

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
2. Немчинов И. В. Некоторые нестационарные задачи переноса тепла излучением.— ПМТФ, 1960, № 1, с. 36.
3. Коробейников В. П. Теория точечного взрыва. М., Физматгиз, 1961.
4. Броуд Г. Л. Действие ядерного взрыва. В сб. переводов. М., «Мир», 1971.
5. Федорович Г. В. Модель Компанейца для тепловой волны.— ПМТФ, 1974, № 1.
6. Андрианкин Э. И. Распространение неавтомоделной тепловой волны.— ЖЭТФ, 1958, т. 35, вып. 2.
7. Лейпунский О. И. Гамма-излучение атомного взрыва. Атомиздат, 1959.
8. Черный Г. Г. Течение газа с большой сверхзвуковой скоростью. М., Физматгиз, 1959.

УДК 536.71

УДАРНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ  
СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. Н. Кочнев

(Черноголовка)

Показано, что основной причиной появления ударной ЭДС при ударном сжатии систем металл — электролит — металл является ударная поляризация раствора электролита. ЭДС линейно зависит от массы ионов и является аддитивной функцией ионного состава раствора электролита. Время релаксации неравновесных процессов, вызванных ударной поляризацией границы раздела металл—электролит, при однократном ее сжатии не превышает  $5 \cdot 10^{-7}$  с.

1. При динамическом сжатии ударной волной с амплитудой в десятки и сотни кбар вещество испытывает одновременно воздействие деформаций, распространяющихся с чрезвычайно высокими скоростями высоких давлений и температур. Специфика ударно-волнового сжатия (кратковременность достигаемых давлений —  $10^{-5}$  с) требует безынерционных методов исследования. Информацию о поведении вещества непосредственно на фронте ударной волны (ФУВ) можно получать исследованием электрических сигналов, возникающих за счет ударной поляризации. К настоящему времени достаточно хорошо изучена ударная поляризация диэлектриков [1] и ионных кристаллов [2]. Из большинства экспериментальных результатов следует, что электрический сигнал при ударном сжатии пластмасс связан с ориентацией дипольных молекул на ФУВ. Полярность электрических сигналов соответствует в большинстве случаев движению более легкой и объемной части дипольной молекулы по направлению распространения ударной волны [1, 3].

При ударном сжатии растворов сильных электролитов можно было бы ожидать процесс, аналогичный ударной поляризации диэлектриков — разделению ионов на ФУВ, связанное с различием их массы и объема.

Проведенное исследование электрических сигналов, возникающих при ударном сжатии систем металл — вода — металл, показало, что необходимо учитывать не только вещество (воду), а всю систему в целом, поскольку наблюдался существенный вклад границы раздела металл —

ударно-сжатая вода в ударную поляризацию. Об этом свидетельствует зависимость постоянной в процессе ударного сжатия ЭДС от природы металла [4], а также от незначительных добавок поверхностно-активных веществ [5]. Исходя из данных, приведенных в работах [4, 5], при исследовании ударной поляризации растворов сильных электролитов, особое внимание необходимо уделить подбору условий проведения опытов с тем, чтобы уменьшить вклад граничных процессов, протекающих при высоких давлениях и температурах.

Следует отметить, что ударная поляризация сильных электролитов представляет собой интерес, так как позволяет получить информацию о поведении таких систем в процессе ударного сжатия. Удобство использования водных растворов для таких исследований заключается в том, что электрические сигналы в системах металл — вода — металл и проводимость водных растворов электролитов при высоких давлениях и температурах достаточно хорошо изучены. Кроме того, простота изменения ионного состава раствора дает возможность исследовать влияние концентрации, массы и других физико-химических свойств заряженных частиц на ЭДС.

