

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ РУССКОЙ МЫСЛИ
ТОМ 11

А. И. Оше

ПОИСК ЕДИНСТВА ЗАКОНОВ
ПРИРОДЫ

(ИНВАРИАНТЫ В ПРИРОДЕ И ИХ ПРИРОДА)

$Lg 2 = 0,3010$
Всемирный инвариант
природы

Москва
«Общественная польза»
2010

Издание выходит с 1993 г.

Ответственный за выпуск В. Г. Родионов
(главный редактор журнала «Русская Мысль»)

Энциклопедия Русской Мысли: Русское Физическое Общество. Издательство «Общественная польза»: – М.: Общественная польза, 1993 – – ISBN 5-85617-100-4.

Т. 11.: (А. И. Оше. Поиск единства законов природы (инварианты в природе и их природа). – 2010.– 292 с. – ISBN 5-85617-011-3.

Одиннадцатый том «Энциклопедии Русской Мысли» – развёрнутый автореферат по научным работам 1952÷2009 годов Агаты Ивановны Оше (Шараповой), – кандидата химических наук (1958), лауреата Премии Русского Физического Общества (2005).

Оше (Шарапова) Агата Ивановна, является автор открытия *"Универсальная схема самоорганизации энергетики любых природных систем и объектов, включая электронно-протонную самоорганизацию энергетики живых объектов, основанную на протонных электрохимических полевых эффектах в биомембранных преобразователях энергии "био-ЭХГ"* (авторское название), – топливных элементах, *"вывернутых наизнанку"*. Кроме того, она является автором открытия *"Всемирный инвариант природы"* (авторское название) как фундаментальная метрика всех природных явлений.

Данные открытия Агаты Ивановны Оше (Шараповой) входят в золотой фонд мировых фундаментальных исследований 20 века в области естествознания, приближая всё человечество к разгадке тайн его космического бытия и предназначения.

© Издательство Русского Физического Общества «Общественная польза», 1991

ISBN 5-85617-011-3 (т.11) © Оше А. И., 2010

ISBN 5-85617-100-4 © «Энциклопедия Русской Мысли», 1993

ПОИСК ЕДИНСТВА ЗАКОНОВ ПРИРОДЫ (инварианты в природе и их природа)

ВВЕДЕНИЕ

С древнейших времён умы учёных занимает поиск законов, способных с единой позиции объяснить разные явления и процессы в природе (инвариантов) [1-6]. Интерес к ним в настоящее время возрос из-за необходимости преодолевать тупиковые ситуации в науке, справиться с которыми известными методами не удаётся [2]. Поиск инвариантов продолжается, хотя ряд учёных отрицает его успех из-за слишком широкого диапазона свойств у разных систем.

Автора эта проблема заинтересовала чуть ли не с детства, поразив красотой и порядком в природных кристаллах и в ростках семян. Позже, в Ленинградском Государственном Университете, куда меня приняли после школы в Якутии, интерес стали вызывать уже более трудные вопросы: эмпирические правила аддитивности и мозаичности свойств атомов и веществ – парахора, рефракции и электроотрицательности. Мне казалось, что все они свидетельствуют об их квантованности. Квантование действительно удалось доказать позже, после защиты кандидатской диссертации, выполненной под руководством акад. А. И. Фрумкина в Институте Физической химии АН СССР. Квантование было доказано на примере стандартных потенциалов электродов второго рода и точек нулевого заряда у кристаллических граней металлов. Раньше его просто не замечали из-за отдельного слишком узкого изучения разных свойств вещества и узкой специализации учёных. С этим согласились участники семинара «Основания и конструкции научного знания» в Институте Философии АН СССР. Они указали на

чрезмерную задержку науки на стадии аналитического мышления, исправить которое может лишь применение системного мышления с выявлением инвариантов. Это дало точек дальнейшим моим интересам. Такие работы кратко изложены в реферате, а их список дан в Приложении.

Реферат предназначен учёным, которых ожидает нуждающийся в объяснениях большой объём данных, полученных аналитическими методами. Для них может оказаться полезным знакомство с трудностями, возникшими в моей работе, и методами их решения.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить всех тех, без помощи которых не удалось бы выполнить эту работу. Прежде всего благодарю моих родных Агату Петровну, Ивана Прокофиевича и Наталью Ивановну Шараповых, Оше Евгения Карловича и Баринову Октябрину Ивановну, постоянно обсуждавших эту работу и создавших условия для её выполнения. Глубокую сердечную признательность за интерес и бескорыстную поддержку выражаю Главному редактору журнала *«Журнал Русской Физической Мысли»* (ЖРФМ) – Владимиру Геннадиевичу Родионову, а также ближайшим моим помощникам – Георгию Евстафьевичу Томасевичу и Салеку Ахмедовичу Пинигину, помогавшим разрабатывать отдельные принципиальные вопросы и осваивать трудную для меня компьютерную технику.

Цитированная литература

1. Овчинников Н. Тенденция к единству науки. – М: Наука. 1988. 267с.

2. Соколов Ю.Н. – Общая теория цикла. Ставрополь. – М. Мин. образ. РФ. 2001. С . 4-9. – Единство мировых констант. Там же. 2001. 36 с.

3. Рыбников Ю.С. Теория единства и неразрывности поля Вселенной // Журнал Русской Физической Мысли. (ЖРФМ), 1993, №1-6. С.157.

4. Попов В.П. – Инварианты нелинейного мира. Пятигорск: Пятигорский Технологический Университет. 2005. 318 с.

5. Кулинкович А.Е. Закон мировой гармонии и процесс актуализации в геологии. // Математические методы анализа цикличности в геологии. – М.: МГОУ. 1996. Вып.7. С.27 – 30;

6. Пиотровский М.В. Единая теория систем – теория организации и эволюции материи и энергии. // ЖРФМ, 2002, №1-12. С.11 – 28.

1. МЕТОДОЛОГИЯ ПОИСКА ИНВАРИАНТОВ

1.1. Стратегия и тактика поиска инвариантов

Поиск инвариантов следует начинать с исправления главной методологической ошибки в науке – задержки её на аналитической стадии исследований, приведшей к дифференциации, потере связей между отдельными областями знания, узкой специализации учёных, мешающей их общению. Расхождение в подходах и понятиях затрудняет понимание свойств даже одного и того же объекта. Ещё сильнее оно проявляется при изучении разных объектов в разных условиях. Для исправления этого «методологического перекоса» требуется усилить внимание к системно-интегративным приёмам, альтернативным аналитическим. Следует также исправлять и другие обычные ошибки. Нередко они бывают связаны с неудачным выбором направления работы в самом её начале. Надо не упускать из поля зрения новых, не очевидных или отличных от общепринятых, направлений. Таких, например, как влияние на исследуемый объект окружающей его среды: воздуха, растворителя, электрических и магнитных полей, вакуума и т.д. Такая чисто психологическая ошибка восприятия была во времена Ломоносова, когда не замечали кислорода

воздуха, и иногда теперь, когда не учитывают, например, в электрохимии сольватации ионов. Такой же методологической ошибкой представляется и попытка создать единую теорию поля, не принимая во внимание роли вакуума, – среды, в которой это поле действует. К ошибкам и путанице ведёт также и применение не уточнённых заранее понятий и терминов. Избегать надо также и ненаучной мотивации работ, почитания ложных авторитетов и т.д. По-видимому, настало время некоторым теоретикам отказаться от погони за «красотой формул» и за «достаточным безумием» как критерия истины вместо внимания к реальным фактам. Итак, чтобы исправить аналитический перекос в науке требуется системно-интегративная стратегия с эмпирической тактикой изучения фактов.

Поиск инвариантов целесообразно, на наш взгляд, начинать с феноменологии (принципиальной сути) природных явлений. И каждый объект природы исследовать только по отдельности, а не в запутывающих дело их смесях. Иногда вредит применение не к месту статистики, например – к обозначению смеси разных объектов по описывающему их статистическому уравнению. Называть, например, совокупность частиц, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака – *фермионами*, а статистике Бозе-Эйнштейна – *бозонами*. К ошибке приводит и рассмотрение не полной совокупности всех, относящихся к делу, фактов, а лишь тех из них, которые согласуются с известными уравнениями, так как приоритет всегда должен быть у реальных явлений, а не у формул. Очевидно, что методологически ошибочной является также модное, но не обоснованное применение математики. В частности – попытки создать единую теорию поля формальным объединением уравнений, описывающих поля разной природы, вместо выявления у них единой системной основы [1, 2]. И вряд ли этому поможет усложнение математического аппарата, как на это иногда

надеются [1]. Ведь математика – лишь инструмент, который как мельничный жернов перемалывает и выдаёт в итоге лишь то, что изначально в него было заложено. Без новых идей она не создаёт чего-либо принципиально нового. Здесь имеет смысл опробовать сначала приёмы аналогий, которые, как леса на стройке, помогают творчеству.

Данное исследование имеет целью, избегая по возможности упомянутых выше ошибок, попытаться выявить инварианты в природе, основываясь на приёмах системно-интегративной стратегии, применяя приёмы и представления о природных системах, развитые Шараповым И.П. [3, 4]. Тактика поиска выбрана эмпирическая, чтобы как можно меньше отрываться от реальной природы. Для этого вначале собирают точные факты для одного объекта природы, их стандартизуют и выявляют у них общие, наиболее фундаментальные свойства, используя приёмы системной экспертизы и принцип бритвы Оккама. Затем изучают их связи со свойствами в смежных науках, выявляя, таким образом, у них частные инварианты. Потом к поиску подключают данные из других наук. Ожидается, что эта тактика постепенно выявит всё более общие инварианты и в пределе – единый инвариант природы, если таковой в ней действительно существует.

1.2. Представления о природных системах Шарапова И.П.

Наиболее чётко понятие система разработано в общей теории систем Ю.А.Урманцева, основанной на теории множеств [5], и в теории систем В.И.Штепы, основанной на его «*систем-логике*» [6]. С ними согласуются представления И.П.Шарапова, хотя относятся они только к термодинамически открытым природным системам, функционирующим самопроизвольно, обмениваясь материей с окружающей их средой. К ним относятся,

например, планеты, элементарные частицы, живая и косная материя и т.д. Их названия отражают принципиальные их отличия друг от друга. По Шарапову эту специфику формирует системообразующее их отношение, – закон, который объединяет все фундаментальные (важные, необходимые и достаточные для появления специфики) характеристики системы, формирующие **эмерджентность**, – новое качество, которого у системы раньше не было и которого нет ни у какой другой системы. И.П. Шарапов предположил, что все целостные природные системы должны обладать одинаковыми принципами их организации, а именно, взаимообусловленными – составом, строением и функциями с процессами, снабжающими их энергией через обмен со средой. В технике такая совокупность называется устройством. Если этот термин применить к природным системам, станет ясно, что начинать строить системообразующее их отношение надо с выявления этих фундаментальных характеристик, из которых затем конструировать это отношение и модель устройства. Её название служит кратким, как иероглиф, определением системы, вместо многословного её описания.

Системная экспертиза значимости для специфики устройства фундаментальных характеристик её состава, строения и функций с их энергетикой показывает, что наиболее важной из них является характеристика энергетика, так как без неё никакое устройство не способно функционировать, даже если все другие его характеристики будут в полном порядке. При эволюции системы, которая идёт самопроизвольно и с энергетической выгодой, все её характеристики согласуются друг с другом и с энергетикой. А так как последняя является среди них ведущей, то рано или поздно именно она начнёт определять их все. Поэтому именно законы энергетика надо брать за основу при конструировании системообразующего отношения любой системы [7]. Этот вывод очевиден, когда речь идёт о

живом, которое, как известно, в отсутствие питания погибает, причём иногда даже раньше, чем успевают измениться его строение и состав. Эти рассуждения можно отнести и к неживым природным системам, если учесть, что живое возникло, по-видимому, из неживой материи в результате эволюции энергопитания, вызванной изменением условий жизни. В таком случае живая и неживая материя должны обладать аналогичными принципами организации их энергетики. Можно полагать, что сложившееся из-за дифференциации науки разделение её на разные дисциплины тоже связано с разной их энергетикой. Поэтому именно с неё надо начинать и поиск инвариантов природы.

1.3. Выводы

Показано, что для преодоления в науке методологических ошибок, связанных с преобладанием аналитического мышления, необходимо усилить внимание к приёмам альтернативного ему системно-интегративного мышления. Для этого оказалось полезным использование теории природных систем Шарапова, в которой природные системы рассматриваются как взаимообусловленное единство их состава, строения и функций с энергетикой, играющей у них ведущую роль. Системную стратегию при этом надо было сочетать с эмпирической тактикой, как наиболее близкой к природе.

Цитированная литература

1. Мартынов В.А. Вопросы взаимосвязи структуры и энергетики макро- и микромира. // Вестник Тамб. Унив. 2002. Т.7. В.3. С.412-420.

2. Герловин И.Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. – Л., Энергоатомиздат. 1990.

3. Шарапов И.П. – Метагеология. – М.: Наука. 1989. С.130, 187, 197.

4.Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганизация энергетики систем природы как основа их ритмов и устойчивости.// Математические методы анализа цикличности. 1996. В.7, С.31-35; Бюлл. МОИП 1997. Т.72. В.4. С.76.; ЖРФМ. 2002. №1-12. С.29-32.

5.Урманцев Ю.А. Общая теория систем: состояние... // Система, симметрия, гармония. М.: Мысль.1988.С.38-124.

6.Штепа В.И. – Единая теория поля и вещества с точки зрения логики. Гл.1. М.: Ком. Книга. 2006. С. 15-70.

7. Шарапов И.П., Оше А.И., Оше Е.К. Ритмы Земли как результат самоорганизации энергетики. 2007. Сайт www.ka2.ru/sharapovhtml.

2. ЭНЕРГОДИНАМИКА ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

2.1. Недостаточность начал классической термодинамики

Энергетический подход к природным явлениям давно известен в науке. Это законы термодинамики, впервые рассмотренные в работах В.Оствальда, К.Циолковского, М.Эйгена, С.А.Подолинского и в фундаментальных трудах многих других учёных. Именно этими трудами не ограничивающимися, как классическая современная термодинамика, изучением только изолированных равновесных или близких к равновесию систем, следует, по нашему мнению, руководствоваться, изучая природу, так как в природе все системы в той или иной степени открыты и динамичны. Даже так называемые «закрытые системы», которые по определению обмениваются со средой не веществом, а только энергией, на самом деле тоже являются открытыми, так как теперь известно, что энергия вещественна. Неудачно и исторически сложившееся название «*термодинамика*», поскольку её законы описывают не динамику процессов, а только их равновесие. При равновесии ни в самих системах, ни в

окружающей их среде никаких изменений не происходит, тогда как в природе всё время идут разнообразные изменения. Кроме того, судя по названию, термодинамика должна иметь дело с термическими процессами, а она изучает и любые другие процессы. Поэтому логичнее называть её *энергостатикой*, а науку, изучающую энергетические процессы, *энергодинамикой*. Таким образом, классическую термодинамику, которая в природных системах не действует, следует считать лишь исходным формальным базисом для построения более общей науки, действующей в природе. Слабым с позиции системного подхода местом классической термодинамики является то, что она изучает не отдельные процессы, а их равновесия, то есть смесь противоположно направленных одинаковых процессов. В общем случае эти процессы могут по-разному зависеть даже от одинаковых воздействий и проявлять тогда смешанный, трудно интерпретируемый результат. Примером этому служат смешанные тепловые эффекты в химии, которые мешают разработке единой теории катализа. Сомнительным представляется также и второе начало термодинамики о самопроизвольном протекании только процессов со снижением свободной энергии и с ростом энтропии, что должно завершаться тепловой смертью Вселенной. Это не согласуется с наблюдающимся длительное время устойчивым ритмичным её функционированием. Положение о тепловой смерти неприемлемо ещё и потому, что ведёт к признанию мало вероятных гипотез о создании Вселенной какими-то внешними для неё силами или о чуде её самозарождения. Однако сейчас для нас важнее другое, а именно то, что классическая термодинамика не охватывает единым подходом все известные явления природы. Она не объясняет, например, причин действия в природе разных её ритмов, изучаемых геологическими, химическими, физическими и многими другими науками. Не объясняет она и причин согласования этих ритмов и их

однаправленности во времени и пространстве. Нет объяснения и свойствам живых объектов, самопроизвольные процессы в которых идут иногда вопреки второму её началу. Так, например, рост и развитие живого протекают самопроизвольно с увеличением свободной энергии и упорядочения, что показывает рост массы тела живого и закономерное его развитие. Очевидно, таким образом, что начала классической термодинамики не являются для природы всеобщими. Поэтому они не применимы и в качестве системной основы для поиска её инвариантов. Для этой цели требуется наука с более широкими и разнообразными возможностями, например, с такими, которые возникают при дополнении её законов законами управления (кибернетикой), – *кибернетическая энергодинамика*. Её возможности продемонстрируем на примере электрохимии, имея в виду, что эти принципы могут действовать и в любых других науках.

2.2. Возможности энергодинамики на примере электрохимии

В электрохимии в отличие от энергетических процессов в других науках, противоположные по направлению процессы (анодные и катодные акты) можно исследовать по отдельности. Поэтому с системных позиций эта наука более других удобна для демонстрации возможностей кибернетической энергодинамики в разнообразных других энергетических процессах, происходящих в природе.

Вначале, как пример, рассмотрим практически важную проблему пассивации реальных (то есть контактировавших со средой, например – с кислородом воздуха) электродов. На основании законов, выведенных для чистых металлов классической электрохимией, почти столетие не удавалось объяснить ни причин пассивации реальных электродов, ни влияния на неё температуры, примесей, освещения, облечения и другие явления. Все они были поняты только

тогда, когда обратили внимание на плёнки соединений на поверхности этих электродов.

При выполнении в Институте физической Химии АН СССР у акад. А.Н.Фрумкина диссертации по изучению кинетики выделения водорода на железе [1–3] было замечено, что действие на кинетику многих, не находивших объяснения, факторов аналогично их действию на свойства полупроводников. Примером может служить влияние на кинетику гомеопатических доз мышьяка. Известно, что пассивация контактировавших с воздухом электродов связана с плёнкой оксида на их поверхности, которая изолирует электрод от электролита, препятствуя, таким образом, протеканию на нём электродной реакции. Считалось, что дно пор плёнки свободно от оксида и поэтому только на нём идёт реакция. Поэтому ток, протекающий через электрод, должен зависеть от соотношения поверхностей дна пор и части, покрытой оксидом. Однако нам казалось невероятным существование в присутствии воздуха поверхности, свободной от плёнки, так как даже свежесформованная поверхность благородной платины в высоком вакууме быстро покрывается оксидом, то есть действует она как геттер. При изучении пассивации металлических электродов надо было выяснить роль в ней этих плёнок. Для этого потребовалось разработать специальные методы исследования.

Один из таких новых методов (метод вращающегося электрода с кольцом) позволяет установить, участвует ли сама эта поверхностная плёнка непосредственно в пассивации или она является лишь средой, через которую доставляются необходимые для реакции реагенты. Для этого был применён вращающийся дисковый электрод с кольцом. Он определяет промежуточные ступени реакции, проводимой на дисковом электроде, изучая продукты, определяемые на кольцевом электроде. Сравнивая

результаты до и после пассивации диска, выясняют роль и участие в ней этой плёнки [4,5].

Другой метод – метод потенциостатической хроноамперометрии. Он определяет наиболее медленную стадию процесса анодного растворения электрода, которая определяет поэтому собою скорость всей реакции в целом [4,6]. Для этого изучают характер изменения тока на электроде во времени при потенциостатически заданном потенциале электрода. По нему определяют, замедление какой именно стадии реакции (электрохимической или диффузионной) вызывает пассивацию электрода. В первом случае ток не должен зависеть от времени. Но только до тех пор, пока свой вклад в его падение не начнёт вносить концентрационная поляризация. Тогда он будет линейно зависеть от корня квадратного из времени, отсчитываемого от момента включения потенциала. Однако как только установится лишь одна концентрационная поляризация, ток начнёт линейно зависеть уже от обратной величины из корня квадратного из времени и будет экстраполироваться на момент включения потенциала. Наклон этой зависимости определяется произведением концентрации реагента, диффундирующего через плёнку, на квадратный корень из его коэффициента диффузии. В одном опыте, проведённом в разные интервалы времени, получают данные о параметрах электрохимической и диффузионной стадиях. Сравнивая их до и после пассивации, находят вызвавшую её стадию.

Третий метод (фотоэлектрический рекомбинационный метод физико-химического анализа, ФЭП) устанавливает связь стадии, определяющей пассивацию реакции, с типом и концентрацией точечных дефектов (дефектов нестехиометрии), в оксидной плёнке, возникающих при протекании тока [4,7]. Метод основан на явлении несимметричной рекомбинации электронно-дырочных пар в плёнке пассивирующегося электрода при его освещении импульсами ультрафиолетового света в области

собственного оптического её поглощения. По знаку и величине фотоотклика потенциала электрода определяют тип и концентрацию дефектов нестехиометрии в пассивирующей плёнке, то есть отклонение её состава от стехиометрического. Сравнивая их до и после пассивации, выясняют причину и механизм пассивации.

Триадой этих новых методов исследован механизм пассивации разных реальных электродов в разных условиях их работы: цинка [5,9,10], никеля [8,11,12], серебра [13-16], платины [17,18], кадмия [19,20], лития [21-23] и др. Как показали эти методы, пассивация процессов анодного окисления реальных электродов всегда связана с изменением нестехиометрии пассивирующей плёнки, вызванным протеканием электродного процесса. Пассивация электрода, таким образом, является результатом торможения анодного его растворения собственным своим продуктом. В кибернетике это называется действием по принципу нелинейной отрицательной обратной связи. Разработка и применение этих методов исследования кинетики пассивации электродов премированы на Конкурсе ИЭЛ АН СССР.

Применение с законами электрохимии законов кибернетики позволило осознать, что пассивация не является уникальным случаем в кинетике электродных реакций. Оказалось, что на реальных электродах может возникать и ряд других разнообразных явлений. Так, например, впервые был обнаружен и установлен механизм явления электрохимического автокатализа, которое тоже связано с нестехиометрией полупроводниковой плёнки на электроде [8]. Это происходит, когда продукты реакции – дефекты нестехиометрии в плёнке – не тормозят, как при пассивации, породившую их реакцию, а ускоряют её, что в терминах кибернетики называется действием по принципу нелинейной положительной прямой связи. В этом случае возникает «саморазгон» электродной реакции, который, если его во-время не остановить, завершается взрывом

источника тока. Такой, электрохимический взрыв, в отличие от известных термических взрывов, был установлен триадой новых методов впервые в случае мощных *литий тионилхлоридных элементов* (ЛТХЭ) [21,22]. Знание его механизма совместно с разработанной ранее теорией границ работоспособности химических источников тока (ХИТ) позволило разработать методы обеспечения и контроля взрывобезопасности с требующейся надёжностью при изготовлении, хранении и работе ЛТХЭ в разных условиях. В том числе – в торпедах, буях САРСАТ, космических и многих других аппаратах специального назначения [21,22].

2.3. Теория границ (области) работоспособности ХИТ

С помощью триады новых методов удалось разработать и проверить теорию границ работоспособности разных ХИТ, а также способы контроля и управления этими границами [23-27]. Системное рассмотрение токо-временных и температурных границ работы ХИТ основывается на сравнении пропускной способности разных стадий электродных реакций в разных условиях их работы. Стадия, имеющая наименьшую пропускную способность, определяет собою в этих условиях свойства всего электрода в целом. Поэтому в зависимости от токо-временных, температурных и других условий работа ХИТ определяется и ограничивается законами разных, определяющих его скорость, стадий. Все вместе, эти границы выделяют токо-временную и температурную область, внутри которой ХИТ работоспособен при любых сочетаниях его параметров, а вне – утрачивает её у разных границ по разным причинам. Поэтому управление этими границами требует разных приёмов, что показано на разных примерах [23-27].

