

01;03

О некоторых особенностях появления ионов вблизи заряженной поверхности интенсивно испаряющегося электролита

© С.О. Ширяева, А.И. Григорьев, В.В. Морозов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия
e-mail: shir@uniyar.ac.ru

(Поступило в Редакцию 3 декабря 2002 г.)

Сравниваются два возможных механизма появления ионов в парогазовой оболочке, окружающей опущенный в электролит нагретый электрод: неустойчивость поверхности электролита по отношению к поверхностному заряду и полевое испарение. Показано, что полевое испарение ионов с тепловой активацией процесса обеспечивают лучшее согласие с экспериментально регистрируемыми условиями. Выведено дисперсионное уравнение для капиллярно-барогравиационных волн на заряженной границе раздела электролит–насыщенный пар. Найдены критические условия неустойчивости таких волн.

1. Если металлический электрод опустить в электропроводный сосуд с жидким электролитом и приложить к электроду и сосуду разность потенциалов $U \approx 150$ В, то вследствие выделения ленц-джоулева тепла температура электрода увеличится до температуры, большей температуры кипения электролита, и вблизи поверхности электрода образуется паровая прослойка толщиной $h \sim 100$ мкм, отделяющая его от электролита, как это показано на рис. 1. Дальнейшее выделение ленц-джоулева тепла в электроде и паровой оболочке приведет к разогреву электрода до $T \approx 1000$ К, а паровой оболочки — до ≈ 1400 К и установится стационарный режим. Величина плотности тока, текущего в такой системе, $\approx 4\text{--}6 \cdot 10^4$ А/м². Разогрев электрода происходит в основном за счет его теплообмена с паровой оболочкой, которая разогревается вследствие плохой электропроводности и малой теплоемкости. Температура электролита в объеме вдали от электрода при этом $\approx 310\text{--}330$ К.

По-видимому, температура поверхности электролита вблизи электрода при наличии интенсивного втекающего в электролит потока тепла при высоком давлении перегретого пара (удаление которого от испаряющейся поверхности затруднено ввиду узости паровой прослойки) будет весьма большой, хотя, очевидно, она меньше температуры электрода и пара. Впрочем, сам фено-

мен является существенно неравновесным и понятие температуры поверхности жидкости, контактирующей с перегретым до весьма высоких температур паром, для него непригодно. Молекулы пара, возвращающиеся на границе раздела в электролит, будут иметь весьма большие энергии, которыми будут обмениваться с молекулами жидкого электролита. В итоге распределение молекул жидкого электролита по скоростям в узком приповерхностном слое окажется неравновесным с преобладанием высокоэнергетических молекул. В этой связи для описания в рамках общезначимых представлений кинетических процессов, протекающих в узком приповерхностном слое электролита, введем „эффективную температуру“, которую будем принимать существенно большей равновесной температуры кипения электролита, но меньшей температуры перегретого пара. Именно „эффективной температурой“ будем пользоваться в нижеследующем рассмотрении для оценки величины поверхностного натяжения электролита и скоростей полевого и теплового испарения.

2. Обсуждаемый феномен известен с конца 19-го века и широко используется в различных технических и технологических приборах и устройствах (см., например, [1–12] и указанную там литературу). Тем не менее до сих пор не существует его адекватного современному состоянию науки теоретического истолкования, дающего объяснение особенностям реализующихся переходных и стационарных режимов протекания тока и разогрева электрода.

Многочисленные теоретические модели [1–12] в основном трактуют обсуждаемый феномен в рамках представлений об электрических разрядах в газах, не учитывая его электрогидродинамических особенностей. Если же обратить внимание на то, что разряд реализуется между металлическим электродом и сильно заряженной поверхностью интенсивно испаряющегося вследствие теплообмена жидкого электролита, то становится очевидным, что давление пара в такой системе должно существенно превышать атмосферное. Это

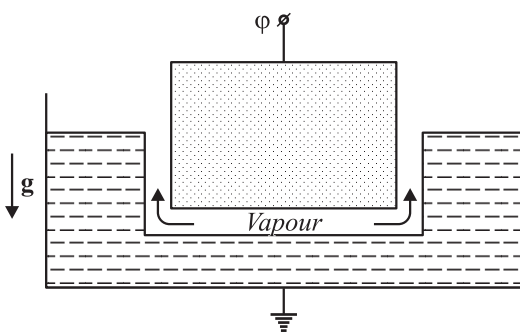


Рис. 1. Схема системы электродов.