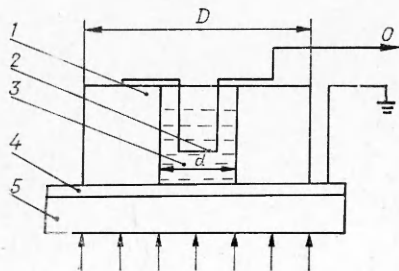
2. Для регистрации электрических сигналов использовалась экспериментальная схема, показанная на фиг. 1. Боковые стенки ячейки 1 изготовлялись из материалов, не дающих поляризационных сигналов, а также имеющих акустический импеданс, близкий к раствору электролита (парафин, тефлон). Толщина стенок выбиралась такой, чтобы время регистрации электрического сигнала было меньше, чем время подхода боковых волн разгрузки к внутренней части ячейки ( $D - d = 15$  мм).

Электроды 2, 4 изготовлялись из меди, так как для этого металла наблюдался наименьший вклад граничных процессов в электрический сигнал в случае применения растворителя — воды [4]. Поверхность электродов шлифовалась и отмывалась от поверхностно-активных веществ. Специальными опытами было показано, что для хорошей воспроизводимости электрических сигналов не следовало проводить более тщательную электрохимическую обработку поверхности электродов. Геометрическая поверхность электродов составляла  $1 \text{ см}^2$ , а расстояние между ними —  $1 \text{ см}$ . Исключение составляли специальные опыты с более низкой концентрацией электролита.

В качестве электролита 3 в большинстве опытов использовались одномолярные растворы солей натрия или азотной кислоты. Выбор таких солей был обусловлен рядом причин: во-первых, катион  $\text{Na}^+$  и анион  $\text{NO}_3^-$  поверхностно неактивны, во-вторых, электрический сигнал при ударном сжатии системы  $\text{Cu} - 1\text{MNaNO}_3 - \text{Cu}$  отличался незначительно (на  $0,08 \text{ В}$ ) от электрического сигнала в системе  $\text{Cu} - \text{вода} - \text{Cu}$ , в-третьих, хорошая растворимость этих солей позволяла широко варьировать катион и анион в растворе. Приготовление раствора осуществлялось

следующим образом: соль перекристаллизовывалась из бидистиллята, прокаливалась и растворялась в бидистилляте.

Ударное сжатие системы металл — электролит — металл осуществлялось через динамический экран 5, изготовленный из меди толщиной  $6 \text{ мм}$ , ударной волной с амплитудой  $50 \text{ кбар}$  и длительностью  $15 \text{ мкс}$ . Подбор давления ( $50 \text{ кбар}$ ) обусловлен следующим: для многих одномолярных растворов