Так, например, если скорость реакции определяется величиной тока, то при малых временах работы ИТ, когда

явления концентрационной поляризации ещё не успели возникнуть, скорость определяется только скоростью самого электрохимического акта. В этом случае управлять ею можно только с помощью электродного потенциала и введения в электрод электроактивных примесей, то есть только с помощью катализатора или ингибитора. Перемешивание электролита в этом случае на ток не повлияет. Через некоторое время, когда вблизи электрода установится концентрационная поляризация, управлять током будет уже только перемешивание электролита и все другие факторы, способные изменить скорость диффузии реагентов вблизи электрода. Изучение зависимости изменения тока во времени при заданном потенциостатическом значении потенциала, то есть методом потенциостатической хроноамперометрии, позволяет легко разделить и идентифицировать эти случаи. Для изучения и управления явлениями концентрационной поляризации следует применять другие методы исследования и приёмы воздействия. Например, изучение влияния перемешивания методом вращающегося дискового электрода. Длительность работы ИТ зависит при больших токах обычно от потенциала электрода и от концентрационной его поляризации. При малых токах работоспособность зависит от степени очистки электролита и электрода от наличия электроактивных примесей и от скорости их доставки к электроду. И так далее. Ясно одно, что в зависимости от разных условий, требующихся практике, следует применять разные приёмы управления реакционной способностью электродов, разные в зависимости от того, какую из границ работоспособности требуется расширить, требуется применять разные приёмы управления областью работоспособности у заданного ХИТ.

2.4. Энергодинамика самоорганизации

Наиболее интересным и практически важным результатом сочетания кибернетики с новыми методами

изучения кинетики реакций на полупроводниковых электродах оказалось открытие явления самоорганизации реакций [28-31]. Она возникает, когда на электроде идёт несколько, по крайней мере – две, энергетически взаимно противоположные реакции, способные взаимодействовать друг с другом через свои продукты так, что из них образуются разнообразные токо-временные структуры, в том числе замкнутые самоорганизованные контуры. Тогда на электроде при достаточно быстром подводе/отводе участников реакций к реакционным зонам попеременно во времени и в пространстве действуют то катодный, то анодный токи. Такой электрохимический генератор переменного тока (ЭХГ) действует ритмично и однонаправленно во времени и в пространстве, поддерживая тем самым постоянство своих границ работоспособности. Как известно, переменноточковые источники тока имеют существенные преимущества перед источниками постоянного тока. Поэтому для их создания предлагается ряд изобретений с приспособлениями для попеременной ритмичной подачи/отвода участников реакций к/от электродов. Но их работа требует затраты энергии; и к тому же они утяжеляют ЭХГ, что снижает их КПД и ограничивает область применения. Таких недостатков нет у ЭХГ в живых системах («био-ЭХГ»), в которых такая самоорганизация была обнаружена нами впервые при изучении метаболизма, обеспечивающего энергоснабжение, его ритмы и устойчивость [28]. Аналогичная схема придания системам устойчивости была известна алхимикам ещё в средние века под названием «уороборос» (две змеи, кусающие друг друга за хвост). Схема био-ЭХГ имеет более мощную способность обеспечивать устойчивость и ещё ряд других уникальных свойств.

Формально самоорганизация включает, по крайней мере, два противоположно направленных энергетических процесса, скорость которых регулируется собственным их

продуктом, действующим на порождающий их процесс по типу нелинейной отрицательной обратной связи. Через те же самые продукты эти процессы объединяются по принципу нелинейной положительной прямой связи в замкнутый контур. Этот контур работает ритмично и только однонаправленно во времени и в пространстве, поддерживая тем самым свои параметры постоянными в определённых границах значений. Внутри контура система работает устойчиво при любых сочетаниях своих параметров, а вне его – она теряет устойчивость, причём у разных границ – по разным причинам, связанным с этими границами. При изменении внешних условий контур автономно адаптируется к ним, сохраняя параметры постоянными через изменение ритма. Эту устойчивость обеспечивает действие мало энергоёмкого фактора, – собственных своих продуктов реакции. Интегральным показателем устойчивости работы контура служит его ритм, подобно пульсу у человека. Если адаптационная ёмкость контура недостаточна, или если насильно повернуть его работу в обратную сторону, – контур разрушится, скачком превратившись в другой контур, более устойчивый в новых условиях [28-31].

Подобно тому, как устойчивость энергетического равновесия по закону классической термодинамики зависит от мощности процесса, обратного самопроизвольному, устойчивость самоорганизованного контура тоже зависит от обратного процесса. Степень устойчивости определяется не столько силовыми его процессами, сколько эффективностью и скоростью работы сопрягающего их фактора.

2.5. Выводы

Показано, что одна классическая термодинамика не способна объяснить ряд энергетических свойств природных систем и потому она не пригодна для поиска их инвариантов. Более широкие и разнообразные

возможности для изучения процессов, происходящих в природе, открывает сочетание её законов с законами управления их энергетикой. Это открыло ранее неизвестные способы объяснения многих явлений природы. Такие возможности продемонстрированы на примере электрохимических процессов. С этих позиций впервые удалось объяснить энергетический механизм процессов пассивации электродов, автокатализа и электрохимического взрыва, объяснить объединение энергетических процессов в разные структуры, в том числе – в устойчивый самоорганизованный контур, действующий с однонаправленными во времени и пространстве ритмами его работы.

Цитированная литература

1. Оше А.И., Багоцкая И.А. Влияние дифф. атомарного водорода на перенапряжение на железе. // ЖФХ.1958. Т.32, №6.С.1379-1388.

2. Оше А.И. Влияние поверхностно-активных веществ на диффузию электролитического водорода через железо. // ЖФХ.1958. Т.32. №7 С.1622-1631.

3. Оше А.И. Проникновение в железо электролитического водорода и влияние его на перенапряжение водорода. Дисс. канд. хим. н. 1958. М.: ИФХ АН СССР. 1958. 150с.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И. в Приложении № № 8-10.

4. Оше А.И. Новые методы изучения механизма пассивации металлов. Юбилейный Конкурс. М.: Институт электрохимии АН СССР. Доклад 05. 02.1967. 65 с.

5. Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма коррозии цинка с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. Электрохимия. 1968. Т.4. №3. С. 260-264.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И. №№: 17,20,26,29,47.

6. Оше А.И. Применение хроноамперометрии к исследованию кинетики анодного окисления серебра. Электрохимия. 1968.Т.4 №10. С.1214-121.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И. №№: 18,27,34,37,40 48,50.

7. Оше А.И., Оше Е.К. Применение метода ФЭП для исследования анодного поведения никеля в серной кислоте. Электрохимия. 1971.Т.7. № 10. С.1370.

8. Оше А.И. Влияние типа разупорядочения окисно-никелевого электрода на его кинетические параметры. // Сб. Перспективы научно-технич. и экономическ. развития. МГО КВАНТ ЭМП.1990. С.153.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И. №№ 18,32,35,49.

9. Оше А.И. Багоцкий В.С. О механизме восстановления фазовых слоёв оксида цинка на цинковом электроде. // ЖФХ. 1961.Т.35.С.1641; ЖФХ 1961. Т.35. №10.С.2252.

10. Оше А.И., Кулявик Я, Попова Т.И., Кабанов Б.Н. Применение вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения механизма пассивации цинка. // Электрохимия.1966. Т.2. №12. С.1485-1487.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И.: №:12,13.,20,25,26,30,33,38,39.

11. Оше А.И., Ловачёв В.А. Исследование анодного окисления никеля в области, предшествующей основной пассивации. // Электрохимия. 1970. Т.6. № 9. С.1418-1423.

12. Оше А.И., Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Разупорядочение поверхностных окислов на никеле и его пассивация. // Электрохимия. 1971.Т.7. №10.С.1419...

13. Оше А.И. Исследование механизма проц. окисления серебра в его оксид и закись. // Труды Всес. Конф. по электрохимии. 1967. Киев 68.

14. Оше А.И., Ловачёв В.А. Применение осциллополюрографии к исследованию кинетики проц. в фазовых окислах на поверхности серебряных и никелевых

электродов. // Всес. Совещ. по полярграфии. 1969. Алма-Ата. С.88.

15. Лидоренко Н.С., Оше А.И. Корреляция между уровнем Ферми и стандартными потенциалами электродов второго рода. // Конф. Междунар. электротехнич. общества МЭО-30.1979. Тронхейм.

16. Лидоренко Н.С., Оше А.И. О стандартных потенциалах электродов, содержащих соли серебра и собств. разупорядочении этих солей. // Доклады АН СССР. 1980. Т.250. №3. С.658-661.

См. также в Списке научных трудов Оше А.И. №№ 13,84,85,87,148.

17. Тихомирова В.И., Оше А.И., Багоцкий В.С., Лукьянычева В.И. О состоянии адсорбированного на платине кислорода. // Доклады АН СССР. 1964. Т.159. №3. С.644-647.

18. Оше А.И., Тихомирова В.И., Багоцкий В.С. Ионизация кислорода на окисленном платиновом катоде в кислом растворе. // Электрохимия. 1965. Т.1. Вып. 6. С.688-691.

19. Пряхин О.Р., Оше А.И. Определение потенц. хроноамперометрией замедл. стадии анодного окисления кадмия в крепких растворах КОН. // Прикладные вопросы биологии и химии. Днепропетровск. 1972. С.57-61.

20. Галушко В.П., Оше А.И., Завгородняя Е., Подольская Н. Исследование состава окисных плёнок на кадмии методом катодного восстановления. // Сб. Прикладные вопросы биологии и химии. Днепропетровск. 1972. С.1217-1220.

См. также №№: 37,45,46,56 в Списке научных трудов Оше А.И.

21. Оше А.И. Приёмы контроля и обеспечения взрывобезопасности разряда ЛТХЭ. Т.О. А-1813 и В2763. 1989. 142 с.

22. Оше А.И. Неразрушающий контроль токовременных пределов безопасного разряда ЛТХЭ. Т.О. МГО КВАНТ ЭМП 1990. 42с.

См. также №№ 128,132,138,142. в Списке научных трудов. Оше А.И.

23. Оше А.И. Системное рассмотрение токовременных границ разряда ХИТ. // Перспективы научно-технического и экономического развития. МГО КВАНТ ЭМП.1990. С.115-116.

24. Оше А.И., Осинина Л.В. Зависимость характеристик ИДД (интеграторов дискретного действия) от диффузионной стадии электродной реакции. Электротехпром. ХИФИТ.1979. В.4.С.8-10.

25. Оше А.И. Зависимость характеристик ИДД от тока обмена электродной реакции. Там же. 1979.В.5.С.4-6.

26. Оше А.И. Минаев В.И. Влияние температуры на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. Там же. 1984.В.2. С.1-3.

27. Оше А.И. Минаев В.И. Влияние плотности тока на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. Там же 1984. Вып.1. С.1-4.

См. также №№ 65,72,130,131,139,140 в Списке научных трудов Оше А.И.

28. Оше А.И, Капустина Н.И. Электрохимическая самоорганизация как системная основа живого. // Научный журнал «Гипотеза». М.:Томов.1992.№1.С.34-44.

29. Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганизация энергетики природных систем как основа их ритмов и устойчивости. // 1996. Математич. методы анализа цикличности в геологии.В.7. С.31-35; Бюллетень МОИП .1997. Т.72. В.4. С.76.; ЖРФМ.2002. №1-12. С.29-32.

30. Оше А.И., Оше Е.К. Самоорганизация энергетики в неживой природе. // 2008. Математические методы анализа цикличности в геологии. Том 14. С.191-196.

См. также №№:147,157,161 в Списке научных трудов Оше А.И.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т XXXV

1961

№7

О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ СЛОЁВ ОКСИ ЦИНКА НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. И. Оше и В. С. Багоцкий

Реакция катодного восстановления фазовых слоёв окиси цинка на цинковом электроде в щелочных растворах может протекать двумя путями: 1) через раствор, с участием цинкатных ионов, образовавшихся при растворении окиси цинка в щёлочи и 2) в твёрдой фазе, за счёт некоторой электронной проводимости окиси цинка или за счёт диффузии или поверхностного скольжения ионов через окись цинка. Возможность протекания реакции по первому механизму не вызывает сомнения, учитывая хорошую растворимость цинкатных ионов в щёлочи и лёгкость их катодного восстановления.

С целью выяснения принципиальной возможности протекания реакции как по первому, так и по второму механизмам исследовался процесс восстановления окиси цинка в условиях, когда протекание по первому пути затруднено, а именно, в абсолютном этиловом спирте, в котором окись цинка практически не растворима.

Опыты проводились на электродах, полученных анодным окислением гладкого цинка и на «намазных» электродах, которые готовились нанесением на цинковую

пластинку слоя окиси цинка толщиной до 0,5 мм (с поливиниловым спиртом в качестве связующего вещества). Снятие поляризационных кривых проводилось в атмосфере водорода. Специальное устройство позволяло снимать поляризационные кривые за несколько секунд. При больших плотностях тока отдельные точки поляризационной кривой снимались иногда на разных, все время новых, электродах. Это помогало избежать влияния предварительной поляризации на структуру электрода и на приэлектродные концентрационные изменения. Потенциал измерялся относительно вспомогательного окиснортутного электрода сравнения в 10 N КОН.

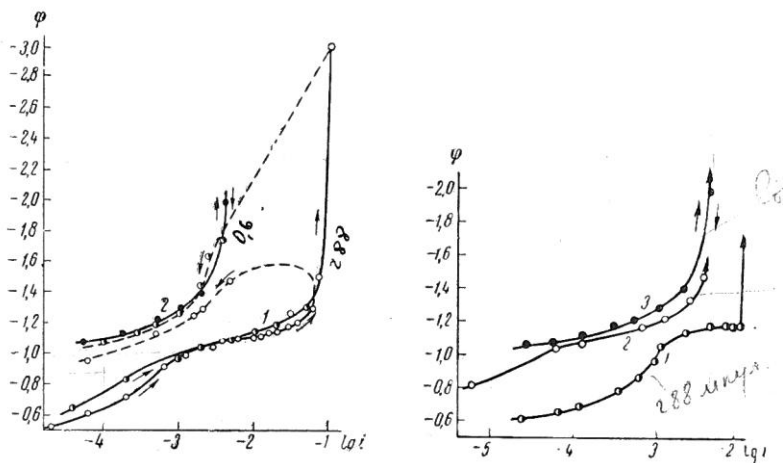


Рис. 1. Поляризационные кривые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном LiNO_3 : 1 – «намазной» окисно-цинковый электрод; 2 – гладкий цинк.

Рис. 2. Поляризационные кривые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном LiNO_3 : 1 – гладкий цинк, окисленный анодным током $8 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$ в течение 1 часа; 2 – гладкий цинк, окисленный анодным током $1 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ в течение 10 мин.; 3 – гладкий воздушно-окисленный цинк.

Применявшиеся реактивы были марки «х.ч.» и подвергались дополнительной очистке. Применявшийся цинк был марки ЦО. Этиловый спирт абсолютировался при помощи окиси кальция и металлического кальция; контроль проводился по удельному весу спирта. Для увеличения электропроводности растворов в них добавлялись до насыщения безводные соли LiNO_3 или K_2SO_4 .

Поляризационные кривые, снятые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном LiNO_3 , на «намазном» окисно-цинковом электроде приведены на рис. 1 (кривые 1). На рис. 2 приведены те же кривые, снятые на электродах, полученных окислением поверхности гладкого цинка анодным током $1 \cdot 10^{-6}$ а/см² в течение 10 мин. (кривая 2) и током $8 \cdot 10^{-5}$ а/см² в течение 1 часа (кривая 1). На этих же рисунках даны поляризационные кривые, снятые на гладком воздушно-окисленном цинке (кривая 2 рис. 1 и кривая 3 рис. 2), и обратный ход поляризационных кривых (пунктирные кривые).

Было замечено, что после наступления резкого сдвига потенциала в сторону более отрицательных значений наблюдалось заметное выделение водорода, которое в случае «намазного» электрода имело место при плотностях тока, на полтора порядка больших, чем в случае воздушно-окисленного гладкого цинкового электрода. На электродах, полученных анодным окислением гладкого цинка, величина предельного тока зависела от количества образованной окиси (рис. 2, кривые 1-3). Примесь воды в спирте качественно картину не меняет, как можно видеть из рис. 3, где приведены поляризационные кривые на «намазном» (кривая 1) и на гладком (кривая 2) цинковых электродах в 98% -ном этиловом спирте, насыщенном LiNO_3 .

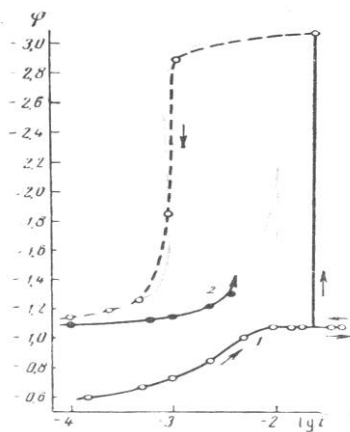


Рис. 3. Поляризационные кривые в 98%-ном этиловом спирте, насыщенном LiNO_3 : 1 – «намазной» окисноцинковый электрод; 2 – гладкий цинк.

Обратный ход поляризационных кривых, снятых на «намазных» электродах после наступления выделения водорода, близок к ходу кривых на гладких электродах.

Растворимость окиси цинка в абсолютном этиловом спирте была определена аналитически. Она оказалась равной 10^{-9} *а·моль/см³*. Эта величина, по-видимому, завышена, ввиду того, что не удавалось освободиться полностью от взвеси окиси цинка в растворе, где определялась растворимость. Как видно из приведённых данных, в абсолютном этиловом спирте, где окись цинка практически не растворима, восстановление окиси цинка катодным током имеет место, причём предельный ток этого процесса довольно велик – в случае «намазного» электрода достигает $\sim 0,1$ *а* на *см²* видимой поверхности.

Восстановление окиси цинка на «намазных» и гладких электродах в абсолютном этиловом спирте трудно объяснить участием цинкатных ионов в растворе, даже если учесть, подобно тому, как это было сделано в работе Б. Н. Кабанова и Т. И. Поповой для восстановления PbSO_4 [1], что источник растворённого вещества находится в диффузионном слое. Действительно, учтя, что размеры

частиц окиси цинка порядка $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$ см (*), и принимая эффективную толщину диффузионного слоя $\delta = 10^{-5}$ см, получаем порядок величины предельного тока

$$i_{\text{пр}} = (n \cdot F \cdot D_c) / \delta \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2,$$

вместо 10^{-1} а/см², наблюдаемых на опыте.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в растворах, где растворение окиси затруднено, восстановление окиси цинка на цинке протекает непосредственно в твёрдой фазе, подобно тому, как это имеет место в случае электродов из двуокиси марганца [2] и окиси никеля [3].

Выражаем благодарность профессору Б. Н. Кабанову за ценную дискуссию по данному вопросу.

Институт электрохимии АН СССР

Поступила 13.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Н. Кабанов, Т.И. Попова, Журнал прикл. химии, 32, 326, 1959.
2. W.C. Vosburgh, J. Electrochem. Soc., 106, 839, 1959;
П.Д. Луковцев, Доклады АН СССР, 88, 875, 1953.
3. П.Д. Луковцев, Труды 4-го совещ. по электрохимии, 773, 1959;
Е.М. Кучинский, Б.В. Эршлер, Журнал физ. химии, 20, 539, 1946.

(*) Размеры частиц порошка окиси цинка, применявшейся для изготовления электродов, были определены электронномикроскопически И. И. Астаховым, за что выражаем ему благодарность.

Стр. 1641-1642.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ**Том I****1965****Выпуск 6**

УДК 541.138.3:546.21

**ИОНИЗАЦИЯ КИСЛОРОДА НА ОКИСЛЕННОМ
ПЛАТИНОВОМ КАТОДЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ****А. И. Оше, В. И. Тихомирова, В. С. Багоцкий**

Институт электрохимии Академии наук СССР

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для реакции ионизации кислорода на платиновом катоде в кислых растворах распадаются на две группы со значениями кинетических коэффициентов ($-\partial\phi/\partial \lg i$), ($\partial\phi/\partial \lg P_{O_2}$), ($-\partial\phi/\partial pH$) равными, соответственно, для первой группы 0,06 в; 0,06 в и 0,0 в, а для второй 0,12 в; 0,12 в и 0,06 в [1-5].

Анализ условий подготовки электродов показывает, что это различие, вероятнее всего, связано с различием в состоянии поверхности электрода, в частности, с характером его предварительной окислительной или восстановительной обработки [1, 6-8], а не с влиянием неконтролируемых примесей в растворе, предполагаемом рядом авторов [2, 3].

В настоящей работе для изучения влияния предварительной обработки поверхности платины применялось сочетание медленных стационарных и

быстрых нестационарных измерений. Медленные потенциостатические i , φ - и гальваностатические φ, t -кривые снимались обычным способом или с помощью полярографа ЦЛА. Быстрые нестационарные измерения проводились с помощью усовершенствованного осциллографического полярографа ПО-5122, который, используя трёхэлектродную схему, подавал на исследуемый электрод одиночные и повторные пилообразные импульсы напряжения со скоростью v от 0,0125 до 160 *в/сек*. Измерения проводились на вращающемся дисковом электроде из гладкой платины, с видимой поверхностью 0,0018 $см^2$. Вспомогательным электродом для поляризации при нестационарных измерениях служил цилиндр из платинированной платины, расположенный в том же сосуде вокруг исследуемого электрода на расстоянии 1,5 *см*. При снятии стационарных кривых анодные и катодные пространства разделялись кранами. Потенциалы везде даны относительно водородного электрода в том же растворе.

Применявшиеся реактивы были марки «х.ч.», серная кислота – перегнанная под вакуумом, щёлочь – очищенная электролизом. Электроды из платины «экстра» перед опытом активировались многократной поляризацией по полминуты попеременно при +4,2 и - 0,1 *в* до приобретения электродом стандартной активности.

На рис. 1 приведены полярограммы восстановления кислорода, снятые на дисковом электроде из гладкой платины в насыщенных кислородом при 1 *атм* растворах 1 N H_2SO_4 (рис. 1а) и, для сравнения, в 1 N KOH (рис. 1б) при скорости вращения $n = 1200$ *об/мин*.

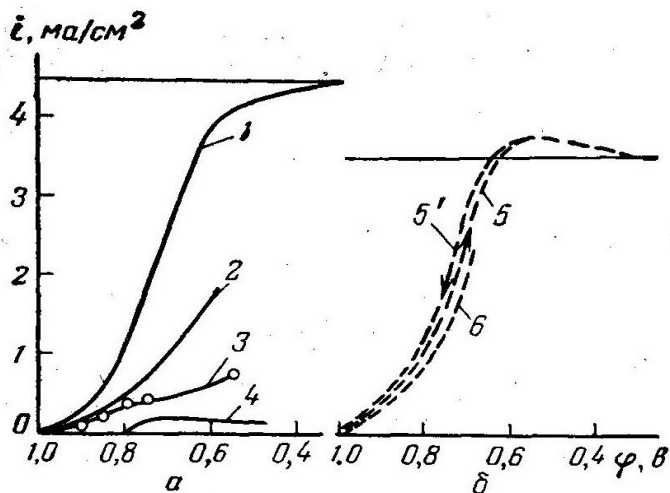


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода; а – в 1 N H_2SO_4 ; б – в 1 N NaOH; скорость снятия кривых: 1 – 0,01; 2 – 0,001 в/сек; 3 – выдержка электрода в каждой измеряемой точке 2 мин; 4, 5 и 6 – 0,01 в/сек.

На рисунках дан предельный диффузионный ток, рассчитанный по уравнению Левина для четырёхэлектронной реакции восстановления кислорода. При снятии кривых 1, 2 и 3 в 1N H_2SO_4 активация электродов заканчивалась поляризацией при +1,2 в. Кривая 1, снятая при $v = 0,01$ в/сек, имеет вид необратимой полярографической волны с $\phi_{1/2} = 0,77$ в и коэффициентом наклона в уравнении Тафеля 0,12 в. Предельный ток в этом случае близок к теоретическому и до $n = 6000$ об/мин увеличивается пропорционально $n^{1/2}$. Однако, если выдерживать электрод при каком-либо фиксированном потенциале на полярографической волне, ток во времени уменьшается. Это приводит к тому, что более медленно снимаемые кривые (кривые 2 и 3) оказываются сдвинутыми в область катодных потенциалов и меньших токов. Кривая 4 снята на электроде, который после указанной выше активации катодно поляризовался при -0,1

в, выдерживался 5 мин при потенциале 0,4 в для удаления с поверхности платины адсорбированных кислорода и водорода, а затем быстро, за 0,05 сек переключался на снятие i, φ -кривой. Из рисунка видно, что после такой обработки в исследованной области потенциалов ионизация кислорода практически отсутствует. В щелочном растворе предварительная анодная поляризация слегка пассивирует процесс (в случае кривой 5 активация была закончена при - 0,1 в, а в случае кривой 6 при +1,2 в). Временные изменения в этом случае были невелики и заключались в сближении кривых 5 и 6, но не в уменьшении тока.