также следует из того, что геометрия паровой прослойки в окрестности электрода соответствует геометрии электрода (рис. 1), а влияние поля силы тяжести (как и сил поверхностного натяжения) на форму границы раздела жидкость–пар незначительно.

Сказанное о феноменологии явления позволяет предположить, что в нем: 1) „эффективная температура“ интенсивно испаряющейся поверхности электролита в окрестности электрода весьма высока — много больше средней по объему электролита равновесной температуры; 2) геометрия поверхности паровой прослойки, отделяющей электрод от электролита, формируется в первую очередь под влиянием давления испаряющегося электролита (пара), роль же в этом процессе силы тяжести и сил поверхностного натяжения сравнительно незначительная; 3) давление насыщенного пара в паровой прослойке, отделяющей электрод от электролита, во много раз превышает атмосферное; 4) пар, вытекающий наружу из межэлектродного промежутка, движется по касательной к поверхности электролита и его движение может стать причиной раскачки колебательной неустойчивости (типа Кельвина–Гельмгольца); 5) граница раздела электролит–пар в паровой прослойке, разделяющей электрод и электролит, заряжена с весьма высокой плотностью $\kappa \approx U/4\pi h$, что может привести к реализации аperiодической неустойчивости поверхности электролита (типа Тонкса–Френкеля).

В условиях весьма высокого давления пара у поверхности электролита (малой длины пробега носителей заряда, которыми в силу физического смысла являются ионы, а не электроны) возможность развития тлеющего, коронного, искрового и дугового разряда между поверхностью электролита и электродом при вышеуказанных параметрах системы становится проблематичной. В то же время имеется возможность привлечь для истолкования обсуждаемого феномена явления полевого испарения ионов с поверхности электролита и электрогидродинамической неустойчивости заряженной поверхности жидкости [13–16].

Принимая во внимание то обстоятельство, что весь обсуждаемый феномен существенно неравновесен, ниже следующее качественное рассмотрение, ориентированное на выяснение возможной роли электрогидродинамических эффектов, проведем на упрощенной равновесной модели, что позволит свободно пользоваться термодинамическими понятиями.

3. Пусть по равновесной плоской поверхности электролита однородно распределен электрический заряд, создающий однородное электростатическое поле \mathbf{E}_0 , перпендикулярное поверхности, а температура и давление в системе поддерживаются постоянными, близкими к критическим для растворителя (воды). В такой ситуации процессы испарения и конденсации будут равновесными, а сама система позволит исследовать важные для обсуждаемого феномена особенности полевого испарения ионов с поверхности электролита и реализации

неустойчивости границы раздела жидкость–пар по отношению к поверхностному заряду.

Далее электролит и пар будем моделировать несжимаемыми несмешивающимися между собой жидкостями, первая из которых (электролит) заполняет в поле силы тяжести \mathbf{g} пространство $z \leq 0$, а вторая (пар) заполняет пространство $z > 0$ и движется относительно нижней с постоянной скоростью конечной величины $\mathbf{V} = V \cdot \mathbf{n}_x$ (\mathbf{n}_x орт декартовой системы координат). Невозмущенная граница раздела между жидкостями пусть совпадает с плоскостью XOY декартовой системы координат, орт \mathbf{n}_z которой направлен вверх, в направлении, противоположном направлению действия силы тяжести ($-\mathbf{g} \parallel \mathbf{n}_z$). Нижнюю жидкость плотности ρ_1 будем считать вязкой, идеально электропроводной, несжимаемой. Верхнюю жидкость плотности ρ_2 будем считать невязкой и несжимаемой. Примем также, что невозмущенная граница раздела жидкостей, описываемая уравнением $z = 0$, однородно заряжена с поверхностной плотностью заряда $\kappa = E_0/4\pi$ и обладает поверхностным натяжением с коэффициентом σ . Уравнение границы раздела, возмущенной тепловым капиллярным волновым движением весьма малой амплитуды, запишем в виде

$$F(\mathbf{r}, t) \equiv z - \xi(x, y, t) = 0, \quad (1)$$

где $|\xi| \sim (kT/\sigma)^{1/2} \ll \kappa^{-1}$, r — волновое число, κ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Поля скоростей волнового движения жидкостей, вызванного возмущением $\xi(x, y, t)$, имеющие тот же порядок малости, обозначим $\mathbf{U}_j(\mathbf{r}, t)$, где $j = 1, 2$. Без ограничения общности можно принять, что возмущение равновесной поверхности ξ не зависит от координаты y и формируется капиллярными волнами $D \cdot \exp(ikx - i\omega t)$, бегущими вдоль оси абсцисс (ω — комплексная частота, t — время, i — мнимая единица).