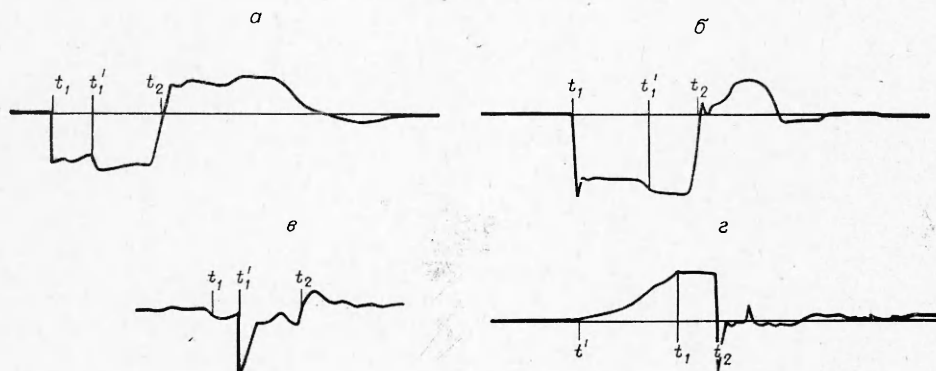


Фиг. 1

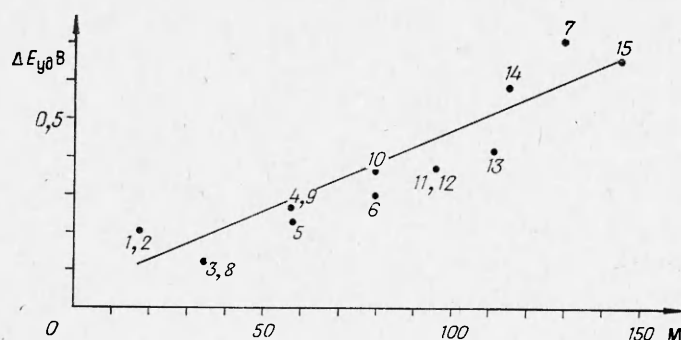
ударная ЭДС при таком давлении достигала значительной величины в интервале  $\pm 2$  В. При более низких давлениях величина ЭДС быстро уменьшается, а при более высоких давлениях наблюдается появление пика в начале сигнала. Длительность ударной волны (15 мкс) позволяла создавать за время регистрации электрического сигнала (2—3 мкс) в области рабочего электрода практически постоянное давление.

Запись электрического сигнала осуществлялась высокоскоростными осциллографами С1-11 и ОК-33 (О — к осциллографу) с входным сопротивлением 100 Ом. Внутреннее сопротивление ячейки до ударного сжатия не превышало 10 Ом. Экспериментальная погрешность амплитудных измерений составляла 20—40% от величины сигнала. Таким образом, с момента ударного сжатия рабочего электрода с экспериментальной точностью наблюдалось изменение ударной ЭДС во время регистрации электрического сигнала.

Характерные осциллограммы электрических сигналов в системах  $\text{Cu} - 1\text{MRbNO}_3 - \text{Cu}$ ;  $\text{Cu} - 1\text{MRbNO}_3 - \text{Cu}$ ;  $\text{Cu} - 1\text{MNi}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}$ ;  $\text{Cu} - 0,5\text{NH}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}$  приведены на фиг. 2. Для 1—3 систем ударное сжатие осуществлялось ударной волной в виде восходящих ступеней, для 4-й системы — длительной ударной волной; рабочий электрод устанавливался перпендикулярно ФУВ ( $t_1$  — момент ударного сжатия рабочего электрода;  $t_2$  — момент ударного сжатия электрода сравнения;  $t'$  — момент начала сжатия рабочего электрода;  $t'_1$  — момент выхода на поверхность рабочего электрода второй ступени ударной волны). Все электрические сигналы можно разделить на две группы: электрические сигналы, вызванные постоянной ЭДС, и сигналы, на которых наблюдаются быстро-релаксирующие пики в момент ударного сжатия рабочего электрода. Такие пики наблюдались чаще всего либо при повышении давления ударной волны (фиг. 2, б), либо при двукратном сжатии поверхности рабочего электрода (фиг. 2, в). Завал переднего фронта электрического сигнала (0,1—0,2 мкс) связан с разновременностью ударного сжатия рабочего электрода по всей поверхности. Это несложно показать, изменяя угол между направлением ударной волны и плоскостью рабочего электрода. В случае ударного сжатия тонкого рабочего электрода, расположенного параллельно направлению движения ФУВ (фиг. 2, в), время возникновения максимальной ЭДС также соответствует времени ударного сжатия рабочего электрода по всей поверхности. Как было показано опытами с целым рядом систем, время возникновения ударной ЭДС при мгновенном сжатии всей поверхности рабочего электрода не должно превышать  $10^{-8}$  с.