На рис. 2 приведены i, φ -кривые, снятые на одном и там же электроде в насыщенном кислородом 1 N растворе H_2SO_4 при $n = 1000$ об/мин в широком интервале скоростей наложения потенциала v .

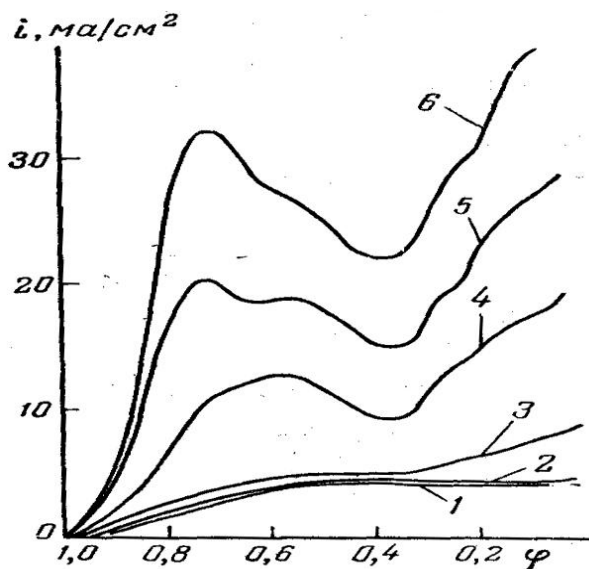


Рис. 2. Нестационарные поляризационные кривые, снятые при скоростях наложения потенциала v : 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,46; 4 – 2,5; 5 – 5; 6 – 10 в/сек.

Перед снятием каждой i , ϕ -кривой электрод выдерживался по две минуты при потенциале предварительной выдержки, ϕ_v , здесь равном 1,0 в. Из рис. 2 видно, что при v ; выше 0,1 в/сек (величина критического значения v несколько зависит от активности электрода) потенциостатические кривые начинают отклоняться от стационарной полярографической волны; ток растёт с увеличением v , влияние перемешивания уменьшается. Вместо волны появляются два максимума тока: один, расположенный при 0,55–0,60 в, другой – при 0,70–0,80 в. Оба максимума тока по-разному зависят от условий проведения измерений.

Максимум при 0,55–0,60 в, появляющийся при увеличении скорости v вместо предельного диффузионного тока, связан с увеличением диффузионного тока кислорода в нестационарном режиме. Второй максимум отсутствует при малых v ; высота его растёт пропорционально $v^{1/2}$ и не зависит от перемешивания. Очевидно, что этот максимум обусловлен катодным восстановлением вещества, находящегося на поверхности электрода в ограниченном количестве, то есть одной из форм адсорбированного кислорода. На это указывает также рост этого максимума при сдвиге потенциала выдержки ϕ_v в сторону более анодных потенциалов.

На потенциостатических i , ϕ -кривых, снятых при достаточно больших скоростях v в атмосфере инертного газа (очищенного азота или аргона), хорошо проявляется максимум при 0,8 в. Интересно отметить, что в отсутствие кислорода в определённых условиях появляется и задержка или максимум тока при потенциале около 0,6 в, правда со значительно меньшим значением тока, чем в присутствии кислорода. Это говорит о том, что и в области этого максимума наблюдается процесс восстановления адсорбированного кислорода – очевидно, другой формы, чем та, которая восстанавливается при 0,8 в. Таким образом, при потенциале 0,6 в восстановление

молекулярного кислорода сопровождается параллельной реакцией восстановления адсорбированного кислорода.

На рис. 3 приведены гальваностатические φ, t -кривые, снятые в 10 N H_2SO_4 , насыщенной кислородом, на неактивированном (кривая 1) и на предварительно анодно-поляризованном (кривая 2) электродах.

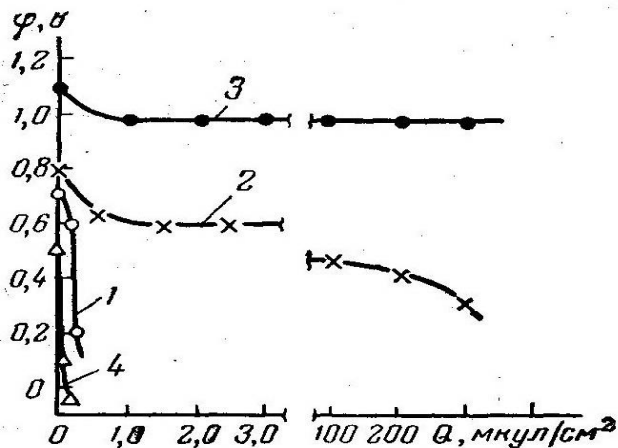


Рис. 3. Гальваностатические кривые: 1,2 – в 10 N H_2SO_4 ; 3,4 – в 10 N $H_2SO_4 + 0,1$ N HNO_3 ; плотность тока: 1, 2, 4 – 10^{-4} а/см²; 3 – 10^{-3} а/см².

Из рис. 3 видно, что во втором случае площадка, связанная с ионизацией кислорода, резко увеличивается. Количество электричества, соответствующее этой площадке, превышает затраченное на предварительную анодную поляризацию более чем на порядок.

Введение в раствор окислителей, например, азотной кислоты (кривая 3), оказывает действие, аналогичное анодному окислению платины. Катодная площадка в присутствии 0,1 N HNO_3 в данном случае была обусловлена восстановлением кислорода, а не азотной кислоты. На это указывает не только увеличение длины задержки потенциала на φ, t -кривой, полученной в

насыщенном кислороде в растворе (кривая 3), по сравнению с кривой, снятой в том же растворе в атмосфере азота (кривая 4), но также и то, что соответствующее этой задержке количество электричества больше чем на порядок превышает количество электричества, соответствующее восстановлению всей азотной кислоты до азотистой.

Уменьшение во времени скорости восстановления кислорода на платиновом электроде в кислом растворе наблюдалось также Мюллером и Некрасовым [9] и объяснялось ими тормозящим действием анионов SO_4^{2-} , медленно адсорбирующихся на платине в области потенциалов восстановления кислорода. Сильная катодная поляризация привела в опытах этих авторов к росту скорости ионизации, что связывалось с десорбцией анионов.

Как вытекает из наших данных, наряду с тормозящим действием фотонов, на скорость ионизации кислорода влияют и другие факторы, связанные с состоянием или с предысторией поверхности электрода. Так, перед снятием гальваностатических φ , t -кривых различно обработанные электроды находились в течение нескольких минут при одних и тех же потенциалах (0,7–0,8 в), то есть находились в одинаковых условиях в смысле адсорбции анионов. Тем не менее, скорость ионизации кислорода на анодно обработанных электродах оказалась значительно большей и падала значительно медленнее, чем после катодной обработки. Таким образом, ускоряющее действие предварительной окислительной обработки электрода не сводится только к десорбции анионов, а связано с действием более глубоких изменений состояния поверхности платинового электрода при его активации.

Поступила 15 мая 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. T. Sawyer, L. V. Interrante, J. Electroanalyt. Chem., 2, 310 (1961); D. T. Sawyer, R. J. Day, Electrochim. Acta, 8, 589 (1963).
2. Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, 28, 1286 (1954); Тр. гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 3, 175 (1954).
3. J. O'M. Bockris, A. K. M. S. Huq, Proc. Roy. Soc, A-237, 277 (1956).
4. В. А. Ройтер, Р. Б. Ямпольская, Ж. физ. химии, 9, 763 (1937).
5. T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc., A-142, 628 (1933); Proc. 8-th Meeting. C.I.T.C.E. (1956).
6. D. G. Davis, Talanta, 3, 335 (1960).
7. J. J. Lingane, J. Electroanalyt. Chem., 2, 296 (1961).
8. Mazaji Mochizuki, J. Electrochem. Soc. Japan, 28, E-232 (1960).
9. Л. Мюллер, Л. Н. Некрасов, Доклады АН СССР, 154, 437 (1964).

Стр. 688-691.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ. 1973 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ

А. И. Оше, Б. Н. Кабанов

Вращающийся дисковый электрод с кольцом, впервые предложенный Фрумкинским и Некрасовым [1], в настоящее время находит всё более широкое применение в исследовании кинетики электродных процессов, протекающих с образованием продуктов реакции в растворе.

Дисковый и концентрично с ним расположенный кольцевой электроды (рис. 1) представляют собой единую механическую систему – вращающийся электрод, причём электрически эти электроды друг от друга изолированы.

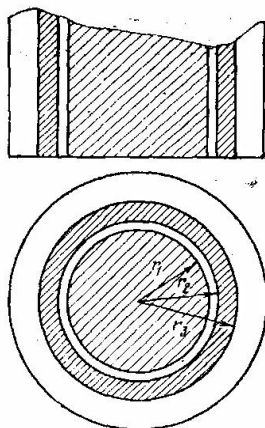


Рис. 1. Дисковый электрод с кольцом

r_1 – радиус дискового электрода, r_2 и r_3 – внутренний и внешний радиусы кольцевого электрода.

Исследуемый электрохимический процесс проводится на дисковом электроде. Переходящие в раствор продукты реакции при вращении электрода конвективной диффузией доставляются к кольцевому электроду, где могут быть качественно и количественно определены с помощью полярографии при соответствующем подборе материала электрода – кольца и условий процесса. Для количественных расчетов необходимо знать коэффициент переноса ⁽¹⁾ от диска к кольцу N , который, как показали Иванов и Левич [2], при ламинарном режиме определяется геометрическими параметрами электрода, а именно соотношением радиуса диска r_1 , внутреннего и внешнего радиусов кольца r_2 и r_3 :

$$N = 0,8 \cdot \left(1 - 0,75 \cdot \frac{r_1^3}{r_2^3}\right) \cdot \int_1^{r_3/r_2} \frac{\chi^2 d\chi}{(\chi^2 - 1) \left(\chi^3 - 0,75 \cdot \frac{r_1^3}{r_2^3}\right)}. \quad (1)$$

⁽¹⁾ N – доля вещества, доставляемая конвективной диффузией от дискового электрода к кольцевому, при вращении электрода.

Уравнение (1) справедливо, когда радиус диска намного больше толщины прокладки между диском и кольцом. Для практических расчётов удобнее применять аналогичное (1) выражение

$$N = 0,133 \cdot 1n \frac{K^3 + \chi^3}{(K + \chi)^3} + 0,266 \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2\chi - K}{K\sqrt{3}} + 0,241, \quad (2)$$

где $K^3 = 1 - 3/4 \cdot ((r_1/r_2)^3)$, а $\chi^3 = (r_3/r_2)^3 - 1$ [3].

Зная N , по полярограмме на кольце легко количественно определить скорость образования продуктов реакции (в том числе и промежуточных) на

дисковом электроде. Приведённые выше уравнения справедливы лишь в том случае, если продукты реакции в растворе стабильны и не исчезают по пути от диска к кольцу, например они не осаждаются на диске или не превращаются при взаимодействии с раствором в какой-нибудь комплекс, не регистрирующийся на кольце. Если такое исчезновение имеет место; то коэффициент переноса N^* будет тем меньше, чем больше константа реакции превращения этого продукта (k) и чем меньше скорость вращения электрода, определяющая эффективную толщину диффузионного слоя, δ_s :

$$N^* = \frac{N}{1 + \frac{k\delta_s}{D}} \quad (3)$$

Таким образом, изучая зависимость N^* от скорости вращения, легко обнаружить такого рода превращение и определить его константу [1].

В коррозионных исследованиях метод вращающегося дискового электрода с кольцом применяется пока ещё очень мало. Имеется всего лишь несколько работ, на которых мы здесь остановимся. Из изложенного выше ясно, что этот метод может быть применён для качественного и количественного анализа продуктов коррозии, если они находятся в растворе, в том числе для анализа неустойчивых промежуточных продуктов, обнаружить которые другими методами бывает иногда затруднительно.

В частности, этим методом удалось установить, что анодное растворение индия, $\text{In} \xrightarrow{3e^-} \text{In}^{3+}$, протекает через образование неустойчивого иона In^+ . Эти работы выполнены Кишем с сотрудниками (Будапештский университет) [4] и Миллером и Виско («Белл телефон») [5].

На этом примере мы видим, что метод дискового электрода с кольцом оказывается эффективным для решения с давних пор дискутируемого вопроса о том, идут ли в каждом конкретном случае многоэлектронные

процессы через одноэлектронные стадии или сразу с участием многих электронов [6].

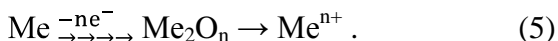
Другая важная для коррозии проблема – механизм растворения сплавов – тоже может быть исследована с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. Этим методом можно определить, в каком соотношении переходят в раствор компоненты сплавов и как эти отдельные процессы зависят от состава сплава и условий коррозии. В этом плане имеются пока лишь носящие полуколичественный характер работы Пикеринга и Вагнера [7] и работа Феллера [8]. Пикеринг и Вагнер пытались установить, каким образом при растворении бинарного сплава происходит обогащение его поверхности более благородной компонентой и происходит ли это по так называемому механизму ионизации с последующим реосаждением более благородной компоненты или растворяется лишь менее благородная компонента, а более благородная диффундирует по вакансиям в твёрдой фазе (по поверхности или в объёме сплава) и агрегирует на поверхности. Для сплава Cu – Au с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом авторы показали, что Au практически в раствор не переходит, а для случая латуни, – что более благородная компонента (Cu) хоть и переходит в раствор, но не реосаждается на электроде. Таким образом, с помощью диска с кольцом было установлено, что механизм растворения с реосаждением, который, как показывает термодинамика необратимых процессов, в этих случаях принципиально возможен, на самом деле в случае латуни и сплава Cu – Au не имеет места.

В лаборатории Б. Н. Кабанова Института электрохимии дисковый электрод с кольцом применяется для исследования механизма растворения металлов в пассивном состоянии [9–14], в частности для выяснения, протекает ли анодное растворение пассивных металлов

непосредственно, в результате прямого электрохимического акта по реакции



или оно идёт через электрохимическое образование промежуточного окисла, который затем химически растворяется:



Выяснение пути реакции растворения вскрывает роль пассивирующего кислорода, показывает, является ли он прямым участником реакции или лишь изменяет условия её протекания (энергию активации или условия диффузии реагентов). Анализ состава раствора в процессе стационарной коррозии в этом плане малоэффективен. Наиболее удобным оказался вариант метода, основанный на сравнении нестационарного тока со скоростью прямого перехода ионов металла в раствор [9]. Опыты в этом случае проводятся следующим образом. На диске из исследуемого пассивного металла быстро переключается потенциал с потенциала выдержки на заданное значение. Наблюдаемому при этом всплеску нестационарного тока над током фона в случае, если растворение идёт по реакции (4), будет соответствовать переход дополнительных количеств ионов металла в раствор. Если же растворение идёт по реакции (5), скорость перехода ионов металла в раствор не изменится, поскольку в этом случае ток тратится лишь на утолщение окисного слоя. Поэтому если на кольцевом электроде всё время поддерживать потенциал, соответствующий области предельного диффузионного тока, регистрирующего ионы металла, переходящие в раствор с диска, то в первом случае всплеск тока на диске будет сопровождаться всплеском тока на кольце, а во втором – на кольце всплеска тока не будет. В, смешанном случае (параллельное

протекание обоих процессов) этим методом можно разделить оба процесса и исследовать их в отдельности. Рассмотрим подробнее методику и примеры.

В цепи диска и кольца мы применяли синхронизированные модернизированные осциллографические полярографы ПО-5122 со временем срабатывания $\leq 5 \cdot 10^{-2}$ см. На рис. 2–4 приведены всплески токов – нестационарного на диске и предельного диффузионного на кольце для Zn-диска в 0,1 N растворе КОН [10]. На рисунках токи на кольце пересчитаны с учётом коэффициента переноса (в нашем случае $N = 42\%$) на 100%, чтобы было удобнее сравнивать их с током на диске. При потенциале $-1,10$ в, где начинается пассивация (см. рис. 2), не весь нестационарный ток регистрируется на кольце (лишь при $t \geq 1$ сек), часть его тратится на образование пассивирующего окисла. Для уже запассивированного цинка типичные кривые приведены на рис. 3 – для не слишком больших потенциалов и на рис. 4 – для больших анодных потенциалов (обе эти области занимают примерно по вольту или вольт с небольшим). Из рис. 3, 4 видно, что в первой области с точностью примерно 5–10% нестационарный ток идёт на прямой переход ионов металла в раствор, а не на образование окисла, то есть в этом случае путь реакции растворения после пассивации не изменяется. В глубокоанодной области наблюдается обратная картина, как это можно видеть из рис. 4. Здесь с точностью до нескольких процентов нестационарный ток, накладываемый на Zn-диск, на кольце не регистрируется.

Следует заметить, что отсутствие всплеска тока на кольце свидетельствует в пользу пути реакции с промежуточным образованием окисла лишь при условии, что ионы, образование которых идёт на диске, действительно могут быть доставлены конвекцией на кольцо, то есть что они по пути не исчезают (например, в результате быстрого выпадения нерастворимого осадка на

диске или вследствие образования нерегистрирующегося на кольце комплекса с раствором). Такого рода сомнения легко отбросить в случае цинкового электрода, где исчезновения ионов по пути от диска к кольцу не происходит в области активного растворения, в которой токи на порядок больше (рис. 5).

Таким образом, с помощью Нестационарных измерений на дисковом электроде с кольцом приходим к выводу, что в случае Zn в щелочи в зависимости от степени (глубины) запассивированности Zn реализуются различные пути его анодного растворения, а следовательно, пассивирующий кислород либо играет роль промежуточного продукта (большие анодные потенциалы), либо, не являясь непосредственным участником реакции, влияет лишь на условия её протекания (небольшие анодные потенциалы).

Однако не всегда из отсутствия всплеска тока на кольце можно делать вывод о втором пути реакции с такой же категоричностью, как это было сделано выше для случая Zn-электрода.

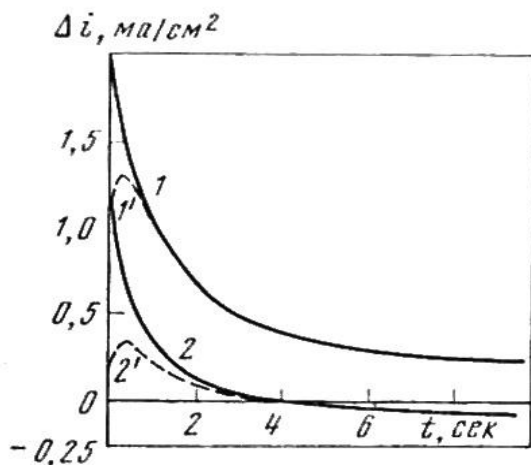


Рис. 2. Кривые ток – время на цинковом диске и на кольце в 0,1 N растворе КОН в атмосфере Ag при переключении потенциала на диске в области потенциалов

начала пассивации цинка: с $-1,20$ на $-1,15$ в (1, 1'); с $-1,15$ на $-1,10$ в (2, 2'). Цифры со штрихами относятся к кольцевому электроду.

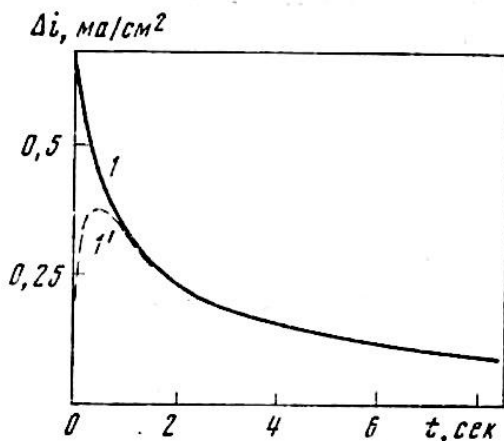


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, при переключении потенциала на диске в области неглубокой пассивации цинка с $-0,9$ на $-0,8$ в

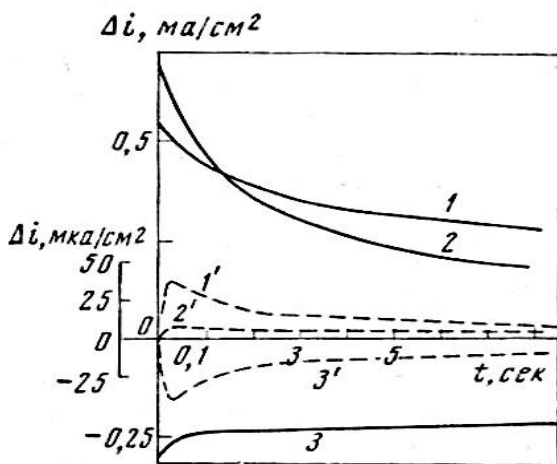


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, при переключении потенциала на диске в области потенциалов глубокой пассивации цинка с $0,4$ на $0,5$ в (1, 1'); с $1,0$ на $1,1$ в (2, 2'); с

0,5 на 0,4 в (3, 3'). Ось ординат справа относится к токам на диске, слева – к токам на кольце

Для металлов, у которых область активного растворения отсутствует, требуются дополнительные аргументы (или исследования), доказывающие, что, если бы продукт реакции в растворе существовал, он обязательно доставлялся бы к кольцу [12–14]. Примерная оценка показывает, что делать вывод о втором пути реакции (при наших геометрии электрода и скоростях вращения) можно лишь для ионов, константы превращения которых в не регистрирующиеся на кольце продукты превышают несколько единиц $\text{моль}\cdot\text{см}^{-1}$ в случае реакций первого порядка и 10^8 единиц в случае реакций второго порядка, то есть составляют довольно большую величину [15].

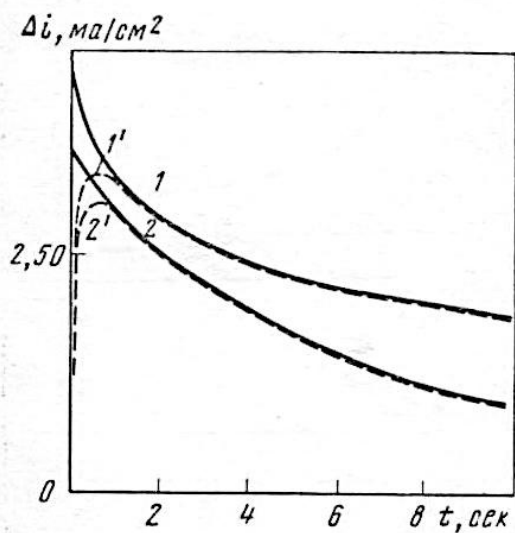


Рис. 5. То же, что на рис. 2, при переключении потенциала на диске в области активного растворения цинка с $-1,35$ на $-1,25$ в (1, 1'); с $-1,25$ на $-1,20$ в (2, 2')

Иногда возникают трудности с подысканием подходящей реакции для регистрации ионов на кольце (это может быть осаждение, восстановление или окисление ионов металла). Например, в случае Ni-электрода нам пришлось предварительно провести большое исследование, прежде чем удалось отыскать подходящую реакцию в нитратном растворе [12, 13].

Как можно видеть из кривых на рис. 2–4, до $t \leq 0,8$ сек наблюдается некоторое отставание тока на кольце от тока на диске, что вынуждает проводить сравнения всплесков тока только при ≥ 1 сек. Специальными расчётами было показано, что это размазывание связано с неодновременным поступлением потока от разных участков диска. Для металлов, у которых нестационарные токи очень кратковременны, это может оказаться принципиальным ограничением применения метода. Это ограничение может быть снято применением вместо электрода «диск – кольцо» двойного кольцевого электрода [16].

Рассмотренные выше применения вращающегося дискового электрода с кольцом в коррозионных исследованиях, а именно качественный и количественный анализы продуктов коррозии, обнаружение промежуточных продуктов и их превращений, исследование механизма коррозии сплавов, исследование пути реакции растворения пассивных металлов (роли пассивирующих слоёв) не исчерпывают всех его возможностей. Этим методом можно, например, также установить, происходит ли коррозия по химическому или электрохимическому механизму, а если эти процессы идут одновременно, разделить их и исследовать в отдельности влияние на них различных факторов. Метод вообще позволяет исследовать растворение металла в условиях параллельного протекания других – как электрохимических (например, выделение кислорода), так и химических (например, химическая коррозия) –

процессов. Этим методом можно в принципе исследовать также кинетику взаимодействия нестойких продуктов коррозии со средой (выпадение гидроокисей, образование комплексов и т. д.).