Примем также, что жидкость находится в термодинамическом равновесии со своим паром.

В описанной системе устойчивость границы раздела зависит от баланса пяти сил: силы тяжести, силы поверхностного натяжения, давления насыщенных паров, давления электростатического поля и силы аэродинамического давления, связанного с тангенциальным скачком поля скоростей. Первые три силы стабилизируют границу раздела, а последние две дестабилизируют ее. В соответствии со сказанным выше о моделируемом феномене будем полагать, что влияние силы тяжести и силы поверхностного натяжения малы по сравнению с силой давления насыщенного пара.

В итоге для отыскания условий проявления неустойчивости в описанной системе можно записать линеаризованную систему уравнений

$$\frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_1} \nabla P_1 + \nu \Delta \mathbf{U}_1 + \mathbf{g}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{U}_2}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{U}_2 = -\frac{1}{\rho_2} \nabla P_2 + \mathbf{g}; \quad (3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{U}_j = 0; \quad j = 1, 2; \quad (4)$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad \mathbf{U}_1 \rightarrow 0; \quad (5)$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \mathbf{U}_2 \rightarrow 0; \quad (6)$$

$$z = 0: \quad U_{2z} \approx V \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial t}; \quad (7)$$

$$U_{1z} \approx \frac{\partial \xi}{\partial t}; \quad (8)$$

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 + \mathbf{n}(\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 = 0; \quad (9)$$

$$P_2(\mathbf{r}, t) - P_1(\mathbf{r}, t) + 2\nu\rho_1 \frac{\partial U_{1z}}{\partial z} + P_x - P_\sigma - P_* = 0. \quad (10)$$

В этих выражениях $P_i = P_i(\mathbf{r}, t)$ — давление внутри i -й жидкости; P_* — давление насыщенного пара; ν — кинематическая вязкость нижней жидкости; $P_\sigma = -\sigma(\partial^2 \xi / \partial x^2)$ и $P_x = 4\pi \cdot \kappa^2 \cdot \kappa \cdot \xi$ — давление сил поверхностного натяжения под искривленной волновым движением плоской поверхностью жидкости и электростатическое давление на нее из-за наличия поверхностного заряда [17]; $\boldsymbol{\tau}$ и \mathbf{n} — орты касательной и нормали к поверхности нижней жидкости. В дальнейшем рассмотрении течения в нижней жидкости будем искать, разделяя поле скоростей $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_1(\mathbf{r}, t)$ на две компоненты: потенциальную (с потенциалом скоростей $\psi_1(\mathbf{r}, t)$) и вихревую (описываемую функцией тока). Для верхней идеальной жидкости движение будет чисто потенциальным с потенциалом скоростей ψ_2 . Тогда выражения для давлений P_2 и P_1 в верхней и нижней жидкостях в (10) можно записать в виде

$$\begin{aligned} P_1 &= -\rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial t} - \rho_1 g \xi; \\ P_2 &= -\rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial t} - \rho_2 g \xi - \rho_2 V \frac{\partial \psi_2}{\partial x}. \end{aligned} \quad (11)$$

Учтем теперь, что давление насыщенного пара на поверхность жидкости P_* зависит от ее локальной кривизны в соответствии с известной формулой [18,19]

$$P_* = P_\infty \exp(C_*/r); \quad C_* = 2\mu\sigma/\rho_1 RT,$$

где R — газовая постоянная, μ — молекулярный вес, P_∞ — давление насыщенного пара на бесконечности, r — средний радиус кривизны поверхности в данной точке.

