$, из (2.12) следует, что $E^{(i)}(0)/E^{(e)} = (2\alpha)^{\alpha/(2\alpha-1)}$.

В частности, при $\alpha = 0,5$ (для ланжевеновского коэффициента рекомбинации) имеем $E^{(i)}(0) = E^{(e)} \exp(0,5)$. При произвольном значении параметра A справедливо неравенство

$$E^{(i)}(0) \leq E^{(e)} (2\alpha)^{\alpha/(2\alpha-1)} \quad (2.13)$$

Из уравнения (2.11) видно, что в пограничном слое у левого электрода электрическое поле монотонно убывает от значения $E^{(i)}(0)$ до значения $E^{(e)}$, при этом из (2.13) следует, что величина $E^{(i)}(0)$ ограничена. Аналогичным образом можно показать, что в погранслое вблизи правого электрода ($x = 1$) поле монотонно возрастает от значения $E^{(e)}$ на внешней границе слоя до ограниченного значения на электроде. Так как толщина пограничных слоев стремится к нулю при $\xi \rightarrow 0$, то ввиду ограниченности функций $E^{(i)}$ вкладом этих областей в третье граничное условие (2.4) можно пренебречь. Тогда из третьего условия (2.4) следует, что $E^{(e)} \rightarrow 1$ при $\xi \rightarrow 0$. Соотношение (2.8) дает при этом вольт-амперную характеристику плоской ячейки в случае $\xi \ll 1$, $j = 2K^{1/2}$.

В размерных переменных характеристика имеет вид

$$j^* = 2eb_0 E_0 \left(\frac{k_a n_a^*}{k_r} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{A^*}{2} \sqrt{E_0} \right) \quad (2.14)$$

Таким образом, вольт-амперная характеристика (2.14) соответствует условиям, когда почти во всем объеме ячейки, за исключением узких пограничных слоев вблизи электродов, имеет место химическое равновесие в постоянном электрическом поле E_0 . При этом, однако, значения напряженности поля на поверхности электродов отличаются от E_0 на конечную величину за счет изменения поля под влиянием объемного заряда в неравновесных пограничных слоях.

Вольт-амперные характеристики плоской ячейки в форме (2.6), (2.14)

были получены в работе [3] из уравнений (2.1) — (2.3) в предположении, что электрическое поле в пространстве между электродами постоянно. Из сказанного выше ясно, что $E = \text{const}$ только в случае, когда параметр $Q \ll 1$. Для малых значений параметра ξ условие $Q \ll 1$ выполняется, только когда величина $\alpha \ll \xi$, между тем в работе [3] рассматривались жидкие среды, для которых $\alpha \sim 1$ и явно делалось предположение о ланжевеновской зависимости коэффициента рекомбинации от подвижности и диэлектрической проницаемости, что дает значение $\alpha = 0,5$.

3. Применение вольт-амперных характеристик плоской ячейки к определению коэффициентов диссоциации, рекомбинации и подвижности ионов. Укажем на возможность экспериментального определения констант объемных электрохимических реакций, протекающих в слабопроводящих жидкостях, из сравнения приведенных в п. 2 теоретических вольт-амперных характеристик (2.6), (2.14) с вольт-амперными характеристиками, экспериментально снимаемыми в электролитической ячейке с плоскими электродами.

Из условий эксперимента известно расстояние между электродами L , прикладываемая разность потенциалов $\Delta\varphi^*$, площадь электродов S , полный ток J^* , протекающий в ячейке, температура среды T^* . По ним вычисляются параметры для вольт-амперных характеристик (2.6), (2.14) $E_0 = |\Delta\varphi^*|/L$, $j^* = J^*/S$, $A^* = 2e^{1/2}/\epsilon^{1/2}kT^*$.