Из приведённого материала, таким образом, как нам кажется, можно сделать вывод о том, что метод вращающегося дискового электрода с кольцом является перспективным методом и со временем, очевидно, найдёт более широкое применение в коррозионных исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Л. И. Некрасов. Докл. АН СССР, 1959, 126, № 4, 115.
2. В. Г. Левин, Ю. В. Иванов. Докл. АН СССР, 1958, 121, № 1, 503; Ю. В. Иванов, В. Г. Левин. Докл. АН СССР, 1959, 126, № 5, 1029.
3. S. Bruckenstein, G. Feldman. J. Electroanalyt. Chem., 1965, 9, N 5/6, 395.
4. L. Kiss. Magyar kem. Folyoirat, 1966, 72, 191; L. Kiss, A. Kőrösi, I. Farkas. Ann. Univ. Sci. Budapest, ser. Chimica, 1967, 9, 3.
5. В. Miller, ВЕ. Visko. J. Electrochem. Soc., 1968, 115, N 3, 251.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
7. N. W. Pickering, C. Wagner. J. Electrochem. Soc., 1967, 114, N 7, 69.
8. H. G. Feller. Corrosion Sci., 1968, 8, N 4, 259.
9. А. И. Оше, Я. Я. Кулявик, Т. И. Попова, Б. Н. Кабанов. Электрохимия, 1966, 2, № 12, 1485.
10. А. И. Оше, Б. Н. Кабанов. Защита металлов, 1968, 4, № 3, 260.
11. А. И. Оше. Защита металлов, 1968, 4, № 1, 26.

12. А. И. Оше, Е. А. Локтев, В. В. Егоров, Б. Н. Кабанов. Анодное окисление металлов. Казань, изд. КАИ, 1968, стр. 368.

13. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Б. И. Кабанов. Электрохимия, 1969, 5, № 11, 383.

14. А. И. Оше. Материалы Всесоюзн. конференции по электрохимии. Химич. источн. тока. Киев, изд. УкрНИИТИ, 1967, стр. 68.

15. A.L. Albery, S. Bruckenstein. Trans. Faraday Soc., 1966, 62, N 523, 1946; 1966, 63, N 525, 2584.

16. К. Е. Heusler, Н. Shurig. Z. phys. Chem., N. F., 1965, 47, N 1. 117.

С.73-79.

КОПИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ПАССИВНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ
ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ**

А. И. Оше

В. тех случаях, когда при коррозии на поверхности металла образуется окисный (или солевой) слой в виде сплошного, изолирующего её от раствора чехла, дальнейшее анодное окисление металла непременно будет включать стадию доставки участников реакции через этот слой. Поскольку перенос вещества через твёрдую фазу в обычных условиях – процесс довольно медленный [1], можно предполагать, что стадия переноса через слой окисла, по крайней мере – в некоторых случаях, окажется

наиболее медленной стадией, определяющей скорость процесса окисления металла в целом.

Экспериментальное выявление концентрационной поляризации в твёрдой фазе представляет, однако, известную трудность. Прямые методы обнаружения концентрационной поляризации, применяющиеся при исследовании реакций с переносом реагентов в растворе (по влиянию конвекции или по изменению концентрации реагентов), в данном случае непригодны. Из косвенных, релаксационных методов исследования высокочастотные методы имеют ограниченную применимость. Они не могут обнаружить концентрационную поляризацию тогда, когда для её проявления требуется время, более длительное, чем длительность единичного импульса, которая у этих методов очень мала. При импедансном методе, например, она не превышает нескольких миллисекунд, так как нижний предел рабочих частот у этого метода не ниже 200 гц. Следовательно, в случаях, когда для проявления концентрационной поляризации необходимо, например, несколько секунд или минут, этот метод обнаружить её не сможет. Такие случаи, оказалось, не так уже редки на практике, и применение к ним высокочастотных методов может привести к ошибочным выводам относительно природы скорости определяющей стадии процесса [2]. Вероятность возникновения такого случая увеличивается, как увидим ниже, при замедлении электрохимической стадии процесса, то есть при его «истинной» пассивации (Этот термин введён для того, чтобы пассивацию, связанную с изменением энергии активации электрохимической стадии, можно было отличить от уменьшения тока вследствие концентрационной поляризации или вследствие уменьшения величины работающей поверхности электрода).

Поскольку именно пассивные металлы представляют для нас наибольший интерес, требовалось изыскать метод, который был бы в принципе свободен от указанного

ограничения. В поисках его мы обратили внимание на метод потенциостатической хроноамперометрии, предложенный и апробированный на реакциях, протекающих с переносом реагентов в растворе, в работе Геришера и Фильштиха [3], Его применимость к реакциям, протекающим с переносом реагентов в твёрдой фазе, специально никем не рассматривалась и некоторым исследователям казалась спорной.

Метод потенциостатической хроноамперометрии заключается в исследовании релаксации электрохимической системы после быстрого потенциостатического изменения её потенциала. Резкое различие вида релаксации при замедленности различных стадий процесса позволяет по нему судить о её природе и, в частности, позволяет обнаружить концентрационную поляризацию, если таковая имеется.

Пусть протекает электрохимическая реакция



которой предшествует стадия подвода реагента и за которой следует стадия отвода продукта реакции. Нестационарный ток $i(t)$, возникающий при изменении потенциала такой системы от его равновесного значения до некоторого другого заданного значения, в общем случае является сложной функцией времени. Основываясь на расчётах Камбара и Тачи, – Геришер и Фильштих [3] показали, что при смешанном контроле процесса, то есть когда пропускная способность электрохимической стадии и стадии переноса примерно одинакова, зависимость тока от времени выражается уравнением

$$i(t) = I_a(\Delta\phi) \cdot \xi(Q \sqrt{t}), \quad (2)$$

где t – время, отсчитываемое от момента переключения потенциала; $I_a(\Delta\phi)$ – ток в отсутствие

концентрационной поляризации; $\xi(Q\sqrt{t})$ – обратная функция ошибок:

$$\xi(Q\sqrt{t}) = \operatorname{erfc}(Q\sqrt{t}) \cdot \exp(Q\sqrt{t})^2. \quad (3)$$

Q в аргументе этой функции определяется выражением:

$$Q = k_s \cdot D_{\text{Ox}}^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\varphi\right) + k_s \cdot D_{\text{Red}}^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta\varphi\right), \quad (4)$$

в котором D_{Ox} и D_{Red} – коэффициенты диффузии соответственно окисленной и восстановленной компонент реакции; k_s – константа её скорости при стандартном потенциале; остальные обозначения обычные.

Следует обратить внимание на то, что вывод уравнения (2) производится в предположении, что перенос участников реакции осуществляется только посредством линейной полубесконечной диффузии в однородной среде и что константа реакции при заданном потенциале от времени не зависит. При выводе уравнений миграционный перенос в расчёт не принимался. Очевидно, если таковой имеет место, но не меняется во времени, аналитический вид уравнений останется прежним. Это может происходить, например, когда практически весь ток переносится реагирующими частицами либо, наоборот, когда он переносится лишь посторонними частицами. Функция $\xi(Q\sqrt{t})$ быстро убывает с ростом аргумента ($Q\sqrt{t}$) (рис. 1), и её изменения определяют собой уменьшение тока во времени.

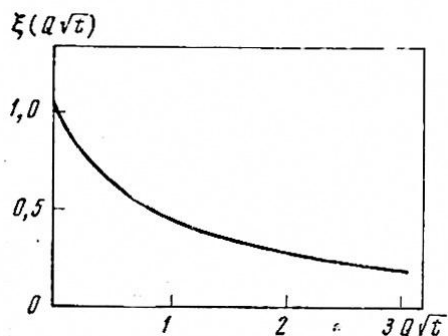


Рис. 1. Зависимость функции $\xi(Q \sqrt{t}) = \text{erfc}(Q \sqrt{t}) \cdot \exp(Q \sqrt{t})^2$ от её аргумента $(Q \sqrt{t})$

Для того чтобы можно было упростить формулы и сделать их пригодными для численных расчётов, Герисер и Фильштих рассмотрели случай, когда $\Delta\phi$ очень мало ($\Delta\phi \ll RT/F$), то есть не превышает 2–3 мВ. Процесс при этом остаётся обратимым, что даёт возможность ввести в расчёт некоторые упрощения [3]. При малых $\Delta\phi$ возникают, однако, трудности, связанные с экспериментальным определением очень малых токов, в особенности при исследовании медленных процессов. Чтобы обойти их и сделать возможным исследование металлов при достаточно удалённых от равновесного значения потенциалах, мы рассмотрели другой случай, а именно когда $\Delta\phi \gg RT/F$ [4]. Для выполнения этого условия достаточно, чтобы $\Delta\phi$ было не меньше 0,1 В. Процесс тогда становится полностью необратимым, что вносит в расчёт другие упрощения. Если процесс контролируется переносом только одной компоненты реакции, что в общем случае наиболее вероятно, расчёт упрощается дополнительно и выражения для Q и $I_a(\Delta\phi)$ приобретают следующий вид:

$$Q = k_s \cdot D^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta\phi\right), \quad (5)$$

$$I_a(\Delta\varphi) = k_s \cdot c \cdot n \cdot F \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta\varphi\right). \quad (6)$$

Опуская математические выкладки, рассмотрим здесь лишь конечные выражения, которые получаются для различных частных условий. Они таковы:

1) при $Q \sqrt{t} \ll 1$

$$\begin{aligned} i(t) &\approx I_a(\Delta\varphi) \left\{ 1 - t^{1/2} \cdot 2k_s \cdot D^{-1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta\varphi\right) \right\} = \\ &= I_a(\Delta\varphi) \cdot \left(1 - \frac{Q \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right); \end{aligned} \quad (7)$$

2) в пределе, при $\sqrt{t} \rightarrow 0$ $i(t) \rightarrow I_a(\Delta\varphi)$, процесс приобретает чисто электрохимический контроль;

3) при $Q \sqrt{t} \gg 1$

$$i(t) \approx n \cdot F \cdot \pi^{-1/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot t^{-1/2} = \frac{I_a(\Delta\varphi)}{Q \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \quad (9)$$

получаем другой предельный случай, когда процесс характеризуется чистодиффузионным контролем.

Мы имеем, таким образом, два крайних случая: 2-й – чистоэлектрохимический и 3-й – чистодиффузионный контроль, а 1-й – случай смешанной кинетики.

Из уравнений (7) – (9) следует, что аналитический вид зависимости тока от времени действительно характеристичен при различной природе скорости определяющей стадии: в случае электрохимического контроля ток не зависит от времени, в случае смешанного контроля он связан с \sqrt{t} линейной, а в случае диффузионного контроля – гиперболической зависимостью.

Следовательно, когда экспериментальные точки в координатах $i-t^{0.5}$ ложатся на прямые линии, экстраполирующиеся в нуль координат, это означает, что процесс протекает с диффузионным контролем. Если

экспериментальные данные ложатся на прямые линии в координатах $i - t^{0,5}$, которые отсекают положительный отрезок на оси ординат, это означает, что контроль смешанный. Величина этого отрезка, согласно уравнению (8), равна $I_a(\Delta\phi)$ – току, который наблюдался бы на электроде, если бы удалось полностью снять концентрационную поляризацию.

Из уравнений (7) – (9) видно, что при увеличении произведения $(Q \sqrt{t})$ природа контроля должна закономерно изменяться от электрохимического к смешанному, а затем – к диффузионному контролю. Эта закономерность может быть использована для дополнительной проверки выводов, получаемых с помощью метода потенциостатической хроноамперометрии. Величину произведения для этого можно изменять, изменяя, например, Q (практически потенциал электрода), и сравнивать данные, относящиеся к одинаковому моменту времени. Можно, наоборот, при заданном Q следить за изменением природы контроля во времени. Последний случай иллюстрируется схемой, взятой из [3] и приведённой на рис. 2, на которой видны все три области: при малых t – область электрохимического контроля, при средних – область смешанного контроля и, наконец, при достаточно больших t – область диффузионного контроля. Время перехода к чистодиффузионному контролю τ можно оценить из условия

$$Q\sqrt{\tau} = 1. \quad (10)$$

Можно показать, что τ соответствует току, составляющему $0,427 \cdot I_a(\Delta\phi)$ [3]. Это позволяет, оценив τ из эксперимента, оценить по уравнениям (10) и (5) величину k_s , если известен D , или, если D неизвестен, определить, по крайней мере, направление изменения k_s при изменении условий эксперимента.

Возвращаясь к условию применимости высокочастотных методов, теперь с помощью уравнения (10) можно сформулировать его более строго следующим образом. Для такого исследования пригодны лишь те частоты, длительность единичного импульса у которых не превышает существенно τ .

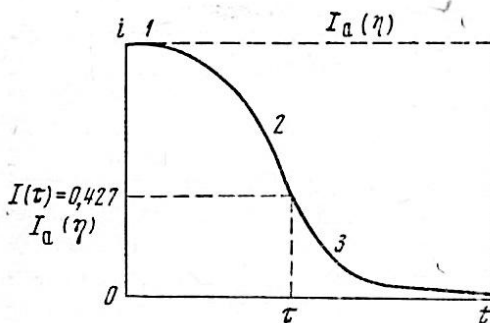


Рис. 2. Схема изменения тока во времени при быстром потенциостатическом переключении потенциала в случае процессов, контролируемых линейной полубесконечной диффузией

1 – область чистоэлектрохимической кинетики, где

$$i = I_a(\eta) = n \cdot F \cdot K_s \cdot C_R \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \cdot \eta\right);$$

2 – область смешанной кинетики, где $i = I_a(\eta) = A \cdot \sqrt{t}$;

3 – область чистодиффузионного контроля, где

$$i = \frac{nF}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{C_R \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{t}}$$

Из уравнений (5) и (10) легко понять, почему пригодные для такого исследования частоты будут уменьшаться при уменьшении k_s , то есть при «истинной» пассивации процесса.

Как следует из уравнения (9), в случае чистодиффузионного контроля аналитический вид уравнения останется прежним, если переключение потенциала производить не от равновесного, но от любого

другого заданного анодного значения потенциала. Важно только, чтобы изменение тока во времени при начальном потенциале было пренебрежимо мало. Такой приём расширяет область применимости метода потенциостатической хроноамперометрии. Он позволяет, например, обойти неустойчивую (и поэтому непригодную для измерений) область пассивации металлов и исследовать концентрационную поляризацию сразу на запассивованном металле.

Поскольку для исследования реакции протекающих с переносом реагентов в твёрдой фазе, метод потенциостатической хроноамперометрии применяется впервые, он был апробирован вначале на реакциях, для которых концентрационная поляризация в твёрдой фазе достаточно уверенно доказывается с помощью каких-либо других известных методов. В качестве такой реакции выбрана реакция активного окисления серебра до Ag_2O в разбавленной щёлочи.

На рис. 3 приведены экспериментальные значения нестационарного тока, наблюдающиеся на свежезачищенном и катодно-восстановленном серебре в 0,1 N растворе КОН после ступенчатого переключения потенциала на нём. Значения тока приведены относительно $t^{-0,5}$. Из рис.3 видно, что экспериментальные данные в широком интервале времени (от секунд до десятков минут) ложатся на прямые линии, экстраполирующиеся в нуль координат, что, согласно уравнению (9), означает, что процесс протекает с диффузионным контролем. Этот вывод хорошо согласуется с выводом, вытекающим из исследования частотной зависимости импеданса [5], которое также показало наличие концентрационной поляризации. Из исследования, проведённого на вращающемся дисковом электроде, видно, что перемешивание электролита (до 1000 об/мин) на ток не влияет. Перемешивание не влияет на ток при временах, существенно превышающих время установления

стационарного конвективного режима в растворе Т. Это означает, что концентрационная поляризация в данном случае не может быть связана с раствором. Действительно, на вращающемся диске Т равно [6]

$$T = \frac{\delta^2}{3,1 \cdot D}, \quad (11)$$

где δ – толщина диффузионного слоя [7]:

$$\delta = 1,62 \cdot v^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2}. \quad (12)$$

При $\omega = 1000$ об/мин δ не превышает обычно десятка микрон, а Т – долей секунды. Если учесть, что реальные δ за счёт электролита в порах окисла могут быть существенно больше вычисленных по уравнению (12), то и тогда полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены концентрационной поляризацией в растворе. С помощью уравнения (11) легко показать, что необходимая для их объяснения δ , а следовательно, и толщина окисла должны быть порядка 1 мм, то есть на много порядков больше находимой из опыта. Таким образом, приходим к выводу, что в исследуемом случае концентрационная поляризация не связана с раствором, а связана с неперемешиваемой твёрдой фазой, вероятнее, всего, – с окисным слоем на поверхности металла.

Чёткое выполнение на опыте в широком интервале времени диффузионного уравнения (9) показывает, что окисел на поверхности металла действительно можно рассматривать как однородную диффузионную среду. На первый взгляд, этот вывод кажется странным, так как хорошо известно, что перенос атомов и ионов через твёрдую фазу происходит не равномерно по всей её толще, а преимущественно по нарушениям её однородности: по межкристаллитным щелям и трещинам [1]. Его, однако, можно понять, если учесть, что частицами, перенос которых является скоростью определяющим, могут быть не

атомы и ионы, а, например, элементарные носители электричества (электроны или дырки), которые также будут участниками реакции и для которых окисную фазу в некоторых условиях действительно можно рассматривать как однородную диффузионную среду. Что касается вопроса о том, может ли перенос этих частиц происходить медленнее, чем перенос атомов или ионов, участвующих в реакции, следует отметить, что такие случаи известны и описаны в литературе [11].

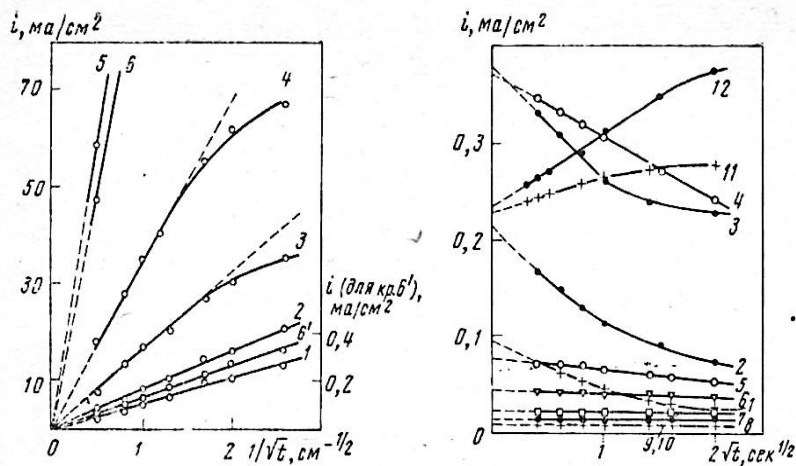


Рис. 3. Кривые ток – время, снятые на серебре в 0,1 N растворе КОН при потенциалах 0,0 в (1), 0,10 в (2), 0,20 в (3), 0,25 в (4), 0,30 в (5), 0,15 в (6) (6' – тоже, что 6); кривая 6' снята после выдержки электрода при потенциале 0,70 в в течение 30 мин. Ось ординат слева относится к кривым 1, 6. ось справа – к кривой 6'

Рис. 4. Кривые ток – время, снятые на серебре в 0,1 N растворе КОН при потенциалах - 0,25 в (1), - 0,30 в (2), - 0,35 в (3), 0,40 в (4), 0,40 в (повторная) (5), 0,45 в (6), 0,49 в (7), 0,55 в (8), 0,60 в (9), 0,60 в (повторная) (10), 0,65 в (11), 0,71 в (12)

Из рис. 3 видно, что наклон прямых при увеличении анодного потенциала увеличивается. Поскольку $\Delta\phi$ во всех случаях было одинаковым, из этого следует, что перенос через окисел облегчается при увеличении потенциала, что, скорее всего, связано с увеличением миграционного коэффициента. Из рис.3 также видно, что при малых временах зависимость тока от времени уменьшается. В этих условиях прямые удаётся получить только в координатах $i - t^{0,5}$, что, согласно уравнению (7), указывает на смешанный контроль процесса. При ещё меньших t зависимость от времени исчезает совсем. Таким образом, при заданном потенциале наблюдается описанное выше закономерное изменение контроля процесса во времени. По мере пассивации серебра при сдвиге в область более анодных потенциалов наблюдается уменьшение абсолютных значений тока. Контроль при этом постепенно становится смешанным, а на глубокопассивном серебре – чистоэлектрохимическим (рис. 4). Экстраполируя прямые, изображённые на рис. 4, на $\sqrt{t} = 0$, получаем, согласно уравнению (8), токи, не искаженные концентрационной поляризацией, $I_a(\Delta\phi)$. На рис. 5 они даны в зависимости от потенциала. Сравнивая кривую I со стационарной потенциостатической кривой: окисления Ag в Ag_2O , можно видеть, что пассивация этого процесса происходит одновременно с уменьшением $I_a(\Delta\phi)$, которая определяется энергией активации электрохимического акта. В данном случае, следовательно, мы имеем дело с «истинной» пассивацией [4] процесса.

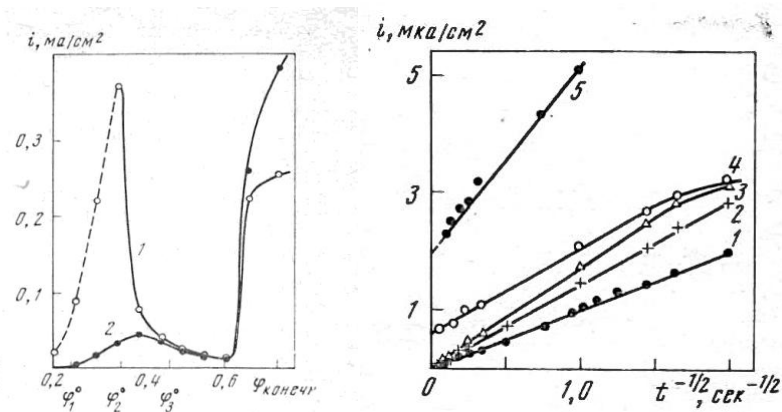


Рис. 5. Зависимость токов $I_a(\Delta\varphi)$ от потенциалов

1 – токи, не искажённые концентрационной поляризацией (найлены экстраполяцией на $\sqrt{t} = 0$ прямых, изображённых на рис.4, в зависимости от потенциала электрода); 2 – стационарные токи; φ_1^0 – Ag/Ag₂O; φ_2^0 – Ag/AgO; φ_3^0 – Ag₂O/AgO

Рис. 6. Кривые ток – время на никеле в растворе состава $0,3C_3H_4(OH)(CO_2K_3) + KOH$ (pH = 9,5) при переключениях потенциала 0,68 – 0,72 в (1), 0,84 – 0,875 в (2), 1,04 – 1,07 в (3), 1,09 – 1,125 в (4), 1,115 – 1,160 в (5)

Исследование процесса окисления никеля в различных растворах привело к прямо противоположному выводу [8, 9]. На рис. 6 приведены экспериментальные данные, полученные на активном и пассивном никеле в 0,1 N растворе KOH. Из рис. 6 видно, что как на активном, так и на пассивном никеле в широком интервале времени наблюдаются зависимости, характерные для диффузионного контроля. Наклон прямых, при этом, на пассивном никеле оказывается почти на порядок меньше, чем на активном.

Влияние перемешивания во всех случаях отсутствует, так же как и в случае окисления серебра, что говорит о диффузионном контроле в окисном слое. Эти результаты

указывают на то, что пассивация никеля связана с ухудшением условий переноса в окисном слое, а не с изменением энергии активации процесса. Следовательно, в данном случае следует говорить не об «истинной» пассивации, а лишь об усугублении концентрационной поляризации в окисном слое как причине уменьшения тока.

Хорошее согласие с выводами, полученными с помощью других методов исследования, было установлено для окисления Ag в Ag₂O [4], Ag в AgO [10], окисления Zn [1] и Cd [12] в щелочных растворах и для ряда других процессов. Всё это, наряду с простотой эксперимента и чёткостью интерпретации получаемых данных, позволяет считать метод потенциостатической хроноамперометрии удобным и надёжным для исследования кинетики процессов, протекающих с переносом реагентов в окисном слое.

Отсутствие ограничения, которое делает иногда высокочастотные методы непригодными для обнаружения концентрационной поляризации и способность метода потенциостатической хроноамперометрии в сочетании с методикой вращающегося дискового электрода чётко разделять концентрационную поляризацию в растворе и в твёрдой фазе дают существенное преимущество этому методу перед высокочастотными методами в установлении природы скорости определяющей стадии и в выяснении природы стадии, замедление которой приводит к возникновению пассивации.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Хауффе. Реакции в твёрдых телах, т; I и II. М., ИЛ, 1961.
2. B. Miller, B. Visko. J. Elektrochem. Soc, 1967, 114, N 3, 286.