Учтем, что средняя кривизна поверхности в окрестности данной точки в линейном по малым величинам приближении определяется выражением

$$\frac{1}{r} \approx -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2},$$

тогда для давления насыщенного пара получится соотношение

$$P_* \approx P_\infty \cdot \exp\left(-C_* \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right).$$

Поскольку показатель степени в экспоненте для всех реальных жидкостей много меньше единицы, то полученное выражение можно упростить

$$P_* \approx P_\infty \cdot \left(1 - C_* \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right). \quad (12)$$

4. Решение задачи (1)–(12) в линейном по малым величинам U_j и ξ приближении естественно искать в виде [20]

$$\psi_2(x, z, t) = Vx + A \exp(-\kappa z) \exp(i\kappa x - i\omega t);$$

$$U_{1x}(x, z, t) = \left(i\kappa \cdot B \exp(\kappa z) - l \cdot C \cdot \exp(lz)\right) \exp(i\kappa x - i\omega t);$$

$$U_{1z}(x, z, t) = \left(\kappa \cdot B \exp(\kappa z) + il \cdot C \exp(lz)\right) \exp(i\kappa x - i\omega t);$$

$$l^2 = \kappa^2 - i\omega\nu^{-1}; \quad \xi(x, t) = D \exp(i\kappa x - i\omega t); \quad (13)$$

где A, B, C и D — неизвестные константы.

Подставляя (13) в систему граничных условий (7)–(12), получим систему однородных алгебраических уравнений для отыскания неизвестных констант A, B, C и D . Условие разрешимости такой системы даст нам дисперсионное соотношение для капиллярно-барогравитационных волн в рассматриваемой системе

$$\begin{aligned} \omega^2 \left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \omega \left(4i\nu\kappa^2 - 2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \kappa V\right) - 4\nu^2 \kappa^4 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{i\omega}{\nu \cdot \kappa^2}}\right) &= \omega_0^2, \\ \omega_0^2 = \frac{\kappa}{\rho_1} \left[g\rho_1 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \sigma\kappa^2 \left(1 + \frac{2\mu P_\infty}{\rho_1 RT}\right) - \kappa(\rho_2 V^2 + 4\pi\kappa^2) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Решения дисперсионного уравнения (14) можно выписать в аналитическом виде для случая маловязкой жидкости (т.е. при выполнении условия $|\omega/\nu \cdot \kappa^2| \gg 1$)

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} &= \left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{-1} \left[-\left(2i \cdot \nu\kappa^2 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) \pm \left(\left(2i\nu\kappa^2 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \kappa V\right)^2 + \omega_0^2 \left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) \right)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Видно, что при переходе ω_0^2 через нуль в область отрицательных значений у комплексной частоты ω появляется отрицательная мнимая компонента, что соответствует появлению экспоненциально растущих во времени волновых решений, т.е. проявлению неустойчивости границы раздела: аperiodической (типа Тонкса–Френкеля — неустойчивости границы раздела по отношению к поверхностному заряду [17]) при $V = 0$ и колебательной (типа Кельвина–Гельмгольца — из-за

наличия тангенциального скачка поля скоростей [21]) при $V \neq 0$.

Сказанное означает, что в исследуемом феномене граница раздела электролит–насыщенный пар будет совершать колебательные движения: экспоненциально затухающие во времени при $\omega_0^2 > 0$ и экспоненциально растущие при $\omega_0^2 < 0$. Причем величина инкремента неустойчивости будет расти с увеличением V и x .

Учет процессов испарения и конденсации приводит к вкладу в ω_0^2 , пропорциональному $2\mu P_\infty/\rho RT$. Из формы записи уравнения (14) видно, что эта безразмерная комбинация имеет смысл увеличения давления под искривленной поверхностью жидкости. Эта поправка может быть учтена формальным введением коэффициента „эффективного“ поверхностного натяжения $\sigma_* = \sigma(1 + 2\mu P_\infty/\rho RT)$, так как имеет ту же структуру зависимости от волнового числа, что и слагаемое, учитывающее лапласовское давление под искривленной поверхностью жидкости.