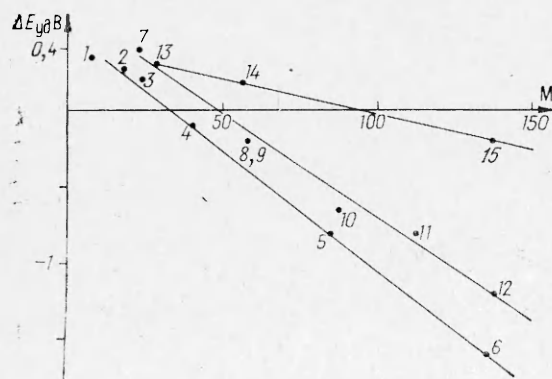
Фиг. 2



Фиг. 3

На фиг. 3 приведена зависимость ударной ЭДС в системах  $\text{Cu} - 1\text{MNa}_* \text{A} - \text{Cu}$  от веса аниона А (1 —  $\text{OH}^-$ , 2 —  $\text{F}^-$ , 3 —  $\text{Cl}^-$ , 4 —  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 5 —  $\text{NO}_3^-$ , 6 —  $\text{Br}^-$ , 7 —  $\text{BrO}_3^-$ , 8 —  $\text{S}^{--}$ , 9 —  $\text{CO}_3^{--}$ , 10 —  $\text{SO}_3^{--}$ , 11 —  $\text{HPO}_4^{--}$ , 12 —  $\text{SO}_4^{--}$ , 13 —  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ , 14 —  $\text{CrO}_4^{--}$ , 15 —  $\text{SeO}_4^{--}$ ), а на фиг. 4 — зависимость ударной ЭДС в системах  $\text{Cu} - 1\text{MKa}(\text{NO}_3)_* - \text{Cu}$  от веса катиона Ка (1 —  $\text{Li}^+$ , 2 —  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 3 —  $\text{Na}^+$ , 4 —  $\text{K}^+$ , 5 —  $\text{Rb}^+$ , 6 —  $\text{Cs}^+$ , 7 —  $\text{Mg}^{++}$ , 8 —  $\text{CO}^{++}$ , 9 —  $\text{Ni}^{++}$ , 10 —  $\text{Sr}^{++}$ , 11 —  $\text{Cd}^{++}$ , 12 —  $\text{Ba}^{++}$ , 13 —  $\text{Al}^{+++}$ , 14 —  $\text{Fe}^{+++}$ , 15 —  $\text{La}^{+++}$ ). Экспериментальные результаты представлены в координатах масса иона — ударная ЭДС, так как такие зависимости представляют особый интерес с точки зрения ударной поляризации раствора электролита. Как следует из фиг. 3, 4, для выбранных условий эти зависимости носили прямолинейный характер. Некоторое исключение составляли ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{CNS}^-$ . В случае анионов с экспериментальной точностью наблюдается одна линейная зависимость для одновалентных и двухвалентных ионов, а для катионов существенно сказывается валентность иона. Так, с ростом валентности катиона уменьшается угол между линейной зависимостью и осью молекулярных весов.

Необходимо отметить, что с изменением катионов и особенно анионов в растворе электролита в значительной мере могло изменяться строение приэлектродной области. Для устранения зависимости ударной ЭДС от структуры двойного электрического слоя в растворы с одновалентными катионами вводилась небольшая добавка (0,1 М) сульфид-иона. Сульфид-ион обладает значительной специфической адсорбируемостью на поверхности металла. Исходный потенциал электродов в этом случае смещался в отрицательную область и для всех растворов был равен 1,5 В по сравнению с нормальным каломельным электродом.



Фиг. 4

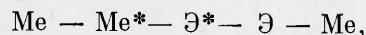
Влияние добавки на величину ударной ЭДС обнаружено не было. Этот факт так же, как и линейная зависимость ударной ЭДС от массы ионов, свидетельствует об объемном происхождении электрического сигнала.

На фиг. 5 приведены зависимости ударной ЭДС от концентрации ионов в растворе электролита для систем: 1 —  $\text{Cu} - 1\text{M}(\text{NaI} + \text{NaNO}_3) -$