3. Н. Gerischer, W. Vielstich. Z. phys. Chem., N. F., 1955, 3, №1/2, 16.
4. А. И. Оше. Электрохимия, 1968, 4, № 10, 1214.
5. Т. Л. Видович, Д.И. Лейкис, Б. Н. Кабанов. Докл. АН СССР, 1962, 142, № 1, 109.
6. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. – М., Издательство АН СССР, 1952.
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Я. Кабанов. Кинетика электродных процессов. – М., Изд-во МГУ, 1952.
8. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Б. Н. Кабанов. Электрохимия, 1969, 5, № 11, 1383.
9. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, В. В. Егоров, Б. Н. Кабанов. Труды межвузовск. конференции. Казань, изд. КАИ, 1968, стр. 368.
10. А. И. Оше. Материалы Всесоюзн. конференции по электрохимии. Химич. источи тока. Киев, изд. УкрНИИНТИ, 1967, стр. 68.
11. В. Kabanov. Elektrochim. acta, 1971, 16, № 8, 1321.
12. В. Л. Галушко, О. Р. Пряхин, А. И. Оше. // Сб. «Пути развития и, последние достижения в области прикладной электрохимии». – Л., изд-во «Химия», 1971, стр. 148.

Стр. 80-88.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том IV

1968 г.

Выпуск 10

УДК 541.138.2:540

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРЕБРА

А. И. Оше

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Исследование кинетики электрохимических процессов, протекающих в твёрдой фазе, где обычные способы обнаружения концентрационной поляризации (по влиянию перемешивания, концентрации реагентов и т. д.) неприменимы, встречает определённые затруднения. Используемый с этой целью импедансный метод даёт чёткие результаты только для не слишком медленных процессов [1]. Представляет поэтому интерес рассмотрение возможности применения метода, не имеющего принципиального ограничения для медленных процессов, а именно, исследование хода кривых ток – время при ступенчатом переключении потенциала (хроноамперометрия [2,3]).

В работе [2] было показано, что в случае смешанного (диффузионного и кинетического) контроля ток при

потенциостатическом быстром переключении потенциала должен изменяться во времени пропорционально функции $\operatorname{erfc}(Q\sqrt{t}) \cdot \exp(Q\sqrt{t})^2$ (обозначим её $\xi(Q\sqrt{t})$ по уравнению:

$$i(t) = I_a(\eta) \cdot \xi(Q\sqrt{t}), \quad (1)$$

где t – время, отсчитываемое от момента переключения потенциала; $I_a(\eta)$ – ток, который имел бы место, если бы концентрационная поляризация отсутствовала; Q – функция, определяемая выражением

$$Q = k_s \cdot D_{\text{Ox}}^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) + k_s \cdot D_{\text{Red}}^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right), \quad (2)$$

выведенным для процессов, контролируемых линейной полубесконечной диффузией как восстановленной, так и окисленной компонент реакции, D_{Ox} и D_{Res} – коэффициенты диффузии этих компонент, η – перенапряжение процесса, k_s – константа скорости реакции при стандартном потенциале системы. Функция $\xi(Q\sqrt{t})$ быстро убывает с ростом аргумента $Q\sqrt{t}$ и именно её изменения определяют изменение тока во времени.

При выводе уравнения (1) авторы полагали, что энергия активации в ходе процесса не изменяется и пренебрегли током, идущим на изменение заряда поверхности электрода. При расчёте частных случаев они полагали также, что потенциал изменяется от равновесного не более чем на 2–3 мВ, что упрощало расчёт k_s . В нашем варианте метода применялось переключение потенциала на большую величину (на 100 мВ), что позволило пренебречь током обратной реакции. Если ещё предположить, что процесс лимитируется подводом лишь одной компоненты, – получим для анодного процесса следующие, более простые выражения для Q и $I_a(\eta)$ (*):

$$Q = k_s \cdot D^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right), \quad (3)$$

$$I_a(\eta) = k_s \cdot c \cdot n \cdot F \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right). \quad (4)$$

(*) (В наших расчётах не учитывалась миграция. Очевидно, если миграционный коэффициент не зависит от потенциала и времени (а это может быть, например, если почти весь ток переносится реагирующими частицами), то все сделанные выше выводы остаются в силе. В противоположном случае — учёт изменения миграции необходим.)

Для частных случаев получаем следующие, аналогичные описанным в работе [2], выражения:

1) при $Q\sqrt{t} \ll 1$

$$\begin{aligned} i(t) &\approx I_a(\eta) \left\{ 1 - t^{1/2} 2k_s D^{-1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right) \right\} = \\ &= I_a(\eta) \cdot \left(1 - \frac{2Q}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

при $\sqrt{t} \rightarrow 0$ $i(t) \rightarrow I_a(\eta)$ — процесс приобретает чисто кинетический контроль;

2) при $Q\sqrt{t} \gg 1$

$$i(t) \approx n \cdot F \cdot \pi^{-1/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot t^{-1/2} = \frac{I_a(\eta)}{Q\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \quad (6)$$

– процесс приобретает чисто диффузионный контроль, причём при $t \rightarrow \infty$ $i \rightarrow 0$. На рис. 1 схематично изображены эти случаи. На рисунке также указано τ – время перехода к чисто диффузионной кинетике, которое находится из условия:

$$Q\sqrt{\tau} = 1 \quad (7)$$

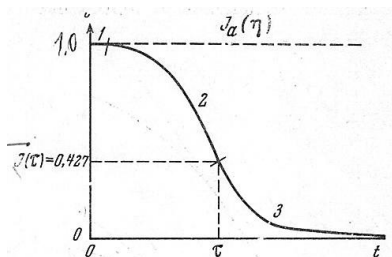


Рис. 1. Схема изменения тока во времени при потенциостатическом переключении потенциала: 1 – область кинетического контроля, 2 – область смешанной кинетики, 3 – область диффузионного контроля.

Если переключение потенциала производить не от равновесного потенциала, а от потенциала некоторого стационарного тока, то в случае чисто диффузионного и чисто кинетического контроля аналитический вид зависимости тока от времени не изменяется, изменяются лишь абсолютные величины токов и коэффициентов.

Целью настоящей работы является исследование кинетики анодного окисления серебра с помощью хроноамперометрии и выяснение на этом примере применимости данного метода к исследованию процессов, протекающих в твёрдой фазе. Процессы окисления серебра были выбраны как наиболее изученные другими методами. Так, в частности, методом измерения импеданса было показано наличие диффузионного контроля в твёрдой фазе для процесса образования Ag_2O . После пассивации наблюдался кинетический контроль.

Потенциал задавался (и регистрировалось изменение тока во времени) с помощью специально переделанного осциллографического полярографа ПО-5122 модель 02 по трёхэлектродной схеме. Вспомогательным электродом служила платинированная платина. Все опыты проводились на серебре марки Ср999, ГОСТ 7221-54, электрод перед опытом зачищался тонким стеклянным

порошком и катодно восстанавливался при потенциале $-0,25$ в (*) 30 мин.

(*) Здесь и ниже потенциалы приведены относительно Hg/HgO в 0,1 N KOH.

Опыты проводились в 0,1 N KOH в атмосфере очищенного аргона или воздуха (примесь кислорода в растворе не влияла на ход кривых). Растворы готовились из щёлочи марки «особо чистая» на бидистиллированной воде. Опыты всегда начинались от стационарного потенциала, затем потенциал постепенно сдвигался в сторону более анодных потенциалов.

На рис. 2 приведены кривые, построенные в области потенциалов, соответствующих началу окисления Ag до Ag₂O, по экспериментальным зависимостям i от t в координатах $i - 1/\sqrt{t}$.

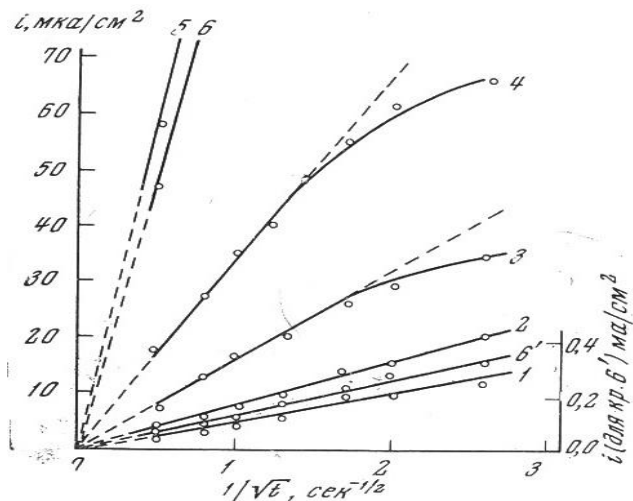


Рис. 2. Кривые ток – время в координатах $i - 1/\sqrt{t}$ при потенциалах: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,25; 5 – 0,30; 6 и 6' – 0,15 в. Кривая 6 снята после предварительной выдержки электрода при потенциале 0,7 в в течение 30 мин. Ось ординат слева относится к кривым 1–6, ось справа – к кривой 6'.

На рис. 3 – те же зависимости для более анодных потенциалов – в координатах $i - \sqrt{t}$.

Как видно из рис. 2, кривые тока в координатах $i - 1/\sqrt{t}$ при достаточно больших значениях t дают прямые линии, экстраполирующиеся в нуль координат. Это однозначно указывает (согласно уравнению (6)) на диффузионный контроль процесса окисления. Было установлено, что ход кривых не зависит от перемешивания (измерено до скорости вращения диска, равной 6000 об/мин) и от состава раствора. Это указывает на то, что диффузионный контроль осуществляется по движению реагента в твёрдой фазе. Этот вывод согласуется с выводом, сделанным для аналогичных условий с помощью импедансного метода в работе [4]. Согласуется с этой работой по порядку величины произведение $c\sqrt{D}$, найденные из наклона прямых $i - 1/\sqrt{t}$ (оно составляет $10^{-8} - 10^{-10}$ моль·см⁻²·сек^{1/2}).

Всё это может служить подтверждением применимости метода хроноамперометрии к исследованию кинетики процессов, протекающих в твёрдой фазе.

Длительными опытами было установлено, что при каждом потенциале ток не падает до нуля, как это следует из уравнения (6), но устанавливается его определённое, предельное значение (рис. 4, кривая 2). Это указывает на конечность диффузионного слоя, в котором протекает диффузия, что и следовало ожидать. Из рис. 2 видно, что наклон прямых $i - 1/\sqrt{t}$ увеличивается при увеличении положительного значения исходного потенциала электрода. Наклон увеличивается также, если электрод предварительно выдержать при более анодных потенциалах (ср. кривые 6 и 2). Увеличение наклона может быть понято с позиции представлений о концентрационной поляризации кислорода через слой окисла к зоне реакции, если предположить, что концентрация кислорода на поверхности окисла увеличивается с увеличением анодного потенциала.

Из рис. 2 видно, что при потенциалах аноднее 0,25 в при малых t возникает отклонение от прямолинейного хода. Это приводит к тому, что уже с 0,30 в получаются прямые (при малых t) в координатах $i - \sqrt{t}$ (рис. 3). Последнее указывает, согласно (5), на смешанный контроль процесса. Из рис. 3 видно, что при увеличении анодного потенциала, начиная с 0,4 в, абсолютные величины токов и наклон прямых уменьшаются; и в интервале потенциалов от 0,45 до 0,6 в ток не зависит от времени. Последнее указывает на установление чисто кинетического контроля.

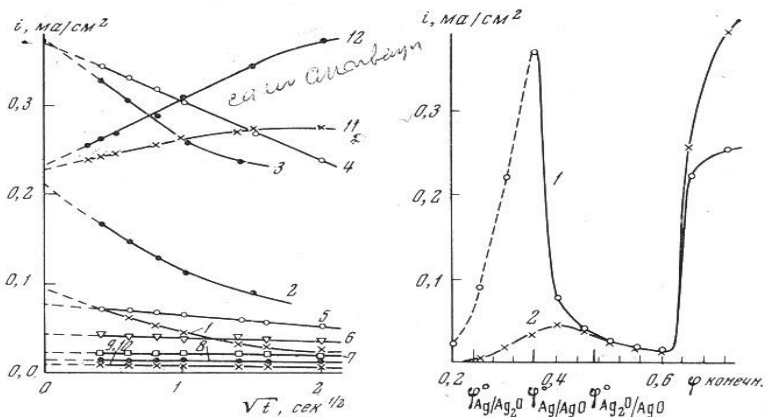


Рис. 3. Кривые ток – время в координатах $i - \sqrt{t}$ при потенциалах: 1 – 0,25; 2 – 0,3; 3 – 0,35; 4,5 – 0,4; 6 – 0,45; 7 – 0,49; 8 – 0,55; 9,10 – 0,60; 11 – 0,65; 12 – 0,71 в.

Рис. 4. Зависимость от потенциала токов, неискажённых концентрационной поляризацией ($I_a(\eta)$ – кривая 1) и стационарных токов ($i_{ст}$ – кривая 2)

На рис. 4 (кривая 1) приведены значения $I_a(\eta)$, найденные для различных потенциалов экстраполяцией на $\sqrt{t} = 0$ прямых, изображенных на рис. 3. Кривая 1 рис. 4 по крайней мере качественно отражает изменение формальной константы реакции с потенциалом (см.

уравнение (6)). Из рис. 4 видно, что, начиная с потенциала 0,3 в, наблюдается замедление экспоненциального роста, а начиная с 0,35 в – резкое уменьшение константы реакции с ростом потенциала. Константа реакции при этом падает ещё и во времени (ср. кривые 4 и 5 на рис. 3). Начиная с 0,65 в ток опять начинает расти, так как начинается другой процесс окисления, до AgO. Ток растёт не только с потенциалом, но, как видно из рис. 3 (кривые 11 и 12), ещё и со временем выдержки при одном и том же потенциале. В тех случаях, когда контроль реакции чисто кинетический, ход кривых $i - t$ должен описывать изменения, вызываемые изменением во времени энергии активации процесса. По-видимому, это и имеет место в случае образования AgO; и рост тока во времени вызван увеличением константы реакции, то есть имеет место самоактивация процесса. Возможно, аналогично следует объяснить гиперболический ход кривых $i - t$ при окислении – восстановлении тонких окисных плёнок на платине в кислоте и щёлочи [5]. Можно показать, что гиперболическая зависимость получается при описании «истинной» пассивации (или активации) в предположении, что скорость процесса экспоненциально зависит от заполнения поверхности продуктом или реагентом, то есть при автопассивации (и автокатализе).

Используемый в настоящей работе осциллографический полярограф имел постоянную времени 0,05 сек, поэтому мы могли наблюдать смешанный (кинетический и диффузионный) ход кривых $i - t$ только для довольно медленных процессов.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. Н. Кабанову за постоянное внимание к настоящей работе и П. Д. Луковцеву за ценные критические замечания.

Поступила 1 ноября 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Лейкис. Докт. дис. ИЭЛ АН СССР, М., 1967 г.
2. H. Gerischer, W. Vielstich, Z. phys. Chem. N. F., 3, 16 (1955).
3. Е. М. Скобец, К. С. Кавецкий. Ж. физ. химии. 24, 1486 (1950); H. A. Leitinenu J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc, 61, 3344 (1939).
4. Г. Л. Видович. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов. Докл. АН СССР, 142. 109 (1962).
5. Б. И. Тихомирова, А. И. Оше, В. С. Багоцкий, В. И. Лукьянычева. Докл. АН СССР, 159, 3 (1964).

Стр. 1214-1217.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том V

1969

Выпуск 11

УДК 541.138.2:546

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПАССИВНОГО НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ

А. И. Оше, В. Л. Ловачёв

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В работах [1–3] используются представления о том, что пассивность никеля обусловлена затрудненностью электрохимической стадии процесса анодного окисления (из-за адсорбции пассивирующих агентов, изменяющих строение двойного электрического слоя). В других работах [4–6] используются представления о том, что скорость окисления никеля определяется стадией переноса вещества через окисный слой. Большинство упомянутых работ проводилось в кислых растворах [4–6]. Таким образом, по вопросу о том, какая стадия процесса определяет скорость, достаточной ясности нет даже для растворов с низкими рН. Изучение пассивации с помощью разработанного для исследования кинетики реакций в твёрдой фазе метода хроноамперометрии [7,8] в растворах различного состава явилось предметом настоящей работы.

Рабочий электрод, изготовленный из никеля марки НО (99,99%), имел площадь $0,2 \text{ см}^2$ являлся вращающимся дисковым электродом. Применявшиеся КОН и H_2SO_4 были марки «о.ч.», K_2SO_4 – трижды перекристаллизовывался из реактива марки «х.ч.» и прокаливался, лимонная кислота и аммиак – марки «х.ч.». Растворы готовились на бидистиллированной воде. Ячейка, конструкция дискового электрода и подготовка электрода и растворов для опыта были такими же, как и в работе [9]. Электрическая схема и приборы аналогичны описанным в работах [7,8]. Потенциал измерялся с помощью катодного вольтметра с входным сопротивлением 10^{12} ом относительно различных электродов сравнения, выбранных соответственно составу раствора, и пересчитывался на водородный электрод в том же растворе. Нестационарный ток отсчитывался от значений тока, установившегося за 10–15 мин и измеренного непосредственно перед переключением потенциала.

Типичные экспериментальные кривые изменения нестационарного тока при потенциостатическом переключении потенциала, изображённые в зависимости от $t^{-1/2}$ (t – время, отсчитываемое от момента переключения потенциала), приведены на рис. 1–3. На рис. 1 приведены кривые, снятые в слабощелочном цитратном растворе (рН 9,5).

Из рисунка видно, что значения нестационарных токов на пассивном никеле ложатся на прямую линию, экстраполирующуюся на ноль координат (кривые 1–3) в интервале времени в 3 порядка (от десятых секунды до нескольких минут). Наклон прямых увеличивается с увеличением потенциала. В транспассивной области (кривые 4, 5) также наблюдаются прямые, но они отсекают положительный отрезок на оси координат, причём тем больший, чем аноднее потенциал.

Аналитические кривые наблюдаются в кислом (рН 1,6, рис. 3, точки), слабокислом (рН 5,4, рис. 2) и аммиачных (рН 11,8 и 13,9 рис. 3, крестики) растворах.

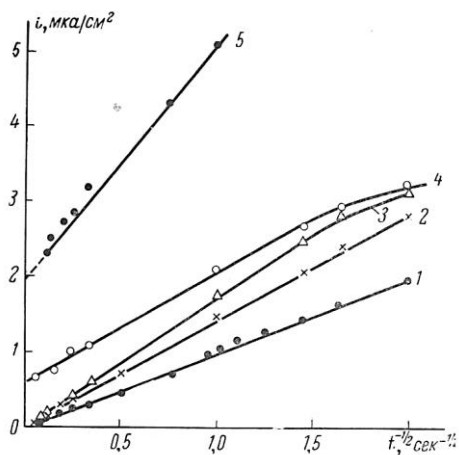


Рис. 1. Изменение нестационарного тока во времени в растворе состава 0,3 N $C_3H_4(OH)$. $(CO_2K)_3 + KOH$ (рН 9,5) при переключениях потенциала: 1 – 0,68–0,72; 2 – 0,84–0,875; 5 – 1,04–1,07; 4 – 1,09–1,125; 5 – 1,115 – 1,160 в

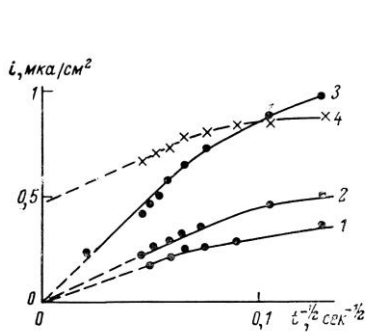


Рис. 2

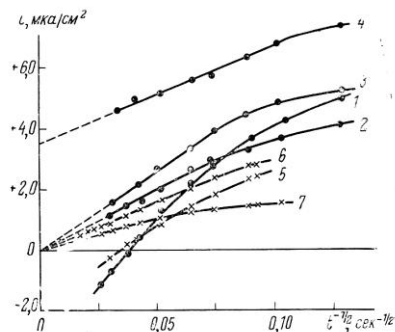


Рис. 3

Рис 2. Изменение нестационарного тока во времени в растворе состава 0,1 N $C_3H_4(OH)$ $(CO_2K)_2(CO_2H) + 0,2$ N

$C_3H_4(OH)(CO_2K)_3$ (pH 5,4) при переключениях потенциала: 1 – 0,57 – 0,67; 2 – 0,67 – 0,77; 5 – 1,07 – 1,17; 4 – 1,17 – 1,27
6

Рис. 3. Изменение нестационарного тока во времени в растворе 0,2 N H_2SO_4 + 0,8 N K_2SO_4 (pH 1,6) при переключениях потенциала: 1 – 0,64 – 0,74; 2 – 1,04–1,14; 5–1,14–1,24; 4 – 1,24–1,34 в. То же в растворе 0,5 N $(NH_4)_2SO_4$ + 2 N NH_4OH (pH 11,8) при переключении потенциала 0,62–0,72 в – кривая 5. То же в растворе 1,0 N KOH + 2,5 N NH_4OH (pH 13,9) при переключениях потенциала: 6 – 0,66 – 0,74; 7 – 0,77 – 0,82 в

Во всех исследованных растворах изменение наклона прямых $i - t^{-1/2}$ с потенциалом (при переключении потенциала на одинаковую величину) было симбатным с изменением тока, определяемого по обычной квазистационарной потенциостатической методике. Из сравнения кривых, полученных в различных растворах (рис. 1–3), видно, что при переходе от одного раствора к другому величина наклона изменяется также симбатно с величиной стационарных токов в этих растворах.

Следует отметить, что в переходной (от активного к пассивному состоянию) области потенциалов линейно экстраполированные кривые $i - t^{-1/2}$ отсекают по оси ординат отрицательные отрезки, особенно большие в кислых и аммиачных растворах (кривые 1 и 5 на рис. 3). Это явление связано с падающей характеристикой потенциостатической поляризационной кривой в данной области потенциалов, поэтому оно лучше видно в кислых и аммиачных растворах, где ток быстро убывает с потенциалом [9]. Кроме того, возможно, сказывается недостаточная стационарность состояния электрода перед переключением потенциала.

Действительно, из рис. 3 видно, что для того, чтобы при заданном потенциале ток упал, например, до 20% от тока, соответствующего моменту, когда устанавливается

прямолинейная зависимость от $t^{-1/2}$, требуется выдержка в течение нескольких часов.

На основании приведённого материала видим, что во всех исследованных растворах в широкой области рН (от 1,6 до 13,9) на пассивном никеле нестационарный ток при переключении потенциала через некоторое время начинает изменяться по уравнению:

$$i = \frac{k}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

где k – константа, характерная для стационарной диффузии [10]. В работе [7] было показано, что аналогичный ход кривых $i - t$, наблюдавшийся для ранней стадии окисления Ag в Ag_2O , обусловлен нестационарной диффузией реагирующих частиц в слое окисла. Можно было предполагать, что аналогичное объяснение окажется справедливым и в случае пассивного никеля, тем более что в работе [11] было показано, что анодное окисление пассивного никеля протекает через промежуточное электрохимическое образование окисла, то есть анодный процесс протекает, во всяком случае, с участием стадии диффузии реагирующих частиц через окисный слой.

Является ли именно диффузионная стадия в твёрдой фазе (а не диффузия в растворе) определяющей скорость всего процесса анодного окисления пассивного никеля – положительно ответить на этот вопрос позволяет наблюдение, что без перемешивания зависимость (1) сохраняется в течение длительного времени (более часа), в то время как для диффузии в растворе из-за естественной конвекции она должна нарушаться в первые минуты.

Более строго этот вывод подтверждается отсутствием влияния перемешивания раствора на нестационарный ток при временах больших, чем время установления стационарного режима в растворе, τ , которое в нашем случае (вращающийся электрод при 1000 об/мин), как можно вычислить из уравнений [12]

$$\tau = \frac{\delta^2}{3,1 \cdot D} \quad (2)$$

и

$$\delta = 1,62 \cdot D^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (3)$$

составляет 0,1 сек, в то время как в нашем случае нестационарный ток длится минуты.

Из того факта, что нестационарное окисление пассивного никеля протекает с диффузионным контролем в окисном слое, однозначно следует вывод об ухудшении при пассивации условий переноса реагирующих частиц в нём (независимо от того, какая стадия определяла скорость процесса до пассивации). Это ухудшение, по-видимому, если учесть выводы работы [9] следует связать с образованием при потенциалах начала пассивации окисла состава Ni_2O_3 . Однако вряд ли развитие диффузионных затруднений связано лишь с накоплением Ni_2O_3 , то есть с утолщением слоя.