5. Критические условия реализации неустойчивости границы раздела по отношению к имеющимся в системе силовым воздействиям (со стороны электрического поля и из-за наличия на границе раздела тангенциального скачка поля скоростей) определяются требованием прохождения ω_0^2 через ноль, т.е. условием $\omega_0^2 = 0$ [13,14,19]). В безразмерных переменных, в которых $\rho_1 = \sigma = g = 1$, это условие примет вид

$$\begin{aligned} x^2(1 + \gamma) - x(W + We) + (1 - \rho) &= 0; \\ W \equiv \frac{4\pi\kappa^2 a}{\sigma}; \quad We \equiv \frac{\rho_2 a V^2}{\sigma}; \quad x \equiv \kappa a; \\ a^2 \equiv \frac{\sigma}{\rho_1 g}; \quad \gamma \equiv \frac{2\mu P_\infty}{\rho_1 RT}; \quad \rho &\equiv \frac{\rho_2}{\rho_1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Приравнявая нулю первую производную от ω_0 по κ , получим соотношение для нахождения волнового числа κ наиболее неустойчивой моды капиллярных волн (значение κ для волны, инкремент которой имеет максимальную величину). Искомое соотношение легко выписывается в безразмерных переменных

$$3x^2(1 + \gamma) - 2(W + We)x + (1 - \rho) = 0. \quad (16)$$

Решения системы (15), (16) имеют вид

$$\begin{aligned} W_{cr} &= 2[1 + (\gamma - \rho) - \gamma\rho]^{1/2} - We; \\ x_{cr} &= \left(\frac{1 - \rho}{1 + \gamma} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, с повышением давления насыщенного пара (с увеличением параметров γ и ρ) длина наиболее неустойчивой капиллярной волны увеличивается (на рис. 2 приведены результаты расчетов по (17)). Влияние параметров γ и ρ на критическое значение параметра W_{cr} (характеризующего давление электрического поля на границу раздела сред) зависит от соотношения

их абсолютных величин и может приводить как к его росту, так и к снижению, как это видно из рис. 3. Параметры γ и ρ всегда меньше единицы: в критической точке воды $\gamma \approx 0.5$, $\rho = 1$ [22] (в нижеследующем рассмотрении при количественных оценках физико-химические характеристики электролита будем принимать совпадающими с таковыми для воды). Принимая для определенности, $T = 546$ К, $P = 58.8 \cdot 10^5$ Па, получим $\gamma \approx 0.06$, $\rho \approx 0.04$. В таких условиях (а также при более низких температурах) незначительное увеличение давления насыщенного пара (малый рост γ и ρ) приведет к увеличению критического значения параметра W_{cr} . При приближении к критической точке (при $\gamma \rightarrow 0.5$ и $\rho \rightarrow 1$), когда ρ станет больше γ , увеличение давления насыщенного пара будет приводить к снижению W_{cr} . Увеличение параметра Вебера We , согласно (17), всегда приводит к снижению критического значения W_{cr} и не сказывается на величине x_{cr} .

Из соотношения (15) следует, что критическое для проявления неустойчивости капиллярной волны с вол-

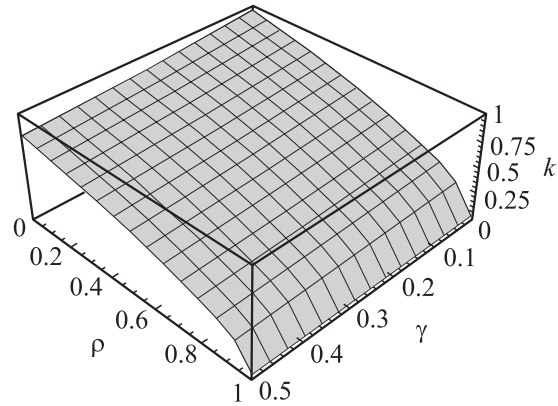


Рис. 2. Зависимость безразмерного волнового числа κ от отношения плотностей пара и электролита ρ и от безразмерного параметра γ , характеризующего давление пара.

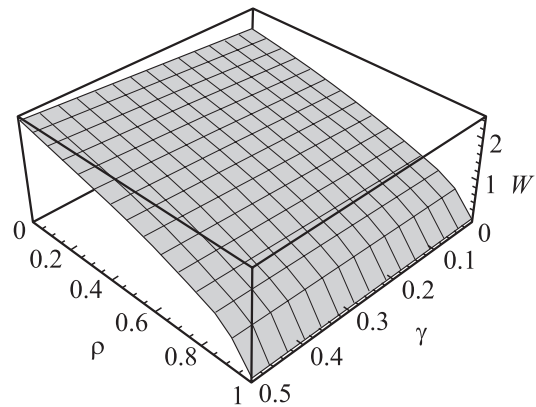


Рис. 3. Зависимость безразмерного параметра W , характеризующего устойчивость заряженной границы раздела сред по отношению к поверхностному заряду, от отношения плотностей пара и электролита ρ и от безразмерного параметра γ , характеризующего давление пара, при $We = 0$.