Для применения формул (2.6), (2.14) к определению параметров $k_a n_a^*$ и k_r , прикладываемая к электродам разность потенциалов должна удовлетворять условию $\delta = D_0/b_0\Delta\varphi^* \ll 1$. Это ограничение вызвано пренебрежением в теоретическом решении эффектами, связанными с диффузией. Выражая коэффициент диффузии через подвижность по формуле Эйнштейна, получим $\delta = kT^*/e\Delta\varphi^*$. При температурах среды порядка 300 К условие $\delta \ll 1$ заведомо выполняется, если $\Delta\varphi^* \gg 30 \mu\text{В}$. При записи граничных условий (2.4) были сделаны два существенных предположения. Предполагалось отсутствие инжекции ионов, которые отталкиваются полем от поверхности соответствующего электрода, и достаточно большая скорость нейтрализации в поверхностных электрохимических реакциях ионов, которые притягиваются полем к электроду. Эти предположения позволили не учитывать падение потенциала в приэлектродных диффузионных пограничных слоях и пренебречь вкладом токов инжекции в измеряемый полный ток ячейки. При проведении эксперимента необходимо контролировать справедливость указанных допущений, в частности принимать меры для устранения токов инжекции, вклад которых в сильных полях может быть значительным. В работе [6] с этой целью применялись специальные покрытия электродов. Степень экранирования поля приэлектродными диффузионными слоями можно определить, например, с помощью прямых измерений напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке с использованием зондовой методики [8]. При решении задачи предполагается также, что жидкость в ячейке неподвижна, хотя известно, что прохождение тока через слабопроводящую жидкость может привести ее в движение [9], которое, вообще говоря, влияет на характер вольт-амперной кривой. В некоторых случаях сделанное предположение об отсутствии конвекции можно проверить экспериментально, например оптическими методами [6].

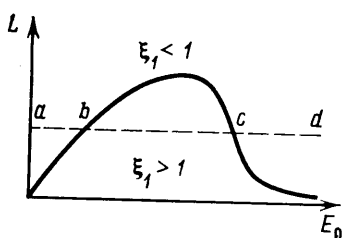
1. Используя данное в п. 2 определение характерной концентрации ионов n_0 , получим, что случай $\xi \gg 1$ (2.6) соответствует большому, а $\xi \ll 1$ (2.14) — малому значению параметра

$$\xi_1 = \frac{b_0 E_0}{L(k_a n_a^* k_r)^{1/2} \exp(A^* E_0^{1/2}/2)}$$

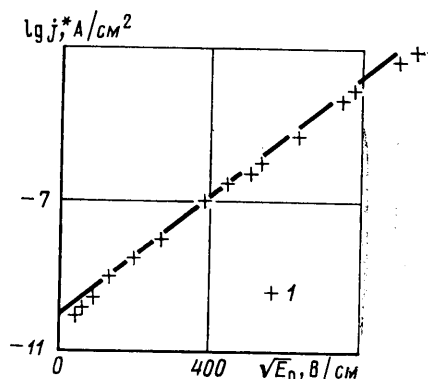
Кривая $\xi_1(L, E_0) = 1$, качественно построенная на фиг. 1 при постоянных значениях параметров $k_a n_a^*$, k_r , b_0 , A^* , разбивает плоскость (E_0, L) на области, где $\xi_1 < 1$ (соответственно $\xi < 1$; эта область лежит выше

кривой) и где $\xi_1 > 1$ ($\xi > 1$). Видно, что случай $\xi \gg 1$ может реализоваться только при достаточно малых межэлектродных расстояниях.