Cu; 2 — Cu — 1M (CsNO<sub>3</sub>+NaI) — Cu; 3 — Cu — 1M (CsNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub>) — Cu; 4 — Cu — CsNO<sub>3</sub> — Cu. Для исследования были выбраны ионы (I<sup>-</sup> и Cs<sup>+</sup>), дающие большой электрический сигнал для одномолярной концентрации. Уменьшение концентрации соли могло вызвать значительное увеличение внутреннего сопротивления экспериментального устройства. Чтобы этого не происходило, до одномолярной концентрации добавлялась соль NaNO<sub>3</sub> (фон). Однако внесение большого количества фона могло повлиять на величину электрического сигнала. Отсутствие влияния NaNO<sub>3</sub> было показано для системы Cu — CsNO<sub>3</sub> — Cu, где ряд точек по концентрации был получен без применения фона. При этом для сохранения проводимости экспериментального устройства увеличивалась поверхность электродов и уменьшалось расстояние между ними. Отсутствие влияния фона можно объяснить тем, что разность между ударными ЭДС в системах Cu — 1 M NaNO<sub>3</sub> — Cu и Cu — вода — Cu (0,08 В) меньше, чем погрешность измерения величины сигнала в сложном растворе.

Следует отметить, что выбранные ионы (Cs<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>) существенно различаются по специфической адсорбируемости на поверхности металлов. Линейные зависимости ударной ЭДС от концентрации электролита неоспоримо свидетельствуют об объемном происхождении электрического сигнала. Как следует из фиг. 5, ударная ЭДС является аддитивной функцией концентрации и ионного состава раствора электролита.

3. Обсудим экспериментальные результаты. При регистрации электрического сигнала в системе металл — электролит — металл наблюдается появление двух новых границ раздела, на которых может существовать скачок потенциала. Одна из этих границ возникает между металлом и ударно-сжатым металлом, а вторая — между электролитом и ударно-сжатым электролитом, т. е. на ФУВ. Электрическая цепь, в которой наблюдается появление ударной ЭДС при одинаковых электродах, может быть записана в виде

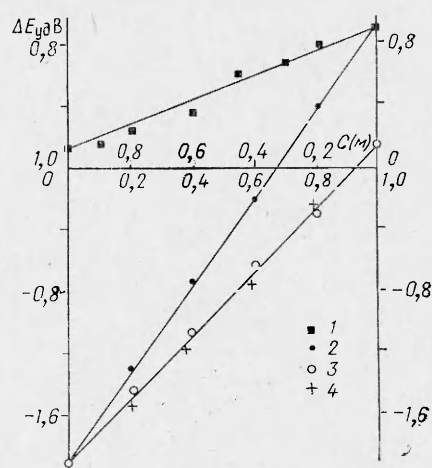


где Me — Me\* — граница раздела металл — ударно-сжатый металл; Me\* — Э\* и Э — Me — границы раздела рабочего электрода и электрода сравнения; Э\* — Э — ФУВ. ЭДС такой цепи может быть записана следующим образом:

$$\Delta E_{\text{уд}}(\tau) = \varphi_{\text{Me}-\text{Me}^*}(\tau) + \Delta\varphi_{\text{Me}-\text{Э}}(\tau) + \varphi_{\text{ФУВ}}(\tau),$$

где  $\Delta E_{\text{уд}}(\tau)$  — ударная ЭДС;  $\varphi_{\text{Me}-\text{Me}^*}(\tau)$  — скачок потенциала на границе раздела металл — ударно-сжатый металл;  $\Delta\varphi_{\text{Me}-\text{Э}}(\tau)$  — изменение потенциала рабочего электрода по сравнению с исходным состоянием;  $\varphi_{\text{ФУВ}}(\tau)$  — скачок потенциала на ФУВ. Знак  $(\tau)$  означает, что все эти величины могут зависеть от времени.

Скачок потенциала на границе раздела металл — ударно-сжатый металл может не учитываться, так как его изменение при замене одного ме-



Фиг. 5

талла на другой, как это следует из работ [6, 7] и экспериментов [8], не превышает величины экспериментальной погрешности измерения ударной ЭДС (100 мВ). Кроме этого, при проведении опытов с использованием одних и тех же металлических электродов и одинаковой амплитудой ударной волны скачок  $\varphi_{\text{Me-Me}^*}(\tau)$  будет вносить в электрические сигналы постоянный вклад.