новым числом κ значение параметра W_{cr} связано с x , ρ и γ соотношением

$$W_{cr} = x(1 + \gamma) + \frac{1 - \rho}{x} - We.$$

Отсюда видно, что с увеличением x роль давления насыщенного пара в реализации неустойчивости повышается, т.е. в достаточно сильном электрическом поле, когда неустойчивость претерпевает непрерывная последовательность капиллярных волн из некоторого диапазона волновых чисел, влияние давления насыщенного пара более заметно для самых коротких длин волн.

Из рис. 3 и проведенных выше оценок несложно прийти к выводу, что влияние давления насыщенного пара (параметра γ) и его плотности (параметра ρ) на критические условия реализации неустойчивости заряженной границы раздела малы, если температура и давление далеки от критических для электролита. Так, при $T = 546$ К, $P = 58.8 \cdot 10^5$ Па (когда $\gamma \approx 0.06$, $\rho \approx 0.04$) критическое значение параметра W (при $V \leq 30$ см/с, когда параметр Вебера $We \ll 1$, и его влиянием на величину W_{cr} можно пренебречь) будет ≈ 2 . Это соответствует критической напряженности электрического поля $E_{cr} \approx 18$ кВ/см при $\sigma = 21$ дин/см (столь низкая величина коэффициента поверхностного натяжения воды связана с его быстрым убыванием при росте температуры [22]). В экспериментах же при $U = 150$ В, $h \approx 100$ мкм напряженность поля у поверхности раздела сред ≈ 15 кВ/см.

Таким образом, граница раздела электролит–насыщенный пар при принятых значениях T и P устойчива. Электрический ток, текущий между электродами в рассматриваемом феномене, не связан с неустойчивостью заряженной поверхности жидкости. Тем не менее такая неустойчивость может иметь место при повышении прикладываемой разности потенциалов. В самом деле, из рис. 3 видно, что с увеличением температуры и давления (при приближении их к критическим значениям), т.е. при увеличении значений параметров γ и ρ величина параметра W_{cr} быстро снижается. В плане трактовки исследуемого феномена из сказанного следует, что неустойчивость границы раздела сред в колебательном варианте может реализоваться при повышении приложенной к электродам разности потенциалов. Реализация колебательной неустойчивости границы раздела сред приведет к неустойчивости и осцилляциям текущего в цепи тока, что и отмечается в экспериментах [1,2,5].

6. Кроме рассмотренного и забракованного источника поступления ионов в парогазовую оболочку, связанного с неустойчивостью заряженной границы раздела, сопровождающейся эмиссией высокозаряженных капель, кластеров и ионов с поверхности электролита, другим источником ионов для поддержания электрического тока в паровой прослойке может быть феномен испарения (теплого или полевого [23–25]) ионов с поверхности жидкого электролита.

Физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров из растворов электролитов в соответствии с предложением Ирибарне и Томсона [23] принимается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, разработанному теоретически для автоионной микроскопии [24] и жидкометаллических источников ионов [25] и связанному с термической активацией процесса. Так, K — константа скорости испарения ионов металла электрическим полем за счет тепловой активации выше барьера Шоттки (появление которого связано с наличием у поверхности металла электрического поля напряженностью E) описывается простым законом Аррениуса [24]

$$K = \omega \exp \left[-\frac{Q - (z_*^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right],$$

$$Q \equiv \Lambda + J - \varphi, \quad (18)$$

k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ω — частота колебаний атома, q — заряд иона, z_* — зарядовое число.

В показателе экспоненты Q — энергия активации испарения иона, которая в автоионной микроскопии [24] считается в виртуальном термоионном цикле следующим образом: с поверхности металла испаряется нейтральный атом с поглощением энергии сублимации Λ ; атом ионизируется, что требует дополнительной затраты энергии J ; освободившийся электрон возвращается в металл, что сопровождается выделением энергии φ , равной энергии выхода электрона из металла. Второе слагаемое в числителе описывает снижение энергии активации за счет эффекта Шоттки.