Скорее всего, надо учитывать также влияние изменений, происходящих в самом окисном слое, которые могут влиять на условия переноса реагирующих частиц через него, например, изменение концентрации частиц, их коэффициентов диффузии, градиента напряжения электрического поля: в слое и т. д.

В работе [13] исследовалась частотная зависимость импеданса на Ni в 1N растворе КОН при потенциалах 0,05 ÷ 0,20 в. Было установлено, что активная и реактивная составляющие импеданса в зависимости от $\omega^{-1/2}$ дают параллельные прямые, причём вторая экстраполируется в 0 координат. Как показано в [14], такого рода зависимость свидетельствует о замедленности диффузионной стадии процесса. Таким образом, при рассмотрении результатов [13] приходим к выводу о том, что и в случае раствора КОН медленной стадией окисления пассивного никеля является диффузия в окисном слое, то есть механизм окисления в КОН аналогичен рассмотренному выше для

других растворов с тем отличием, что слой состоит не из Ni_2O_3 , а из NiO [9,11].

Вывод о том, что стадией, определяющей скорость процесса анодного окисления никеля в различных растворах, является стадия переноса вещества через слой окисла, имеет некоторую аналогию с результатами, полученными для активных щелочных окисно-никелевых электродов, опубликованными в работах [15,16], где было показано, что закономерности процессов заряда – разряда этих электродов определяются скоростью переноса реагирующих частиц – протонов в слое окисла.

Выражаем благодарность Б. Н. Кабанову и П. Д. Луковцеву за помощь в выполнении настоящей работы и обсуждение полученных результатов.

Поступила
24 января 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Бунэ. Защита металлов, 1, 168 (1965); 3, 36 (1967).
2. Г. И. Трусов, Е. П. Гочалиева, В. М. Новаковский. Электрохимия, 4, 360 (1968).
3. Д. С. Попова, М. Ф. Скалзубов. Электрохимия, 4, 793 (1968).
4. N. Sato, G. Okamoto. J. Electrochem, Soc, 110, 605 (1963); 111, 879 (1964); G. Okamoto, N. Kobajashi, M. Nagajama, N. Sato. Z. Elektrochem., 62, 775 (1958).
5. Г. Ф. Савченков, А. А. Уваров. Защита металлов, 1, 636 (1965).
6. O.M. Bockris, A. K. N. Reddy, B. Rao. J. Electrochem. Soc, 113, 1133 (1966).
7. А. И. Оше. Химические источники тока (материалы конференции), Киев, 1967, стр. 68; Электрохимия. 4, 1214 (1968).

8. А. И. Оше, Тезисы докладов на совещании по новым методам исследования коррозии металлов. «Наука», М., 1968, стр. 29.

9. В. А. Ловачёв, А. И. Оше, Б. Н. Кабанов. Электрохимия, 5, 958 (1969).

10. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, гл. 3, Изд-во иностр. лит. М., 1957.

11. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Б. Н. Кабанов. Электрохимия, 5, 1383 (1969).

12. В. Ю. Филиновский, В. А. Кирьянов. Докл. АН СССР, 156. 1412 (1964).

13. L. Kandier, D. Roemer, E. Häusler. Electrochim. Acta, 8, 233 (1963).

14. Д. И. Лейкис. Дис. ИЭЛ АН СССР, М., 1967.

15. П. Д. Луковцев, С. А. Темерин. Труды совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, М., 1953; Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. Докл. АН СССР, 142, ИЗО (1962).

16. П. Д. Луковцев. Электрохимия, 4, 379 (1968).

Стр. 1386-1389.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том VI

1970

Выпуск 9

УДК 541.138.2 : 546

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ, ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ «ОСНОВНОЙ» ПАССИВАЦИИ НИКЕЛЯ

А. И. Оше, В. Л. Ловачёв

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

При исследовании кинетики анодного окисления никеля с помощью потенциостатической хроноамперометрии был обнаружен самопроизвольный рост тока во времени, возникающий в области потенциалов «активного» растворения^(*). Исследованию закономерностей и причин этого явления посвящена настоящая работа.

^(*)Термин «активное» употреблен для краткого обозначения растворения катоднее потенциалов «основной» пассивации никеля (где Ni покрыт окисной плёнкой). Значения потенциалов «основной» пассивации даны в работе [1]. Термин «активное» не означает, что анодный процесс протекает без торможения, связанного с возможной адсорбцией кислорода или других атомов и выражающегося в отклонении поляризационной кривой от

хода анодной тафелевской прямой, соответствующего чистой (свободной) поверхности металла.

Методика

Применявшиеся в работе реактивы были марки «х.ч.», никель – марки НО (99,99%). Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Ячейка, в которой проводились измерения, схема поляризации и измерительная схема, а также способ обработки поверхности электрода были такими же, как в работе [2]. В некоторых случаях (при исследовании медленных процессов) вместо потенциостата марки ПО-5122 использовался потенциостат ЦИА-П5611 с электронным потенциометром БП-5686. Все измерения проводились с использованием трёхэлектродной схемы. Потенциал измерялся катодным вольтметром ВВ-5624 (входное сопротивление 10^{12} ом) относительно подходящих электродов сравнения и пересчитывался относительно водородного электрода в том же растворе. Все опыты проводились при пропускании через раствор хорошо очищенного аргона (с содержанием кислорода менее 0,003%).

На рис. 1 приведены типичные кривые ток – время, снятые на никеле при потенциостатическом переключении потенциала с потенциала выдержки на какое-либо заданное (более анодное) значение в растворах: $K_2SO_4 + H_2SO_4$, рН = 1,6 (кривая 1), 1 N $HClO_4$, рН = 0,1 (кривая 2), 7N NH_4OH , рН = 12 (кривая 3).

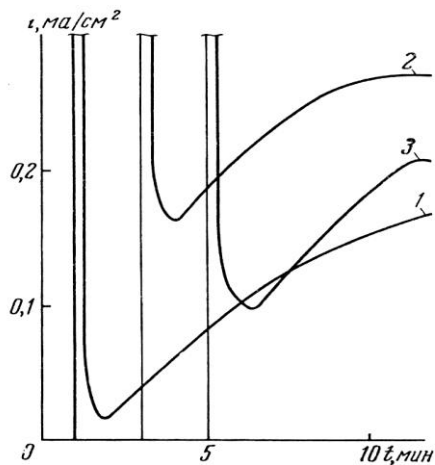


Рис. 1. Изменение тока во времени на никеле при потенциостатическом переключении потенциала: 1 – в растворе 0,2 N H_2SO_4 + 0,8 N K_2SO_4 , pH = 1,6 (0,1 → 0,25 в); 2 – в 1 N растворе $HClO_4$, pH = 0,1 (0,04 → 0,15 в); 3 – 7 N NH_4OH , pH = 12 (0,05 → 0,27 в). Вертикальные линии указывают моменты переключения потенциала

Из рисунка видно, что после переключения потенциала в сторону анодных значений вначале наблюдается всплеск и спад тока, а затем, спустя несколько минут, ток начинает медленно увеличиваться во времени. Аналогичный ход наблюдался во всех исследованных растворах, несмотря на различие их состава и pH.

В начальной области спада тока, не слишком близкой к минимуму тока, нестационарные токи в зависимости от $t^{-1/2}$, где t – время, отсчитываемое от момента переключения потенциала, дают прямые линии, экстраполирующиеся в нуль координат, то есть описываются уравнением:

$$i_d = \frac{A}{\sqrt{t}}, \quad (1)$$

где A – константа, не зависящая от времени, возрастающая с увеличением разности начального и конечного потенциалов. На рис. 2 даны типичные примеры

такой зависимости, полученной в деаэрированном растворе NH_4OH при переключении потенциала с 0,05 на 0,14 в (кривая 1) и с 0,05 на 0,22 в (кривая 2). Аналогичные прямые получаются и в других растворах, например в сульфатном растворе (кривая 3).

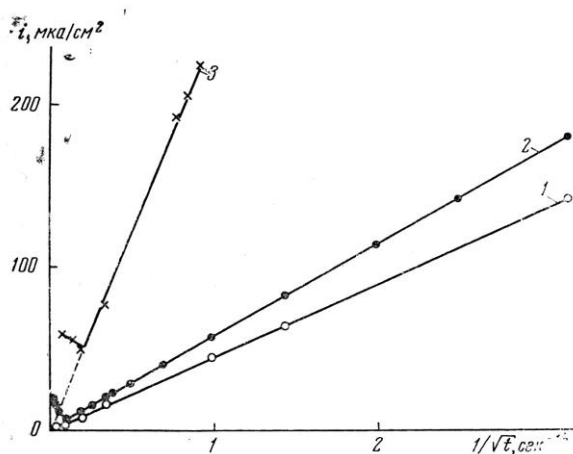


Рис. 2. Нестационарный ток на никеле в зависимости от $t^{-1/2}$ при переключении потенциала: в 0,7 N NH_4OH , pH = 12 (0,05 → 0,014 в), (1), и (0,05 → 0,22 в), (2); в 0,2 N H_2SO_4 + 0,8 N K_2SO_4 , pH = 1,6 (0,12 → 0,22 в), (3)

Учитывая то, что в области «активного» растворения даже в слабокислых растворах электрод уже покрыт окисной плёнкой [3,4], а также то, что перемешивание раствора не влияет на ход кривых ток – время, полученную зависимость следует объяснить, так же как это было сделано нами для ряда других металлов [5-7] и для пассивного никеля [2] тем, что процесс окисления никеля контролируется стадией подвода (или отвода) каких-то реагентов через окисный слой.

С помощью метода фотоэлектрической поляризации в работах [8] было показано, что в области активного растворения окисный слой на никеле представляет собой фазу переменного состава с дырочным типом

проводимости (то есть содержащую избыток катионных вакансий). Изменение концентрации 3-d дырок происходит симбатно с изменением величины анодного тока растворения никеля, поэтому было высказано предположение о том, что управляющая током концентрационная поляризация в окисном слое связана с поляризацией по 3-d дыркам.

Самопроизвольное увеличение тока анодного окисления во времени («активация») отмечалось ранее в работах [10,11], где, однако, этому явлению не было дано никакого объяснения. Действительно, оно не поддаётся какому-либо простому объяснению. Нельзя, например, объяснить его разрыхлением поверхности, так как по мере развития «активации» потенциал, устанавливающийся при размыкании цепи, сдвигается в катодную сторону (примерно с 0,09 до 0,02 в), а после «деактивации» возвращается к исходному значению. Ясно, что здесь имеет место именно самопроизвольное ускорение анодного процесса. Поэтому этот ток был назван «автокаталитическим», $i_{ак}$ (в отличие от тока, уменьшающегося во времени, названного «диффузионным», $i_{д}$). Наши растворы обладали хорошей буферностью, а абсолютные значения токов были невелики, поэтому возникновение автокаталитического тока нельзя было объяснить изменением рН раствора в приэлектродном слое. Отсутствие влияния перемешивания указывает на то, что его также нельзя связать и с изменением концентрации каких-либо других компонентов раствора. Учитывая сделанные выше выводы о концентрационной поляризации в окисном слое, управляющей изменением тока окисления никеля, нам казалось логичным искать связь между «активацией» и изменением свойств окисла на поверхности никеля. Следует заметить, что вряд ли возможно связывать эти изменения с конкурентной адсорбцией анионов SO_4^{2-} и OH^- -ионов, как предполагалось в работе [12] (*), так как

«автокаталитический» ток наблюдается также в растворах, практически не содержащих ионов OH^- , например, в растворах хлорной кислоты (кривая 2, рис. 1) и в растворах, не содержащих анионов иных, чем OH^- , например, в растворах аммиака (кривая 3, рис. 1).

(*) Этот вывод подтверждён в доложенной недавно работе [9].

Как можно видеть из рис. 1, «автокаталитический» ток растёт вначале приблизительно линейно со временем, а затем его рост замедляется. В некоторых случаях после достижения максимума наблюдается небольшой спад тока во времени. Величина тока и скорость его роста в сильной степени зависят от условий предварительной обработки электрода.

Чтобы выявить область потенциалов, в которой наблюдается «автокаталитический» ток, кривые ток – время снимались на одном и том же электроде при переключении потенциала на различные заданные значения после выдержки электрода при одинаковом начальном потенциале, который был равен 0,02 в в 1-й серии и при 0,06 в во 2-й серии опытов, результаты которых приведены на рис. 3 (кривая 1). На начальном потенциале электрод выдерживался до тех пор, пока ток не падал до одинаковой малой величины (примерно до 2 мкА/см^2). На рис. 3 (кривая 1) приведены значения тока в минимуме на кривых ток – время, снятых при различных заданных конечных потенциалах в растворе с $\text{pH} = 1,6$.

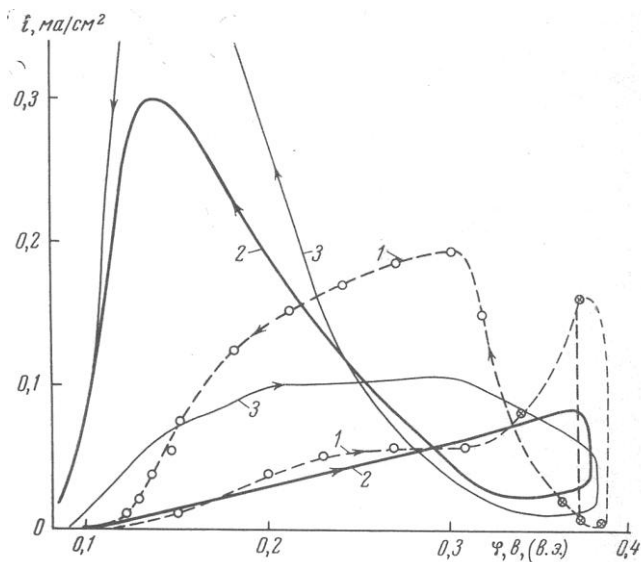


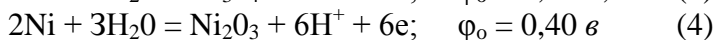
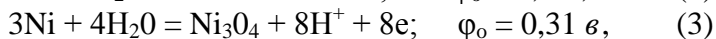
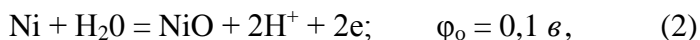
Рис. 3. Величины тока в минимуме на потенциостатических кривых ток – время в зависимости от величины заданного конечного потенциала на никеле в растворе 0,2 N H_2SO_4 + 0,8 N K_2SO_4 , pH = 1,6 (1). Потенциодинамические кривые в том же растворе: 2 – 1-й пробег, 3 – 2-й пробег

Из рисунка видно, что по мере увеличения потенциала $i_{ак}$ растёт. Характерно также, что $i_{ак}$ на прямом ходе увеличивается во времени тем быстрее, чем аноднее конечный потенциал, правда, лишь до потенциала 0,30 в, начиная с которого рост замедляется. Когда конечный потенциал достигает значения 0,35 в и выше, возникающая при этом реакция и пассивация не позволяют увидеть роста тока, и величину $i_{ак}$ удаётся установить лишь приблизительно (на графике эти значения изображены крестиками). Из рис. 3 видно, что имеется гистерезис «автокаталитической активности», то есть что «активное» состояние при обратной кривой ток – потенциал снимается с некоторым запаздыванием. Гистерезис наблюдается, если

между измерениями электрод кратковременно выдерживать при потенциалах $\geq 0,1$ в. Механическая зачистка электрода или достаточно длительная выдержка электрода катоднее $0,1$ в приводит к «деактивации» и полному исчезновению гистерезиса.

На рис. 3 приведены потенциодинамические поляризационные кривые, снятые со скоростью $0,55$ мв/сек, в прямом и обратном направлении (кривые 2 и 3). На этих кривых также виден ярко выраженный гистерезис, связанный, как теперь уже понятно, с возникновением «автокаталитического» тока при прямом ходе кривых и с запаздыванием деактивации при обратном ходе. Очевидно, аналогичное объяснение следует дать сложному ходу потенциостатических поляризационных кривых, наблюдавшемуся в работах [10-16], а также самопроизвольному сдвигу потенциала (в катодную сторону) на анодных кривых заряжения [17, 18].

В области активного растворения на никеле могут протекать реакции [2,3]:



Чтобы выяснить, за счёт какой именно реакции идёт «автокаталитический» ток, был проделан следующий опыт. Фиксировался ток после потенциостатического переключения потенциала из области «автокатализа» в область, где протекание реакций (3) и (4) в анодном направлении невозможно, например с $0,26$ на $0,04$ в (рис. 4).

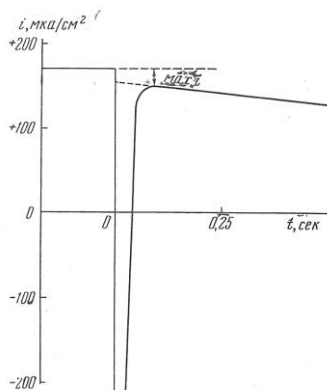


Рис. 4. Изменение тока во времени на никеле в растворе $0,2 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,8 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 1,6$ при потенциостатическом переключении потенциала с $0,26$ на $0,04 \text{ в}$

Из рисунка видно, что после непродолжительного всплеска катодного тока устанавливается анодный ток, который постепенно уменьшается. Ясно, что это тот самый «автокаталитический» ток, который наблюдался до переключения потенциала. После переключения потенциала он составляет не менее 90% от исходного тока. Этот опыт показывает, что автокаталитический ток почти весь обеспечивается реакцией, протекающей по уравнению (2), но не по уравнениям (3) и (4).

Протекание процессов (3) и (4) в области потенциалов, где наблюдается каталитический ток, может привести к образованию твёрдого раствора Ni_2O_3 в NiO . Образование такого твёрдого раствора означает увеличение концентрации ионов Ni^{3+} (то есть 3-d дырок) в окисле. Если правилен вывод о том, что скорость окисления никеля определяется концентрацией 3-d дырок в зоне реакции, — ясно, что увеличение последней при образовании твёрдого раствора Ni_2O_3 в NiO — причина ускорения окисления.

Поступила 9 января 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ловачёв, А. И. Оше, Б. Н. Кабанов, Электрохимия, 5, 957 (1969).
2. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Электрохимия, 5, 1386 (1969).
3. В. А. Ловачёв, А. И. Оше, Б. Н. Кабанов, Электрохимия, 5, 1206 (1969).
4. J. O'M. Boekris, A. K. N. Reddy, V. Rao, J. Electrochem. Soc, 113, 1133 (1966).
5. А. И. Оше, Новые методы исследования коррозии металлов, Тезисы конф., «Наука», М., 1968.
6. А. И. Оше, Электрохимия, 4, 1214 (1968).
7. А. И. Оше, Химические источники тока (Материалы конференции), Киев, 1967, стр. 68.
8. А. И. Оше, Е. К. Оше, Сб. Анодное окисление металлов, Казань, 1968, стр. 366.
9. В. М. Новаковский, Г. Н. Трусов, Е. П. Гочалиева, М. Ф. Фадеева, Всесоюзная конференция электрохимии, Тезисы докладов «Мецниереба», Тбилиси, 1969, стр. 490.
10. N. Sato, G. Okamoto, J. Electrochem. Soc, 111, 897 (1964).
11. G. Green, I. International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 1962.
12. Г. И. Трусов, Е. П. Гочалиева, В. М. Новаковский, Электрохимия, 4, 360 (1968).
13. Н. Я. Бунэ, Защита металлов, 1, 169 (1965).
14. K. Arnold, K.J. Veller, Z. El.chem., 64, 407 (1960).
15. E. Kunze, K. Schwabe, Corros. Sci., 4, 109 (1964).
16. T. S. de Gromoboy, L. L. Schreir, Electrochim. Acta, 11, 895 (1966).
17. В. И. Кравцов, Янь Пиень-чжао, Вестн. Ленингр. ун-та, серия хим., № 2. 107 (1968).
18. Чжан Чжон-бин, В. И. Кравцов, Я. В. Дурдин, Ж. физ. химии, 34, 2041 (1960).

Стр. 1419-1423.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том VII

1971

Выпуск 10

УДК 541.135.3

РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКИСЛОВ НА НИКЕЛЕ И ЕГО ПАССИВАЦИЯ

А. И. Оше, Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд

Институт физической химии Академии наук СССР

С помощью метода фотоэлектрической поляризации изучено анодное окисление никеля в растворе серной кислоты (рН 1,6). Установлено, что в области активного растворения и в пассивной области поверхностные окислы на никеле представляют собой полупроводниковые фазы переменного состава, содержащие избыточный против стехиометрии кислород. Показано, что в области пассивации никеля поверхностный окисел отвечает формуле Ni_xO_3 , где x в зависимости от потенциала принимает значение от 1,92 до 1,98. Выдвинуто предположение, что пассивация никеля обуславливается смещением стехиометрического отношения в поверхностном окисле к состоянию равновесия.

В работах [1] было показано, что анодное окисление пассивного никеля протекает с диффузионным контролем в слое окисла, образующемся на поверхности металла. При потенциале пассивации характеризующее скорость

диффузии произведение $c \cdot D^{1/2}$, где c – концентрация скорости определяющих диффундирующих частиц, D – их коэффициент диффузии, резко уменьшается. Остаётся, однако, неясной природа этих частиц и причина, вызывающая замедление диффузии. В настоящей работе одновременно с исследованием кинетики окисления производилось определение характера и степени отклонения от стехиометрии поверхностных окислов на никеле, отвечающее каждому значению анодного потенциала. Отклонение от стехиометрии определялось с помощью метода фотоэлектрической поляризации (ф.э.п.) [2, 3] непосредственно в процессе анодной поляризации электрода в растворе.

Опыты проводились на вращающемся дисковом электроде, изготовленном из никеля марки «НО» (99,99%) в 0,02 N растворе H_2SO_4 с добавкой 0,8 N K_2SO_4 (рН 1,6) при пропускании аргона, дополнительно очищаемого пропусканием над нагретой медью. Используемая K_2SO_4 была марки «х.ч.», трижды перекристаллизованная и прокалённая, H_2SO_4 – марки «о.ч.». Электрод перед опытом шлифовался тонким влажным стеклянным порошком и восстанавливался катодно при потенциале – 0,1 в течение 5 мин. Электродом для поляризации служил цилиндр из чёрной платиновой сетки, окружавший рабочий электрод (рис. 1).

Для поляризации электрода применялся осциллографический полярограф ПО-5122 со временем обработки 0,05 сек. Потенциалы измерялись катодным вольтметром с входным сопротивлением 10^{11} ом относительно сульфатно-ртутного электрода сравнения и пересчитывались на водородный электрод в том же растворе.

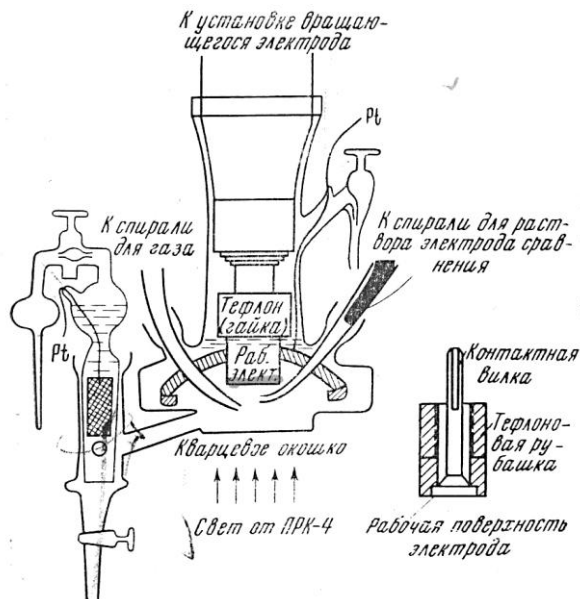


Рис. 1. Ячейка

Освещение электрода, предусмотряемое в методе фотоэлектрической поляризации, осуществлялось через кварцевое окно в ячейке прямоугольными импульсами неразложенного света ртутной лампы ПРК-4. Прямоугольная модуляция светового пучка достигалась с помощью вращающегося диска с секторным вырезом при $t_c / t_r = 4,5 \cdot 10^{-2}$, где t_c и t_r – периоды освещения и затемнения, и $t_c / RC = 4,5 \cdot 10^{-3}$, где RC – постоянная времени электрода. Для измерения переменной э.д.с. фотоэлектрической поляризации служил второй электрод из черной платины, защищенный от действия света. Фотоответ с никелевого электрода после предварительного усиления подавался на вход осциллографа С1-19, на экране которого определялись знак и амплитуда ф.э.п. в вольтах (рис. 2).