Обе другие составляющие ударной ЭДС в существенной мере могут зависеть от природы электролита. Для пояснения этого рассмотрим ряд процессов, которые могут вызвать появление величины  $\Delta\varphi_{\text{Me-Э}}(\tau)$  и  $\varphi_{\text{ФУВ}}(\tau)$ ;  $\Delta\varphi_{\text{Me-Э}}(\tau)$  может возникнуть, например, за счет деформации двойного электрического слоя, за счет процессов, которые могут протекать на границе раздела рабочего электрода при высоких давлениях и температурах, а также ударной поляризации молекул на границе раздела. Скачок  $\varphi_{\text{ФУВ}}(\tau)$  может появиться из-за разности концентраций ионов в ударно-сжатом и несжатом электролите, а также за счет ударной поляризации раствора.

Рассмотрим, как  $\varphi_{\text{ФУВ}}$  и  $\Delta\varphi_{\text{Me-Э}}$  должны зависеть от времени регистрации электрического сигнала ( $t_2 - t_1 = \tau_{\text{пр}}$ ). Для этого удобно использовать время установления неравновесного процесса ( $\tau_y$ ) и время релаксации до некоторого равновесного состояния ( $\tau_p$ ). При исследовании ударной поляризации систем металл — вода — металл было установлено, что ударная ЭДС в таких системах постоянна во времени и незначительна по величине. При этом наблюдалась существенная зависимость ее от природы металла и для медь-медных электродов не превышала 0,15 В при давлении ударной волны 90 кбар [4]. Из этих экспериментальных результатов следует, что  $\tau_y$  и  $\tau_p$  значительно меньше, чем  $\tau_{\text{пр}}$ , а  $\tau_y$  ударной поляризации раствора электролита на ФУВ будет складываться из  $\tau_y$  ударной поляризации растворителя и  $\tau_y$  процесса смещения ионов за счет различия их массы;  $\tau_y$  процесса смещения ионов будет определяться временем, за которое установится стационарный режим движения потока ионов через ФУВ, т. е. такой режим, когда числа втекающих и вытекающих заряженных частиц будут одинаковыми. Если предположить, что такой стационарный процесс разделения ионов наступит после прохождения ФУВ десятикратной своей ширины, то можно сделать приближенную оценку  $\tau_y$ . Ширина ФУВ в конденсированных гомогенных системах не превышает  $10^3 \text{ \AA}$  [9], следовательно,  $\tau_y \sim 10^{-9} \text{ с}$ . Такая оценка  $\tau_y$  хорошо соответствует минимальному времени возникновения электрического сигнала ( $10^{-8} \text{ с}$ ). Процессы релаксации  $\varphi_{\text{ФУВ}}$  должны протекать таким же образом, как и в воде [3, 10]. Таким образом, если на ФУВ поддерживается постоянный скачок давления, то  $\varphi_{\text{ФУВ}}$  не должен зависеть от времени в интервале  $\tau_{\text{пр}}$ ;  $\Delta\varphi_{\text{Me-Э}}$  может быть вызвано неравновесными процессами ударной поляризации границы раздела, имеющими  $\tau_p$ , сравнимое с  $\tau_{\text{пр}}$ . Так, например, время  $\tau_p$ , определяемое диффузией заряженных частиц вблизи поверхности рабочего электрода, при обычных давлениях и температурах составляет  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}$  [11]. Времена  $\tau_y$  и  $\tau_p$  процессов, которые протекают при ударном сжатии на поверхности рабочего электрода, могут изменяться в очень широком интервале. Исходя из вышесказанного, изменение ударной ЭДС при регистрации электрического сигнала, не связанное с изменением давления в области рабочего электрода, свидетельствует о процессах, протекающих на границе раздела металл — электролит.