Для описания полевого испарения ионов или ионных кластеров из раствора электролита также используется выражение вида (18) [23,26], но вместо ω в рамках теории абсолютных скоростей реакций берется $\kappa T/h$, где h — постоянная Планка, а вместо энергии активации испарения иона с поверхности металла Q берется ΔH_+ — изменение энтальпии при переходе иона или ионного кластера из раствора в вакуум, которое принимается равным взятому с обратным знаком ΔH_* — изменению энтальпии при сольватации иона или досольватации кластеризованного иона в растворе. Однако в этом случае энергия активации испарения оказывается чрезмерно большой для удовлетворительного согласования теории с экспериментом. В этой связи в [16,27] предложен другой способ расчета Q , основанный на модели, принятой в теории полевого испарения металлов [24].

В соответствии с данными работ [16,27] рассмотрим возможность полевого испарения, например, положительного иона Na^+ из растворов в воде солей Na : NaI и NaCl , рассчитывая энергию активации полевого испарения иона Na^+ с поверхности раствора по виртуальному термоионному циклу на основе молекул NaI и NaCl , так же как это делается при полевым испарении ионов с поверхности металла [24]. Только в отличие от [24] будем рассматривать не процесс вырывания полем иона

с поверхности сплошного металла, но процесс разрушения полем нейтральной молекулы соли NaI или NaCl, находящейся на поверхности раствора электролита в области действия сильного электрического поля на ион Na^+ и ионы I^- или Cl^- , с переводом иона Na^+ в газовую фазу. Если Λ — энергия сублимации молекулы, D — энергия диссоциации молекулы на два нейтральных атома: Na и I или Cl, J — энергия ионизации атома Na, L — энергия сродства электрона к атому I или Cl, φ — энергия выхода электрона из воды, то энергия активации полевого испарения иона Na^+ из раствора электролита имеет вид

$$Q = \Lambda + D + J - \varphi - L. \quad (19)$$

Иными словами, молекула соли сублимирует из раствора, диссоциирует на два нейтральных атома, атом Na ионизируется, электрон и нейтральный атом I или Cl возвращаются в раствор, где электрон присоединяется к атому I или Cl с образованием отрицательного иона. Напомним, что весь описанный термодимический цикл является виртуальным и в реальности речь идет о разрушении полем молекулы соли на ион Na^+ и отрицательный ион I^- или Cl^- прямо на поверхности раствора. Согласно [28], при $T = 300$ К для молекулы NaI $\lambda = 2.08$ eV, $D = 3.76$ eV, а для молекулы NaCl $\lambda = 2.39$ eV, $D = 4.22$ eV. Кроме того, в соответствии с данными [22] потенциал ионизации атома Na $J = 5.14$ eV, энергия сродства электрону для атомов I и Cl равна $L = 3.06$ и 3.61 eV соответственно. Работа выхода электрона из воды приведена в [29]: $\varphi = 6.13$ eV. Подставляя указанные значения величин в (19), найдем энергии активации полевого испарения иона Na^+ из раствора электролитов на основе растворов NaI и NaCl в воде: $Q_{\text{NaI}} = 1.78$ eV и $Q_{\text{NaCl}} = 2.01$ eV. Подводя итог вышесказанному, отметим, что константа скорости полевого испарения иона из раствора электролита должна считаться по формуле

$$K = (\kappa T/h) \exp \left[-\frac{Q - (z_*^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right],$$

$$Q = \Lambda + D + J - \varphi - L. \quad (20)$$

Чтобы по константе скорости реакции, определяемой (20), получить скорость V полевого испарения ионов с единицы площади поверхности раствора, необходимо константу скорости реакции K домножить на N — число недиссоциированных молекул соли, находящихся на поверхности раствора в условиях действия сильного электрического поля $V = K \cdot N$. При этом размерность V будет $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (количество ионов, испарившихся в секунду с одного квадратного сантиметра).