При фиксированном значении L вольт-амперная характеристика ячейки в общем случае может быть разбита на пять частей. На начальном участке при малых E_0 , когда $\exp(A\sqrt{E_0}/2) \approx 1$, параметр $\xi \ll 1$. Этому участку на фиг. 1 соответствует часть отрезка $[a, b]$ штриховой линии, лежащая вне окрестности точки b , где $\xi \sim 1$. Плотность тока в ячейке в соответствии с формулой (2.14) линейно зависит от приложенной разности потенциалов. С увеличением напряженности приложенного поля



Фиг. 1



Фиг. 2

параметр ξ становится большим ($\xi \gg 1$), вольт-амперная характеристика описывается формулой (2.6) с линейной зависимостью $\lg j^*$ от $E_0^{1/2}$. Этот участок вольт-амперной кривой целесообразно строить в осях $(E_0^{1/2}, \lg j^*)$. На фиг. 1 рассматриваемому диапазону изменения напряженности приложенного поля соответствует часть отрезка $[b, c]$, лежащая вне окрестностей точек b и c , где $\xi \sim 1$.

При очень сильных полях (на фиг. 1 — часть луча $[c, d]$, лежащая вне окрестности точки c , где $\xi \sim 1$) параметр $\xi \ll 1$, и вольт-амперная характеристика снова дается соотношением (2.14), но уже с сильной нелинейной зависимостью j^* от E_0 . Участкам, лежащим в окрестностях точек b и c пересечения штриховой линии с кривой $\xi_1 = 1$, соответствуют переходные режимы ($\xi \sim 1$), где связь между j^* и E_0 можно найти, например, путем численного решения задачи (2.1) — (2.4). При обработке эксперимента для определения величины параметра ξ характерную концентрацию ионов можно оценить по соотношению $n_0 = j^*/2eb_0E_0$, а величину коэффициента рекомбинации — по формуле Ланжевена $k_r = 8\pi eb_0e^{-1}$.

Произведение $k_a n_a^*$ можно определить по экспериментальной вольт-амперной характеристике плоской ячейки следующим образом. Построим зависимость $\lg j^*$ от $E_0^{1/2}$ и определим ординату точки пересечения продолжения линейного участка кривой $\lg j^*(E_0^{1/2})$ с осью $E_0^{1/2} = 0$. Из (2.6) видно, что ордината равна $\lg(eLk_a n_a^*)$. Следовательно, зная L , можно найти величину $k_a n_a^*$. Отметим, что при этом не требуется знания никаких других параметров среды. При известном значении концентрации нейтральных молекул n_a^* можно определить коэффициент диссоциации k_a .

Тангенс угла наклона к оси $\lg j^* = 0$ линейного участка экспериментальной кривой $\lg j^*(E_0^{1/2})$ может не совпадать с величиной $A^*/\ln 10$, которая получается из (2.6) при использовании модели [3] для описания диссоциации в электрическом поле. Различие может быть связано с упрощениями, которые делаются в [3] при записи выражения для скорости диссоциации в сильном электрическом поле. В частности, вместо однозарядных ионов, как предполагалось при вычислении A^* (четвертая форму-

ла (1.2)), могут образовываться многозарядные ионы, развал нейтральных молекул на ионы может происходить не только в направлении поля и т. п. Очевидно, что конкретный вид выражения для A^* несуществен для вывода соотношений (2.6), (2.14). Экспериментальные данные могут быть использованы для уточнения модели, описывающей диссоциацию в электрическом поле.

По линейному участку вольт-амперной кривой, построенной в осях (E_0, j^*) при $\xi \ll 1$, можно с помощью соотношения (2.14) определить значение произведения $b_0(k_a n_a^*/k_r)^{1/2}$. Таким образом, определив величину $k_a n_a^*$ описанным выше способом и зная величину b_0 , можно найти значение коэффициента рекомбинации. Если предположить связь коэффициента рекомбинации и подвижности Ланжевеновской, то найденное значение произведения $b_0(k_a n_a^*/k_r)^{1/2}$ может быть использовано для определения b_0 . Отношение $(k_a n_a^*/k_r)^{1/2}$ представляет собой равновесную концентрацию заряженных частиц в отсутствие поля.