В данной работе специально выбирались условия (материал электродов, давление ударной волны, концентрация электролита) таким образом, чтобы уменьшить влияние граничных процессов на электрический

сигнал и наиболее четко выявить закономерности, связанные с ударной поляризацией раствора электролита. Полученные экспериментальные результаты (независимость ударной ЭДС от исходного строения двойного электрического слоя, линейные зависимости от концентрации и массы ионов) свидетельствуют о происхождении ударной ЭДС на ФУВ.

Действительно, в случае заметного различия между массой ионов и молекул растворителя непосредственно на ФУВ скорость движения ионов должна отличаться от средней массовой скорости потока. Знак сигнала должен соответствовать движению тяжелых частиц к поверхности рабочего электрода. Сдвиг заряженных частиц и соответственно ударная ЭДС должны зависеть не только от массы, но и от энергии взаимодействия этих ионов с растворителем, т. е. энергии гидратации. Этим можно объяснить уменьшение угла наклона между прямолинейной зависимостью ударной ЭДС от веса катиона и осью молекулярных весов. Действительно, энергия гидратации катионов возрастает значительно быстрее, чем их валентность, так, например, в ряду  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$  энергия гидратации составляет 63, 320, 805 ккал/моль соответственно. Напротив, в случае анионов с ростом валентности наблюдается значительно более медленный рост энергии гидратации, например, для  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{CrO}_4^{--}$  соответственно 68 и 220 ккал/моль.

Необходимо отметить, что за счет разделения заряженных частиц на ФУВ может возникнуть не только скачок  $\phi_{\text{ФУВ}}$ , но и  $\Delta\phi_{\text{Ме-Э}}$ ;  $\Delta\phi_{\text{Ме-Э}}$  может появиться в момент, когда ФУВ выходит на поверхность рабочего электрода. Поток тяжелых частиц попадет на его поверхность, изменив тем самым его потенциал. После прохождения ФУВ границы раздела металл — электролит должно наблюдаться рассасывание избыточных зарядов. Этими двумя процессами можно объяснить появление быстрорелаксирующих пиков в начале электрического сигнала, если повышать концентрацию раствора или давление ударной волны (см. фиг. 2, б).

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при отсутствии процессов, протекающих на рабочем электроде под воздействием высоких температур и давлений, основной причиной появления ударной ЭДС является разделение ионов на ФУВ.

Поступила 21 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eichelberger R. F., Hauver G. E. Shock-induced polarization in plastics. Les Ondes de detonation. Paris, 1962, p. 363.
2. Тюняев Ю. Н., Минеев В. Н., Иванов А. Г., Гужмалас Э. Ю. Влияние примесей на поляризацию кристаллов в ударных волнах.— ФТТ, 1969, № 11, с. 3048.
3. Allison F. E. Shock-induced polarization in plastics. I. Theory.— J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, p. 2111.
4. Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Кочнев В. Н., Якушев В. В., Набатов С. С. К вопросу ударной поляризации воды.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, № 9, с. 1106.
5. Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Кочнев В. Н. Об электрохимических эффектах в ударных волнах.— «Электрохимия», 1969, т. 5, № 6, с. 719.
6. Илюхин В. С., Кологринов В. Н. Электродвижущая сила пары металлов, сжатых ударной волной.— ПМТФ, 1962, № 5, с. 175.
7. Борзиловский С. А., Караханов С. М., Полюдов В. В. Исследование ЭДС некоторых пар металлов при ударном сжатии.— ФГВ, 1972, № 4, с. 586.
8. Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Кочнев В. Н., Розанов О. Н., Якушев В. В. Электрохимические эффекты в ударных волнах.— «Электрохимия», 1971, т. 7, № 3.
9. Пушкин В. В. Об определении толщины стационарной ударной волны.— «Инж.-физ. журн.», 1960, № 3, с. 36.
10. Зельдович Я. Б. ЭДС, возникающая при распространении ударной волны по диэлектрику.— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 237.
11. Feldberg S. W. Theory of relaxation of the diffuse double layer following.— J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 87.