Проведем численную оценку интенсивности полевого испарения ионов Na^+ из раствора NaCl в воде с концентрацией порядка десятков весовых процентов, при напряженности электрического поля у поверхности электролита $E = 15$ kV/cm и $T = 546$ К. Несложно найти, что N — количество недиссоциированных молекул NaCl

на 1 cm^2 границы раздела сред будет $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Примем также согласно вышесказанному, что энергия активации полевого испарения иона Na^+ при $T = 300$ К равна $Q_{\text{NaCl}} = 2.01$ eV. Учтем также, что теплота сублимации уменьшается с увеличением температуры, и, используя аналитические аппроксимации $\Lambda = \Lambda(T)$, приведенные, например, в [30], найдем, что при $T = 546$ К $Q_{\text{NaCl}} \approx 1.6$ eV. Тогда, согласно (20), $K \approx 2 \text{ s}^{-1}$, а скорость полевого испарения ионов Na^+ с единицы площади поверхности равна $V \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, что соответствует плотности тока у поверхности электролита $j \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Полученное значение плотности тока на четыре порядка меньше регистрируемой в экспериментах [1–12], но связано это с выбором в настоящей качественной оценке „модельного“ электролита. Если, например, взять для оценки электролит на основе раствора в воде соли NaBr, для которого энергия активации испарения иона Na^+ существенно меньше (при $T = 300$ К $Q_{\text{NaBr}} = 1.03$ eV [27]), то плотность тока, связанного с испарением ионов Na^+ при $T = 546$ К, будет уже $\sim 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Заключение

Электрический ток в парогазовой оболочке, окружающей электрод, опущенный в электролит, обязан своим существованием полемому и тепловому испарению ионов с поверхности электролита. Реализация неустойчивости поверхности электролита по отношению к поверхностному заряду и тангенциальному потоку пара, имеющей колебательный характер, приведет к возникновению осцилляций тока в цепи.

Когда давление насыщенного пара на границу раздела сред играет определяющую роль в формировании профиля границы раздела, критические условия реализации неустойчивости заряженной границы раздела существенно зависят как от величины давления насыщенного пара, так и от отношения плотностей пара и жидкости.

Авторы признательны П.Н. Белкину, обратившему их внимание на анализируемую в работе проблему.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (№ 00-15-9925).

Список литературы

- [1] Ludewig P. // Ann. D. Physik. 1908. N 25. P. 467–470.
- [2] Kellogg H.H. // J. Electrochemical Soc. 1950. Vol. 97. N 4. P. 133–142.
- [3] Ванин В.С. // Электротермия. 1967. Вып. 55. С. 18–19.
- [4] Jnoie K., Shima U. // J. Jap. Inst. Metals. 1969. Vol. 32. P. 755–760.
- [5] Garbarz Olivier J., Guilpin C. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 72. N 2. P. 207–214.
- [6] Белкин П.Н., Пасинковский Е.А., Факторович А.А. // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1977. № 1. С. 82–84.

- [7] Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. // ДАН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1116–1119.
- [8] Белкин П.Н., Ганчар В.И. // Электрон. обраб. материалов. 1988. № 5. С. 59–62.
- [9] Белкин П.Н., Белкин С.Н. // ИФЖ. 1989. Т. 57. № 1. С. 159–164.
- [10] Ганчар В.И. // ИФЖ. 1991. Т. 60. № 1. С. 92–95.
- [11] Белкин П.Н., Товарков А.К. // Вестник Костромского гос. ун-та. 2001. № 3. С. 8–12.
- [12] Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. // Электрон. обраб. материалов. 2002. № 3. С. 24–30.
- [13] Григорьев А.И., Григорьев О.А., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 9. С. 12–21.
- [14] Григорьев О.А., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 2. С. 23–34.
- [15] Григорьев А.И. // ПЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
- [16] Григорьев А.И., Морозов В.В., Ширяева С.О. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 33–40.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 623 с.
- [18] Райст П. Аэрозоли. М.: Мир, 1987. 278 с.
- [19] Ширяева С.О. // ПЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 13. С. 43–47.
- [20] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- [21] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
- [22] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [23] Iribarne J.V., Thomson V.A. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [24] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургиздат, 1972. 360 с.
- [25] Gomer R. // Appl. Phys. 1979. Vol. 19. P. 365–375.
- [26] Золотой Н.Б. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 159–163.
- [27] Григорьев А.И. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
- [28] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. 496 с.
- [29] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
- [30] Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 360 с.