Отметим, что в случае, когда участку линейной зависимости плотности тока j^* от напряженности электрического поля E_0 соответствуют очень слабые токи, предложенным методом определения константы k_r воспользоваться трудно из-за большой погрешности эксперимента. В этом случае можно, увеличив межэлектродное расстояние и расширив тем самым область применимости формулы (2.14), построить экспериментальную вольт-амперную характеристику в осях $(E^{1/2}, \lg(j^*/E_0))$. Построенная в таких осях теоретическая вольт-амперная характеристика при $\xi \ll 1$ имеет линейный участок, продолжение которого пересекает ось $E_0=0$ в точке с ординатой, равной $\lg(2eb_0(k_a n_a^*/k_r)^{1/2})$. Эту величину можно использовать для определения k_r или при известных b_0 и k_r для независимого определения $k_a n_a^*$ с целью проверки изложенного в начале п. 3.1 метода.

2. Применим предложенный в п. 3.1 способ для обработки экспериментальных данных работ [6, 7].

На фиг. 2 по данным работы [7] в координатах $(E_0^{1/2}, \lg j^*)$ построена вольт-амперная характеристика плоской ячейки с электродами из нержавеющей стали (I — экспериментальные точки). Эксперименты проводились в растворе электролита триизоамиламиний пикрата в циклогексане. Межэлектродное расстояние $L = 2,5 \cdot 10^{-2}$ см, концентрация раствора $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, давление 100 бар, температура 298 К, проводимость раствора $3,33 \cdot 10^{-14}$ (Ом·см) $^{-1}$. При $E_0 < 4 \cdot 10^5$ В/см параметр $\xi \gg 1$. Как видно из фиг. 2, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Отличие тангенса угла наклона этой прямой к оси $\lg j^* = 0$ от теоретического значения $A^*/\ln 10$ составляет примерно 20%. Определяя произведение $k_a n_a^*$ описанным в п. 3.1 способом, получим $k_a n_a^* \approx 1,7 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$. Зная $k_a n_a^*$ и воспользовавшись формулой Ланжевена для определения константы k_r (считается, что $b_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$, а $e=2$), можно вычислить низковольтную проводимость среды $\sigma = 2eb_0(k_a n_a^*/k_r)^{1/2}$. Ее значение оказывается равным $3,5 \cdot 10^{-13}$ (Ом·см) $^{-1}$, что на порядок больше приводимого авторами [7]. Причина расхождений может быть связана с наличием неучтенных в теории явлений, таких, как инжекция ионов с электродов или конвективное движение жидкости в межэлектродном пространстве под действием сильного электрического поля.

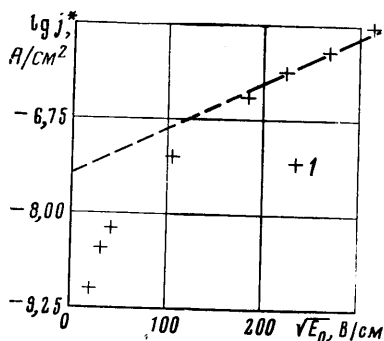
В работе [6] получена вольт-амперная характеристика плоской ячейки с электродами из платины, заполненной раствором тетрабутиламмоний пикрата (Bu_4NPi) в бензоле. Межэлектродное расстояние $L = 0,1$ см, концентрация раствора $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, подвижность ионов $5 \cdot 10^{-4}$ см 2 /В·с. Electroды покрывались полупроницаемыми мембранами для устранения инжекции ионов с поверхности, а отсутствие движения жидкости контролировалось оптическими методами.

Так как межэлектродное расстояние было довольно большим, максимальное значение параметра ξ составило 3,3 (минимальное значение $\xi = 3 \cdot 10^{-3}$). Используя тем не менее предельную формулу (2.6) для обработки экспериментальных точек, лежащих в диапазоне $\xi > 1$ (фиг. 3), получим, что $k_a n_a^* \approx 2,2 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$.