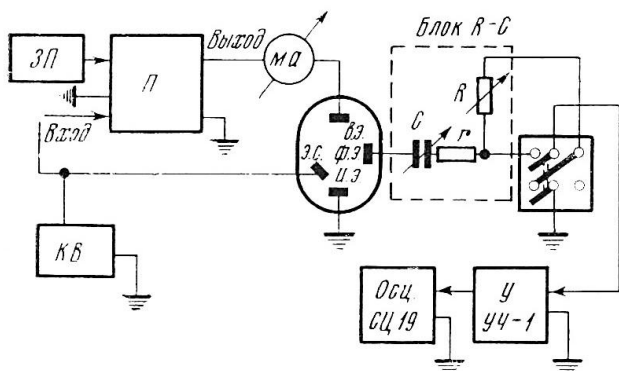


Рис. 2. Электрическая схема установки

На рис. 3 приведены кривые зависимости ф.э.п. (кривая 7) и тока анодного окисления (кривая 2) никеля от потенциала электрода. Обе кривые получены в потенциостатических условиях одновременно на одном и том же образце. Сопоставляя обе кривые, можно видеть, что участкам активного растворения и пассивации на анодной кривой отвечают положительные значения ф.э.п. и что изменение анодного тока и величины ф.э.п. с потенциалом происходит симбатно.

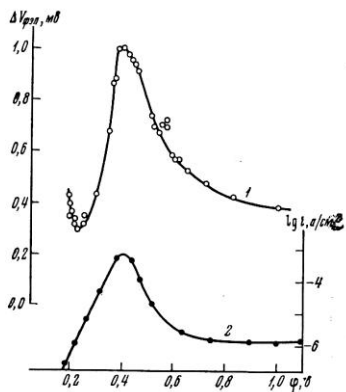


Рис. 3. Зависимость ф.э.п. (1) и тока анодного окисления никеля (2) от потенциала

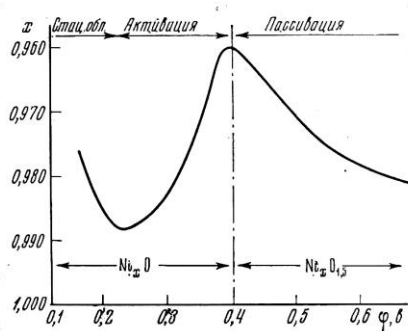


Рис. 4. Отклонение от стехиометрии поверхностных окислов на никеле в зависимости от потенциала электрода

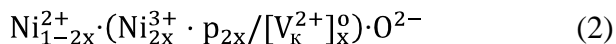
Эти результаты качественно можно объяснить исходя из теоретической модели ф.э.п., предложенной в работе [3]. Согласно этой модели, знак и амплитуда ф.э.п. связаны с характером и степенью отклонения поверхностных окислов от стехиометрии соотношением:

$$V_{\text{ф.э.п.}} = \frac{kT}{2e} \cdot \ln \frac{[V_{\text{к}}^{m+}]^0}{[V_{\text{а}}^{n-}]^0} - C, \quad (1)$$

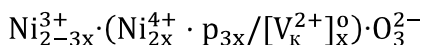
где $[V_{\text{к}}^{m+}]^0$, $[V_{\text{а}}^{n-}]^0$ – концентрации нейтральных катионных и анионных вакансий, C – постоянная величина. Согласно (1), положительное значение ф.э.п. указывает на то, что поверхностные окислы на никеле в растворе серной кислоты обладают проводимостью дырочного типа и содержат избыточный против стехиометрии кислород.

В работах [1, 4] показано, что потенциалам активного растворения никеля в кислоте отвечает область существования поверхностного окисла состава NiO , валентность никеля в котором по мере окисления изменяется от 2 до 3. Началу спада тока при пассивации (0,4 в) соответствует образование окисла, отвечающего стехиометрической формуле Ni_2O_3 . Толщина окислов, согласно эллипсометрическим измерениям, составляет $60\div 70 \text{ \AA}$ и, начиная с потенциала 0,2 в, существенно не изменяется с анодной поляризацией [5].

Учитывая положительный знак ф.э.п., а также то, что нахождение избыточных атомов кислорода в междуузлиях маловероятно по стерическим причинам, можно предполагать, что окислы на никеле обладают, разупорядочением, отвечающим общей формуле



в области активного растворения и формуле



– в пассивной области.

Здесь x – недостаток никеля, $[V_K^{2+}]^0$ и $[V_K^{3+}]^0$ – нейтральные катионные вакансии.

Из рисунка видно, что в области активного растворения никеля величина положительной ф.э.п. растёт, достигая максимума при потенциале 0,4 в. Такой ход кривой ф.э.п., согласно уравнению (1), указывает на то, что активное растворение никеля связано с увеличением отклонения окисла от стехиометрии по мере увеличения анодного потенциала в сторону избытка катионных вакансий. При этом по уравнению (2) возникает эквивалентное количество ионов Ni^{3+} , обеспечивающих встречный перенос дырок по 3 d-уровням при вакансионной миграции катионов. Можно предполагать, что при накоплении на стадии активного растворения катионных вакансий (и, следовательно, эквивалентного количества ионов Ni^{3+}) в окисле NiO последний при достижении критической концентрации вакансий достигает границы гомогенности и переходит в новую фазу с более высокой валентностью катиона (Ni_2O_3). Это происходит при потенциале 0,4 в, отвечающем потенциалу пассивации. Пассивация никеля, как это следует из кривой ф.э.п. и уравнения (1), вызывается упорядочением поверхностного окисла и его акцепторно-донорной компенсацией.

Мы не располагаем надёжными опытными данными, которые позволили бы установить, какая из двух возможных здесь стадий: миграция ионов никеля в катионной подрешётке окисла или встречный перенос зарядов по 3 d-уровням определяет скорость переноса. Сопоставление вычисленных концентраций дырок и катионных вакансий (10^9 и 10^{18} см^{-3}) позволяет предположить, что лимитирующей стадией является перенос зарядов по 3 d-уровням. Это предположение согласуется с наблюдавшимся нами и другими авторами [6] обратимым увеличением тока анодного растворения

пассивного никеля при стационарном освещении электрода, включённого в режиме фотосопротивления (Беккерель-эффект). Как известно, ультрафиолетовый и видимый свет мало эффективны в отношении образования френкелевских пар.

Мы попытались оценить отклонение от стехиометрии поверхностных окислов на никеле, используя уравнение (1) и пренебрегая постоянной C , как малой величиной. Результаты оценки приведены на рис. 4. Как можно видеть из рисунка, области пассивации никеля отвечает полупроводниковая фаза переменного состава $Ni_xO_{1,5}$, где « x » изменяется с потенциалом от 0,96 до 0,98.

Полученные нами результаты находятся в некотором соответствии с данными работы [5], в которой наблюдалось увеличение коэффициента поглощения и уменьшения коэффициента отражения поверхностного окисла в поляризованном свете при пассивации никеля в аналогичном растворе. Эти результаты авторы [5] связывают с увеличением степени беспорядка в пассивирующем окисле при пассивации. Если принять во внимание, что, согласно данным ф.э.п. в области пассивации увеличивается концентрация анионных вакансий, представляющих собой центры окраски окисла (аналоги F-центров), то увеличение коэффициента поглощения и уменьшение коэффициента отражения окисла при этом нам кажется естественным. Однако отсюда не следует вывод об увеличении отклонения пассивирующего окисла от стехиометрии, которой был сделан в [5]. Напротив, как об этом говорилось выше, увеличение концентрации анионных вакансий в дырочной окиси никеля, содержащей избыточную концентрацию катионных вакансий, сдвигает пассивирующий окисел к состоянию стехиометрического равновесия. Такой подход позволяет отказаться от последующего парадоксального, по нашему мнению, и по мнению других авторов [7], вывода авторов [5] об увеличении электропроводности

окисла как причины пассивации (уменьшение напряжённости «тянущего» поля в окисле). Действительно, как это указывалось выше, увеличение концентрации анионных вакансий (доноров) в пассивирующем дырочном окисле благодаря эффекту акцепторно-донорной компенсации окисла приводит к уменьшению концентрации дырок и, следовательно, к уменьшению электропроводности окисла при потенциалах пассивации никеля.

Следует заметить, что полученные результаты, позволив в данном случае отказаться от вывода об увеличении электропроводности окисла как причины пассивации, приводят к другому, тоже парадоксальному (с точки зрения укоренившихся взглядов) выводу о том, что пассивация никеля происходит благодаря уменьшению концентрации кислорода (или увеличению концентрации избыточного металла) в поверхностном окисле. Однако это только кажущийся парадокс. Здесь речь идёт не о кислороде вообще, а об избыточном против стехиометрии кислороде, которому отвечают эквивалентные количества катионных вакансий и 3 d-дырок, обеспечивающих перенос вещества и зарядов [8]. Кроме того, этот кажущийся парадокс относится лишь к металлам с поверхностными окислами дырочного, но не электронного [9] типа.

Приносим глубокую благодарность П. Д. Луковцеву за обсуждение работы и ценные замечания.

После сокращения поступила
17 августа 1970 г.

Поступила
28 августа 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, В. В. Егоров, Б. Н. Кабанов, Сб. Анодное окисление металлов, Казань, 1968 г., стр. 368; А. И. Опте, В. А. Ловачёв, Электрохимия, 5, 1386 (1969).
2. Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд, Электрохимия, 4, 10 (1968).
3. Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд, Защита металлов, 5, 5 (1969).
4. А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Электрохимия, 6, 1419 (1970); В. А. Ловачёв, А. И. Оше, Б. Н. Кабанов, Электрохимия, 5, 1206 (1969); А. И. Оше, В. А. Ловачёв, Б. Н. Кабанов. Электрохимия, 5, 1383 (1969).
5. J. O' M. Bockris, A. K. N. Reddi, V. Rao, J. Electrochem. Soc, 113, 1133 (1966).
6. И. В. Рабинович, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 30, 313 (1956).
7. Т. Н. Хор, Защита металлов, 3, 20 (1967).
8. А. И. Оше, Е. К. Оше, Сб. Анодное окисление металлов Казань, 1968 г., стр. 366.
9. Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд, Докл. АН СССР, 194, 614 (1970); Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд, В. Г. Дорошненко, Защита металлов, 7, 38 (1971).

Стр. 1419-1422.

<small>ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ</small>		
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ		
	Химические и физические источники тока	4 [67]
	<small>РЕФЕРАТИВНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК Выпускается 6 раз в год</small>	<small>МОСКВА 1979</small>

НИР и ОКР

УДК 621.35:621.38

**ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК
ТВЁРДОФАЗНЫХ ИНТЕГРАТОРОВ
ДИСКРЕТНОГО ДЕЙСТВИЯ ОТ ДИФфуЗИОННОЙ
СТАДИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ**

А. И. Оше, Л. В. Осинина

С целью выяснения причин, ограничивающих работоспособность твёрдофазных интеграторов дискретного действия (ТИДД) в различных условиях эксплуатации, и выявления способов расширения этих границ исследовалась зависимость токо-временного интервала работоспособности от удельных кинетических параметров электрохимической реакции, в частности от пропускной способности диффузионной стадии реакции. Некоторые сведения о связи предельно допустимых характеристик ТИДД с кинетикой электродной реакции, на которой основана его работа, имеются в литературе [1–6].

Было принято, что осадок, несущий информацию, химически стоек, однороден и не диспергируется в электролит, а омический фактор несуществен.

Любой электродный процесс содержит две основные стадии: электрохимическую – переход электрона или иона через границу электрод – электролит и диффузионную – подвод–отвод реагентов к этой границе. Этим стадиям свойственны различные кинетические закономерности, и с изменением условий они изменяются по-разному. Если какая-либо стадия, например – диффузионная, обладает пропускной способностью, во много раз меньшей, чем другие стадии, – именно она будет определять кинетику протекания всей реакции.

Количественной мерой пропускной способности диффузионной стадии реакции служит переходное время τ – время от начала электролиза, необходимое для того, чтобы при заданной плотности тока наступила концентрационная поляризация (рис. 1).

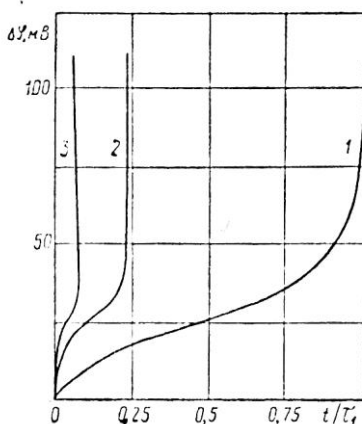


Рис. 1. Изменение потенциала во времени при различных заданных значениях плотности тока:

1 – i ; 2 – $2i$; 3 – $3i$

При этом концентрация реагента у электрода падает до нуля и потенциал электрода резко возрастает. В интеграторе по достижении потенциала «отсечки» цепь размыкается. Вблизи переходного времени кинетика реакции определяется кинетикой стадии доставки, причём – обычно одного, наиболее медленно доставляемого реагента.

В случае, когда доставка реагента осуществляется только диффузией в электролите при естественной конвекции, переходное время τ_d определяется толщиной диффузионного слоя (обеднённого или обогащённого реагентом) и зависит от тока i , концентрации C и коэффициента диффузии D этого реагента:

$$\sqrt{\tau_d} = \frac{2F}{i} \cdot C \cdot \sqrt{\pi \cdot D}. \quad (1)$$

Когда C и D заданы, как в интеграторе, произведение $i \cdot \sqrt{\tau_d}$ должно быть постоянной величиной, независимой от тока:

$$i \cdot \sqrt{\tau_d} = K_d = \frac{7F}{2} \cdot C \cdot \sqrt{\pi D}. \quad (2)$$

Независимость величины K_d от тока делает её более удобной, чем τ_d , мерой для количественной оценки пропускной способности диффузионной стадии. Уравнение (2), свидетельствующее о сильной зависимости τ_d от i , впервые получено для случая диффузии в свободном объёме электролита. Если, помимо диффузии, действуют какие-либо иные способы доставки реагента (например, миграция в электрическом или магнитном полях, принудительная конвекция), влияние этих факторов можно учесть, введя в (2) соответствующие коэффициенты и получив, таким образом, эффективные значения τ и K . Например, для принудительной конвекции с миграцией в электрическом поле:

$$K = i\sqrt{\tau} = \frac{7F}{2} \cdot C \cdot \sqrt{\pi D} \Pi \cdot M \cdot S; \quad (3)$$

$$\tau = K^2/i^2, \quad (4)$$

где коэффициент Π отражает влияние принудительной конвекции (при естественной конвекции $\Pi = 1$), а M – влияние миграции (по сравнению с её отсутствием, например в избытке постороннего электролита). Коэффициент S показывает влияние конструктивных особенностей электрохимической ячейки (формы, шероховатости и взаимного расположения электродов), а также плотности и распределения силовых линий тока в ячейке, зависящих от кроющей способности электролита. Он указывает, во сколько раз скорость доставки реагента в ячейке данной конструкции отличается от скорости доставки в ячейке с гладкими плоско-параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстояние, при котором их диффузионные слои не перекрываются, то есть при $S = 1$. Более подробно эти вопросы рассмотрены в [5, 6].

Сделанные выводы (кроме относящихся к конвекции) в полной мере применимы к случаю, когда замедленной стадией является доставка реагентов через твёрдую фазу. В интеграторах с твёрдым электролитом это может быть доставка через электролит, в интеграторах с электродами, покрытыми фазовыми окисными или солевыми слоями, – доставка через эти слои. В таких случаях уравнения диффузии выполняются [7], причём более точно, чем при замедленной доставке через жидкий электролит, так как при этом полностью исключается влияние неравномерной конвекции электролита из-за фоновых вибраций и толчков. Даже явная физическая неоднородность твёрдой фазы в ряде случаев не вносит в уравнения диффузионной кинетики существенных искажений. По-видимому, в таком случае замедленной является доставка не ионов и атомов, а электронов или дырок, для которых такая среда может считаться однородной [7]. Таким образом, выполнение на

опыте уравнения (3) при отсутствии влияния конвекции может указывать на наличие диффузионного контроля в твёрдой фазе. Применение в этом случае для K термина «константа пассивации» не оправдано.

Учитывая, что K , помимо диффузии, зависит от других способов доставки реагента и от конструкции интегратора, термин «диффузионная константа» также следует признать неудачным. Более общим термином является «константа интегратора» (или «константа ячейки»).

Наиболее важная характеристика интегратора – время его отработки при заданном токе – связана с константой интегратора следующим образом. Это время, очевидно, не должно превышать величины $\tau = K^2/i^2$, иначе из-за концентрационной поляризации произойдёт преждевременная отсечка, то есть возникнет отрицательная ошибка интегрирования, превышающая предельно допустимое значение γ . Для выполнения условия $\gamma \leq 1\%$ достаточно, чтобы максимальное время отработки интегратора t_{\max} не превышало $0,9\tau$, а с запасом $-\frac{3}{4}\tau$.

В сочетании с уравнением (4) получается

$$t \leq t_{\max} = 3/4 \cdot \tau = 3/4 \cdot K^2/i^2, \quad (5)$$

то есть точность интегрирования 1% и более может быть реализована только для времени отработки не более $3/4 \cdot \tau$.

При заданном токе из ограничения для t_{\max} вытекает ограничение и для заряда Q_{\max} . Поскольку

$$Q = i \cdot t, \quad (6)$$

с учётом (5) и (6) следует

$$Q < Q_{\max} = i \cdot 3/4 \cdot \tau = 3/4 \cdot K^2/i, \quad (7)$$

то есть рабочий заряд в интеграторе не может превышать значения, которое так же, как и i_{\max} , определяется током и величиной K .

При заданном в интеграторе заряде $Q_{\text{зад}}$, ограниченным оказывается и ток i_{\max} . Действительно, с увеличением i согласно (3) довольно быстро уменьшается τ , быстрее, чем $t=Q/i$. При токе, большем i_{\max} , время отработки интегратора превысит $3/4 \cdot \tau$ и возникнет ошибка интегрирования, превышающая γ . Аналитическое выражение для i_{\max} определяется из равенства:

$$Q_{\text{зад}} / i_{\max} = t_{\min} = 3/4 \cdot \tau = 3/4 \cdot \frac{K^2}{i^2}; \quad (8)$$

$$i_{\max} = 3/4 \cdot \frac{K^2}{Q_{\text{зад}}} = \frac{K\sqrt{3/4}}{\sqrt{t}}. \quad (9)$$

Следовательно, при заданном заряде рабочий ток в интеграторе ограничен сверху. Он не может превышать величины i_{\max} , определяемой зарядом и значением K . Если последнее известно, то по (8) и (9) можно вычислить (i_{\max} и соответствующее ему t_{\min} для любых значений $Q_{\text{зад}}$, не проводя трудоёмкого эмпирического исследования. Эти значения удобно находить графически, по точке пересечения кривых (6) и (9), представленных в логарифмической форме:

$$\lg i_{\max} = \lg Q_{\text{зад}} - \lg t_{\min}; \quad (6')$$

$$\lg i_{\max} = \lg K - 1/2 \lg t_{\min} + 1/2 \lg 3/4. \quad (9')$$

На рис. 2 уравнение (9') представлено в виде толстых линий для различных, увеличивающихся в направлении снизу вверх каждый раз на порядок значений K (*); уравнение (6') – в виде тонких линий для различных, увеличивающихся в направлении слева направо каждый раз на порядок значений $Q_{\text{зад}}$. Точки пересечения этих линий с заданными значениями $Q_{\text{зад}}$ и K отвечают значениям $\lg i_{\max}$ и $\lg t_{\min}$.

(*) Загиб толстых линий при времени около 1 ч связан с искажениями, вносимыми в уравнение нестационарной диффузии влиянием естественной конвекции.

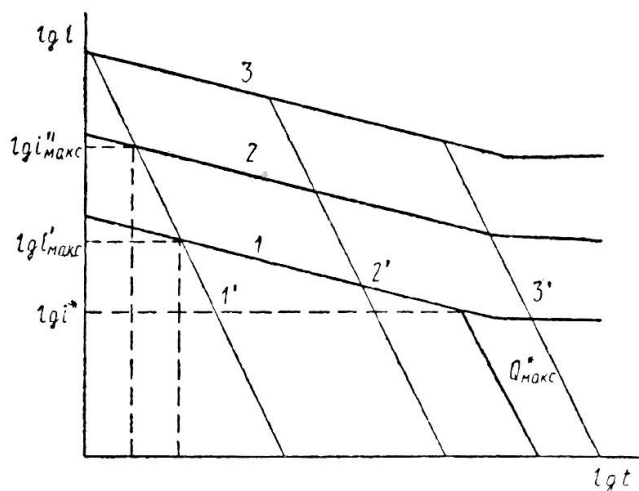


Рис. 2. Токо-временная граница работоспособности ТИДД при различных K (1,2,3) и при различных $Q_{\text{зад}}$ (1', 2', 3')

1 – K ; 2 – $10 K$; 3 – $100 K$; 1' – $Q_{\text{зад}}$; 2' – $10 Q_{\text{зад}}$; 3' – $100 Q_{\text{зад}}$

На рис. 2 видно, что $i_{\text{макс}}$ резко возрастает при увеличении K и уменьшается с увеличением $Q_{\text{зад}}$. Значения $t_{\text{мин}}$, наоборот, уменьшаются с увеличением K и повышаются с ростом $Q_{\text{зад}}$. В интеграторе с заданными значениями K и $Q_{\text{зад}}$ токо-временная область работоспособности расположена ниже кривой (9') для этих значений K и $Q_{\text{зад}}$. Значения, расположенные выше этих кривых, не могут быть реализованы без утраты точности интегрирования.

Таким образом, величина K , характеризующая удельную пропускную способность диффузионной стадии реакции, служит важной характеристикой ТИДД. Она определяет при заданном заряде максимальный ток и минимальное время отработки, а при заданном токе –

максимальный заряд, которые могут быть реализованы в интеграторе в пределах заданной ошибки интегрирования.

Полученные уравнения позволяют также предсказать изменения токо-временного диапазона работоспособности ТИДД и наметить научно обоснованный путь для расширения его в желаемом направлении, не прибегая к трудоёмкому эмпирическому исследованию. Так, из (9') можно установить, что для увеличения $i_{\text{макс}}$ в n раз необходимо увеличить K в n раз. Согласно (3) для этого следует увеличить C и D реагента, либо применить его миграцию или принудительную конвекцию, либо подобрать более выгодную конструкцию. В последнем случае следует учитывать, что кривизна поверхности электродов интегратора и их взаимное расположение влияют на коэффициент K только тогда, когда они сравнимы с толщиной диффузионного слоя. Для штыревого электрода, окружённого электродом-цилиндром и в особенности для шарового электрода, окружённого сферой, K для диффузии к внутреннему электроду может превышать K диффузии в обратном направлении в 2÷4 раза.

Величина K как удельная характеристика интегратора очень удобна для проведения сопоставительного анализа интеграторов различного типа, а величина $\frac{K}{C}$ может служить количественной характеристикой достоинств конструкции для однотипных в электрохимическом отношении интеграторов.

Величину K интегратора вычисляют по уравнению (4), в которое подставляют найденное экспериментально при данной плотности тока переходное время. Существуют несколько методов определения переходного времени [4, 8]. Измерения в интеграторе следует проводить, начиная с небольших плотностей тока. При этом ток должен быть не слишком мал, иначе концентрационная поляризация не возникнет. Необходимо также, чтобы концентрационная поляризация была связана с рабочим, а не со

вспомогательным электродом. Правильность определения К подтверждается его независимостью от плотности тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитренко В. Е., Соболев В. В. – «Приборы и системы управления», 1972, 8, 17.
2. Поченцева Т. Я., Дмитриев Ю. С., Шпак И. Е., Эйдман В. И.– «Приборы и системы упр-я», 1972, 8, 25.
3. Баранова Т. Я., Пушков Б. И., Эйдман В. И.– Труды молодых учёных Саратов. гос. унив., 1971, № 2, с. 99–105.
4. Ньюмен Дж. Эл.-хим. системы. – М., «Мир», 1977.
5. Гнусин Н. П., Поддубный Н. П., Маслий А. И. Основы теории расчёта и моделир. электрических полей в электролитах. Новосибирск, СО АН СССР, 1972.
6. Оше А. Я. Изучение кинетики анодного окисления пассивных металлов.– В сб. «Новые методы исследов. коррозии металлов». М., «Наука», 1973, с. 80.
7. Эршлер А. Б. Электросинтез и биоэлектрохимия. – М., «Наука», 1975, с. 199–251.