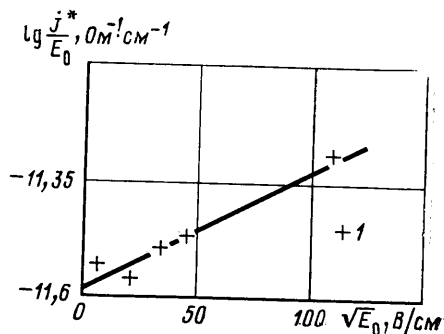
Экспериментальные точки, для которых $\xi \ll 1$, также можно использовать для определения произведения $k_a n_a^*$ способом, изложенным в конце п. 3.1. Для этого экспериментальную характеристику построим в осях $(E_0^{1/2}, \lg(j^*/E_0))$ (фиг. 4). Величина $k_a n_a^*$, определенная по экспериментальным точкам, соответствующим значениям параметра $\xi > 1$, равна $4,9 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$. При вычислении использовалось значение k_r , полученное по формуле Ланжевена. Таким образом, независимо определенные значения константы $k_a n_a^*$ отличаются в 2,3 раза. С учетом того что для определения первого из них использовались формулы (2.14), описывающие вольт-

амперную характеристику в предельном случае $\xi \gg 1$, хотя в эксперименте параметр ξ не превосходил 3,3, совпадение можно считать удовлетворительным. Отметим также, что значения величины A^* , независимо определяемые по точкам вольт-амперной характеристики, для которых $\xi > 1$ (фиг. 3), и по точкам, где $\xi < 1$ (фиг. 4), различаются не более чем на 20%, отклоняясь в 1,5 раза от теоретического значения, которое дается четвертой формулой (1.2).

В работе [3] экспериментально исследовалась проводимость гептана в ячейке с плоскими электродами при малых межэлектродных расстояниях ($L = 5,5 \cdot 10^{-3}$,



Фиг. 3



Фиг. 4

$1,09 \cdot 10^{-2}$; $1,64 \cdot 10^{-2}$ см). В эксперименте параметр $\xi \gg 1$ во всем диапазоне прикладываемых напряжений и вольт-амперная характеристика в осях ($E_0^{1/2}$, $\lg I^*$) — прямая с тангенсом угла наклона, превышающим теоретическое значение примерно в 1,5 раза. Однако в [3] не приводится значение площади электродов, что не позволяет воспользоваться изложенным выше методом для определения величины $k_d n_a^*$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. Deviation from Ohm's law in weak electrolytes.— J. Chem. Phys., 1934, v. 2, № 9, p. 599—615.
2. Френкель Я. И. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках.— ЖЭТФ, 1938, т. 8, № 12, с. 1292—1301.
3. Plumley H. J. Conduction of electricity by dielectric liquid at high field strengths.— Phys. Rev. Ser. 2, 1941, v. 59, № 2, p. 200—207.
4. Гогосов В. В., Шапошникова Г. А., Шитмурзаев Ю. Д. Качественное исследование электрогидродинамических характеристик слабопроводящих жидкостей.— ПММ, 1982, т. 46, вып. 3, с. 435—444.
5. Коул Дж. Д. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972, 274 с.
6. Tobazeon R. Field enhanced dissociation in dielectric liquids containing a weakly ionized electrolyte. Associated electrohydrodynamic phenomena.— Sixth Int. Conf. on Cond. and Breakdown in Dielectric Liquids, 1978, Mont-Saint-Aignan, France, p. 321—326.
7. Denat A., Gosse B., Gosse J. P. High field DC and AC conductivity of electrolyte solutions in hydrocarbons.— J. Electrostatics, 1982, v. 11, p. 179—194.
8. Forster E. O. Electric conduction in liquid hydrocarbons. I. Benzene.— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 5, p. 1021—1028.
9. Стешков Ю. К., Остапенко А. А. Границы существования ЭГД-течений в гомогенных жидкостях. Электронная обработка материалов, 1981, № 4, с. 62—65.

Москва

Поступила в редакцию
7.VII.1983