Стр. 8-10.

ЭЛЕКТРО



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
РЕФЕРАТИВНЫЙ
СБОРНИК

**ТЕХНИЧЕСКАЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА

Выпускается 12 раз в год. Основан в 1970 году

МОСКВА 1984. ВЫПУСК 1 (94)

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

УДК 621.35::621.38

РГ 45.39.29.02.03

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА РОЛЬ ОМИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

А. И. Оше, В. И. Минаев

В электрохимической ячейке (ЭЯ), например, в источниках тока, электрохимических генераторах или преобразователях общее падение напряжения ($E_{\text{общ}}$), устанавливающееся при протекании тока, складывается из падения напряжения на омическом сопротивлении ($E_{\text{ом}}$) и изменения напряжения, связанного с протеканием электрохимической реакции ($E_{\text{эх}}$). Эти составляющие напряжения подчиняются различным законам.

Закономерности преобладающей составляющей определяют работоспособность ЭЯ в целом.

Знание величины вклада омического напряжения в $E_{\text{общ}}$ необходимо для установления причины выхода ЭЯ из границ работоспособности при изменении условий её эксплуатации и для разработки мер, необходимых для расширения этих границ в желательном направлении.

При изменении режима работы ЭЯ, например, при изменении плотности тока, температуры или вибрации, соотношение между $E_{\text{ом}}$ и $E_{\text{эх}}$, то есть их вклад в $E_{\text{общ}}$, будет изменяться, что может привести в определённых условиях к перемене превалирующей роли одной составляющей над другой и перемене определяющих работу ЭЯ факторов. Качественно это изменение легко предвидеть, если $E_{\text{ом}}$ и $E_{\text{эх}}$ изменяются в противоположных направлениях: та из них, которая увеличивается, рано или поздно станет определяющей, даже если вначале она не была таковой. Однако количественные предсказания в этом случае, а также предсказания в случае однонаправленных изменений обеих составляющих не просты и требуют знания вида их функциональных зависимостей от условий работы ЭЯ. Такого рода задача возникает, в частности, при исследовании влияния плотности тока в ЭЯ.

При не слишком высоких напряжениях и температурах $E_{\text{ом}}$ подчиняется закону Ома: увеличивается пропорционально току и сопротивлению и не зависит от времени электролиза. Явления вблизи электрического пробоя не представляют для работы ЭЯ практического интереса.

Зависимость $E_{\text{эх}}$ от плотности тока более сложная. Для упрощения задачи рассматривается случай, когда $E_{\text{эх}}$ целиком связано только с одним электродом. При соответствующем подборе площадей электродов $E_{\text{эх}}$ будет определяться только наиболее затрудненной (скорость определяющей) стадией на этом электроде: электрохимической или диффузионной. В первом случае

мерой пропускной способности ЭЯ служит так называемый ток обмена (i_0), а в случае диффузионной стадии – переходное время (τ) [1, 2]. Эти предельные случаи реализуются в ЭЯ с заданными значения i_0 и τ при различных значениях приведённой плотности тока – отношения плотности рабочего тока к току обмена (i/i_0). При $i/i_0 \ll 1$ справедлив диффузионный контроль, при котором изменение $E_{\text{ох}}$ обратимо и не зависит от плотности тока, но зависит от времени электролиза (t) по уравнению

$$E_{\text{эх}}^{\text{обр}} = -b \lg \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right), \quad (1)$$

где $\frac{t}{\tau}$ – приведённое время.

При $i/i_0 > 1$ справедлив чисто электрохимический контроль, при котором изменение $E_{\text{ох}}$ полностью необратимо, оно зависит от времени и величины приведённого тока по уравнению

$$E_{\text{эх}}^{\text{необх}} = -2b \cdot \lg \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) + 2b \cdot \lg(i/i_0). \quad (2)$$

При смешанном электрохимическом контроле, когда $i/i_0 \gg 1$, справедлива зависимость промежуточного типа

$$E_{\text{эх}}^{\text{смеш}} = -2b \cdot \lg \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) - 2b \cdot \lg 2 + 2b \cdot \lg \times \\ \times \left\{ \left(\frac{i}{i_0} \right) + \sqrt{\left(\frac{i}{i_0} \right)^2 + 4 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)} \right\}. \quad (3)$$

В уравнениях (1–3) коэффициент b имеет свой обычный смысл: $2,303 \cdot R \cdot T / n \cdot F$. При 25°C и $n = 1$ он составляет $0,059 \cdot V$.

С увеличением плотности тока зависимость $E_{\text{эx}}$ от плотности тока увеличивается и в пределе становится полулогарифмической (формула 2). Поскольку в уравнения входит приведённый ток, эффект, аналогичный действию плотности тока, может возникать и за счёт изменения плотности тока обмена. Зависимость от времени электролиза несколько усложняет эту картину.

При заданном токе контроль во времени тоже изменяется: при достаточной длительности электролиза он становится диффузионным, даже если вначале был смешанным или чисто электрохимическим (см. формулу 3). Чтобы чётче выявить количественную зависимость $E_{\text{эx}}$ от плотности тока, исключили из рассмотрения фактор времени, приняв t/τ за константу. Для определённости

задали, например, $t/\tau = 0,75$, чему соответствует $\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) = 0,14$. Этот момент времени соответствует протеканию реакции достаточно далеко от начала ($t = 0$) и от конца ($t = \tau$) поляризации, что имеет место в большинстве ЭЯ. Зависимость $E_{\text{эx}}$ от $\lg i$, рассчитанная для этого случая при $i/i_0 \gg 1$, изображена на рис.1 в полулогарифмических координатах (линия 3). При увеличении соотношения i/i_0 линия, изображающая эту зависимость, будет перемещаться вверх, в сторону больших значений $E_{\text{эx}}$.

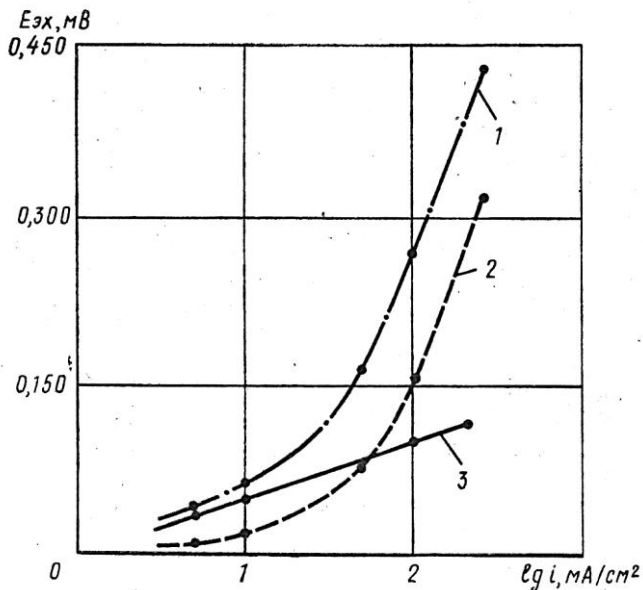


Рис. 1. Зависимость $E_{ЭХ}$ от $\lg i$ при $t = \frac{3}{4}\tau$

1 – общее напряжение в ЭЯ ($E_{общ}$); 2 – омическая составляющая напряжения ($E_{ом}$); 3 – электрохимическая составляющая напряжения ($E_{ЭХ}$)

При увеличении тока $E_{ом}$ (кривая 2) увеличивается по иному закону, чем $E_{ЭХ}$: в полулогарифмических координатах кривая растёт с ускорением, не обнаруживая стремления к пределу. Положение и ход этой кривой в соответствии с законом Ома зависят от величины сопротивления: чем больше сопротивление, тем выше она располагается и тем круче её ход.

Из сопоставления хода зависимости $E_{ом}$ и $E_{ЭХ}$ от $\lg i$ вытекает, что при достаточно больших плотностях тока $E_{ом}$ будет превалировать над $E_{ЭХ}$, даже если первоначально превалировало последнее. Величина критического тока, при котором оба вклада в $E_{общ}$ (кривая 1) равны, зависит от взаимного расположения кривых для $E_{ом}$ и $E_{ЭХ}$ в зависимости от $\lg i$. Из изложенного следует, что

критический ток должен уменьшаться, а, следовательно, роль $E_{ом}$ возрастать и сказываться при – тем более низких плотностях тока, чем выше омическое сопротивление и i_0 электродной реакции.

Увеличение роли $E_{ом}$ по сравнению с $E_{эх}$, происходящее при увеличении тока поляризации ЭЯ, подтверждают экспериментальные данные, полученные для хлор-серебряных интеграторов дискретного действия типа ИДТ-1 (рис. 2).

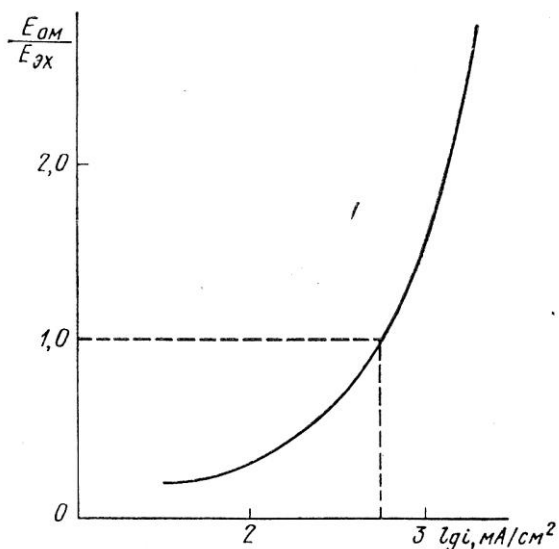


Рис. 2. Изменение соотношения $E_{ом}/E_{эх}$ в зависимости от $\lg i$

Величина омической составляющей импеданса определялась по ответному сигналу интеграторов на ступенчатое изменение тока, которое регистрировалось осциллографически. Роль $E_{ом}$ с увеличением плотности тока действительно увеличивается с ускорением и, начиная с некоторого значения тока, $E_{ом}$ начинает превалировать над $E_{эх}$.

Таким образом, с увеличением плотности тока поляризации вклад $E_{ом}$ в $E_{общ}$ на ЭЯ увеличивается быстрее, чем вклад $E_{эx}$, поэтому при достаточно больших его значениях $E_{ом}$ обязательно станет преобладающим, даже если вначале оно было много меньше, чем $E_{эx}$.

Обычно выполняющиеся на практике условия постоянства i_0 и τ (1–3) иногда могут не выполняться. Это происходит, например, при пассивации и отравлении электродов, когда i_0 резко изменяется во времени, и при увеличении тока, что приводит к изменению $i_{кр}$ и, в соответствии с (2), к дополнительному росту $E_{эx}^{необx}$. Увеличение τ из-за конвекции электролита при вибрациях, толчках или газовой выделении или увеличение частоты при измерениях на переменном токе приведёт, в соответствии с уравнением (1), к дополнительному снижению $E_{эx}^{обp}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оше А. И. Зависимость характеристик твёрдофазных интеграторов дискретного действия (ТИДД) от тока обмена электродной реакции. – Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока, 1979, вып. 5 (68), с. 4.

2. Оше А. И., Осинина Л. В. Зависимость характеристик твёрдофазных интеграторов дискретного действия от диффузионной стадии электродной реакции. – Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока, 1979, вып. 4 (67), с. 8.

Стр. 1-3.

ЭЛЕКТРОНАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
РЕФЕРАТИВНЫЙ
СБОРНИК**ТЕХНИЧЕСКАЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА

Выпускается 6 раз в год. Основан в 1970 году

МОСКВА 1984. ВЫПУСК 2 (95)

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

УДК 621.35.001

РГ 45.39.29.02.03

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РОЛЬ
ОМИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ
В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ****А. И. Оше, В. И. Минаев**

При увеличении плотности тока, протекающего через электрохимическую ячейку (ЭЯ), омическое падение напряжения в ней ($E_{ом}$) увеличивается быстрее, чем напряжение, связанное с электрохимической реакцией ($E_{эх}$). При токе, превышающем критическое значение ($i_{кр}$), вклад $E_{ом}$ в общее падение напряжения в ЭЯ ($E_{общ}$) становится преобладающим [1]. Поэтому при $i_{кр}$ изменяется и природа факторов, управляющих границами работоспособности ЭЯ.

В качестве критерия для исследования температурных границ работоспособности ЭЯ используется $i_{кр}$.

Рассмотрены свойства $i_{кр}$, его зависимость от параметров, определяющих $E_{ом}$ и $E_{эх}$, и влияние на них температуры; причины температурных ограничений при низких и высоких температурах.

Так как $E_{ом}$ преобладает при более высоких плотностях тока, чем $E_{эх}$ [1], увеличение $i_{кр}$ всегда указывает на уменьшение вклада $E_{ом}$ в $E_{общ}$ даже тогда, когда по абсолютной величине $E_{ом}$ возрастает. Наоборот, уменьшение $i_{кр}$ указывает на увеличение роли $E_{ом}$, даже если при этом по абсолютной величине оно уменьшается.

Значение $i_{кр}$ определяется по точке пересечения кривой, описываемой законом Ома, с кривыми, описываемыми электрохимической поляризацией электрода. Совместное решение закона Ома с уравнением для электрохимической необратимой поляризации (уравнение 2 в [2]) приводит к выражению

$$\lg \frac{i_{кр}}{i_0} - R_{ом} \cdot \frac{i_{кр}}{2b} = \lg \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right), \quad (1)$$

где: $b = \frac{2,308 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$;

i/τ — приведённое время;

$R_{ом}$ — омическое сопротивление.

Если использовать приведённый ток $I_{кр} = i_{кр} / i_0$ и принять для определённости $\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) = 0,75$, получается уравнение:

$$\left(\frac{2b}{i_{кр}} \right) \cdot \lg \left(\frac{I_{кр}}{0,75} \right) = R_{ом} \cdot i_0. \quad (2)$$

При определённом значении $R_{ом}$ уравнение (2) имеет одно решение, а при $R_{ом} \ll R_{ом}^{min}$ не имеет решений

вообще. Единственное решение соответствует точке, в которой первые производные совпадают. Для практики более важным представляется решение, которое соответствует большим значениям тока, поскольку именно оно ограничивает $i_{кр}$ снизу со стороны меньших значений.

Значение $i_{кр}$ сложным образом зависит от $R_{ом}$, i_0 и τ – параметров, определяющих $E_{ом}$ и $E_{эx}$. При увеличении $R_{ом}$ и i_0 $i_{кр}$ возрастает.

Зависимость $\lg \left(\frac{i_{кр}}{i_0} \right)$ от $\lg (R_{ом} \cdot i_0)$ имеет три прямолинейных участка (рис. 1)

Аналитический вид уравнения, связывающего $i_{кр}$ с $R_{ом}$ для малых значений $R_{ом} \cdot i_0$, имеет вид:

$$i_{кр} = A \cdot R_{ом}^{-1,6} \cdot i_0^{-0,6}, \quad (3)$$

для больших значений $R_{ом} \cdot i_0$

$$i_{кр} = A \cdot R_{ом}^{-1}, \quad (4)$$

так как при достаточно больших значениях $R_{ом}$ и i_0 $E_{общ}$ практически полностью определяется только $E_{ом}$, а при малых значениях на него накладывается ещё зависимость от i_0 из-за конкурирующего влияния $E_{эx}$. Константа A в уравнениях (3), (4) определяется выбором единиц измерения.

Уравнения (3) и (4) позволяют количественно оценить величину $i_{кр}$, а по нему – соотношение между $E_{ом}$ и $E_{эx}$ в различных условиях. Так, из этих уравнений видно, что влияние температуры при разных значениях $R_{ом} \cdot i_0$ должно быть различным.

Для того чтобы получить аналитическое значение зависимости $i_{кр}$ от температуры, необходимо знать зависимость параметров i_0 и $R_{ом}$ от температуры.

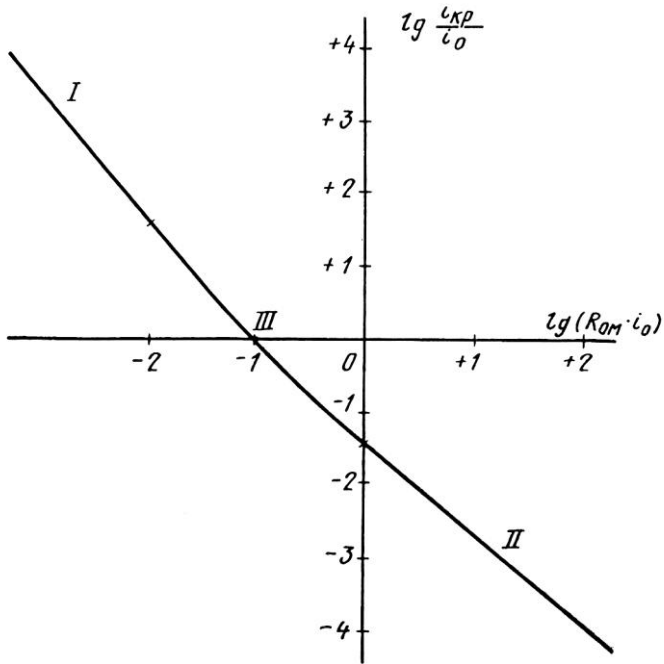


Рис. 1. Зависимость $\lg \left(\frac{i_{кр}}{i_0} \right)$ от $\lg (R_{ом} \cdot i_0)$

Поскольку температурный коэффициент i_0 существенно превышает температурный коэффициент для $R_{ом}$, вклад $E_{ом}$ в $E_{общ}$ должен увеличиваться с повышением температуры. И, наоборот, с понижением температуры должна возрастать роль $E_{эx}$ из-за более быстрого уменьшения i_0 по сравнению с влиянием увеличения $R_{ом}$.

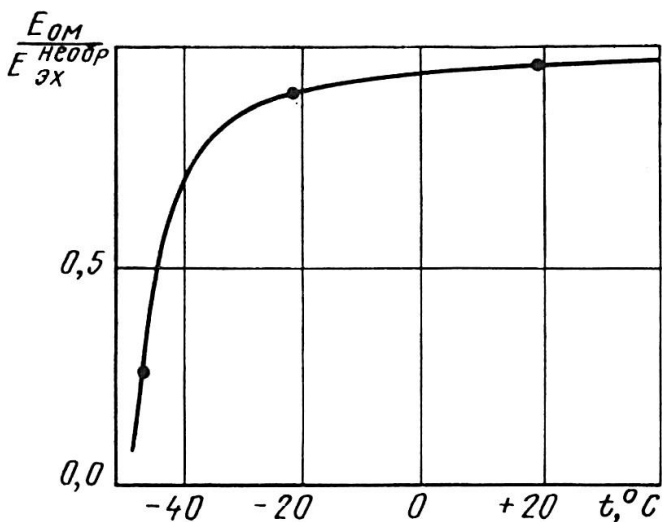


Рис. 2. Зависимость вклада омического напряжения в общее падение напряжения $\frac{E_{\text{ом}}}{\frac{E_{\text{необр}}}{E_{\text{эх}}}}$ [1] в зависимости от температуры ($0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\tau = 0,01$)

Можно показать, что, если, например, $E_{\text{эх}}$ превышает $E_{\text{ом}}$, то при малых $R_{\text{ом}} \cdot i_0$ роль электрохимического вклада в $E_{\text{общ}}$ и в формирование $i_{\text{кр}}$ будет определяющей. Поскольку практически всегда энергия активации диффузии во много раз меньше энергии активации электрохимической реакции, $i_{\text{кр}}$ будет всегда возрастать с понижением температуры, то есть роль омического сопротивления в формировании общего падения напряжения при понижении температуры будет всегда уменьшаться, даже несмотря на то, что абсолютные значения омического сопротивления при этом увеличиваются. И, наоборот, – при повышении температуры роль омического фактора в формировании общего напряжения будет увеличиваться несмотря на то, что абсолютные значения его будут уменьшаться. Это подтверждают данные, полученные экспериментально при $+20, -40, -43^\circ\text{C}$ на ЭЯ, состоящих

из хлорсеребряных электродов с различной величиной поверхности (рис. 2). С понижением температуры резко растёт электрохимический вклад в общее напряжение (на хронопотенциограмме часть напряжения, которая претерпевает развёртку во времени), хотя одновременно увеличивается и омический вклад (неразвёртывающаяся во времени часть падения напряжения). Особенно резко изменяется ход кривых при температуре - 43°C, что ведёт к выходу ЭЯ из границ работоспособности, определяемых величиной напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оше А. И., Минаев В. И. Влияние плотности тока на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. – Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока, 1984. вып. 1 (94), с. 1.

2. Оше А. И. Зависимость характеристик твёрдофазных интеграторов дискретного действия (ТИДД) от тока обмена электродной реакции, – Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока, 1979, вып. 5 (68), с. 4.

Стр. 1-2.

**Конференция
«Перспективы научно-
технического и экономического
развития», 15-19.10.1990,
МГО «КВАНТ ЭМП»
(Тезисы докладов)**

**СИСТЕМНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТОКО-
ВРЕМЕННЫХ ГРАНИЦ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ХИТ**

А.И. Оше

ВНИИТ, г. Москва

Предпринято системное исследование токо-временных границ и температурных пределов разряда первичных ХИТ с целью разработки приёмов их расширения для удовлетворения требований современной техники. Исследование основано на представлении о пропускной способности разных стадии скорости-определяющей реакции в ХИТ и изменении её природы при изменении условий разряда элемента.

Тип границы ток-время и воздействий, способных управлять ею, задаётся стадией, обладающей наименьшей пропускной способностью. Совокупность всех границ, управляющих разрядом в разных условиях, образует закрытую со всех сторон область работоспособности (см. рис.1).

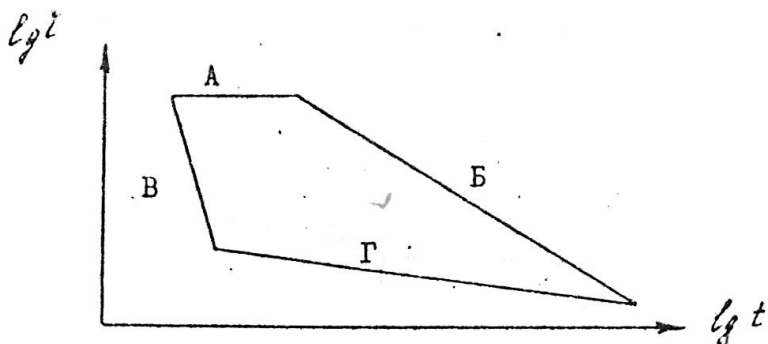


Рис. 1. Токо-временные границы ХИТ при разном контроле (см. текст)

Внутри этой области ХИТ работоспособен при любых сочетаниях тока и времени, а вне – теряет её, но у разных границ – по разным причинам. Поэтому требуются разные приёмы для их расширения [1]. Переход от одной границы к другой зависит не только от абсолютных, но главным образом от отношения параметров разных стадий электродного процесса, причём переходы эти совершаются только в определённой последовательности. Так, например, при разряде током выше критического токо-временная граница, определявшаяся при средних токах массопереносом в электролите и зависевшая поэтому от его перемешивания и от конструкции элемента, обязательно начнёт управляться только электрической стадией (А и Б, соответственно) [1-3]. Поэтому расширить эту границу в сторону большей мощности разряда можно лишь с помощью катализаторов. Критический ток определяется соотношением пропускной способности электрохимической стадии и массопереноса. Количественной их мерой служат названные нами "приведёнными" ток обмена, равный i/i_0 , где i и i_0 – ток разряда и ток обмена, и "приведённое время перехода", равное $(1 - \sqrt{t/\tau})$, где t и τ – время разряда и время перехода [1].

Разряд при наиболее коротких импульсах определяется уже не электрохимической реакцией, а зарядением двойного электрического слоя (В) и зависит только от его параметров. При длительных режимах положение границы (Г) определяется, напротив, только электродной реакцией и её соотношением с побочными реакциями. В этом случае возникает сильная зависимость от температуры из-за разного температурного коэффициента перенапряжения этих реакций. Разный температурный коэффициент у разных стадий электродной реакции обуславливает при достаточно низкой температуре превалирование электрохимического перенапряжения над перенапряжением массопереноса, хотя затрудняются при этом обе стадии. Расширить работоспособность ХИТ в сторону более низких температур смогут, поэтому, только подходящие катализаторы [1,2,5].

К нетривиальному выводу приводит также рассмотрение роли омического вклада в общее напряжение на элементе. Оказывается, что даже если в нормальных условиях разряда оно пренебрежимо мало, при достаточно больших токах и температурах оно может стать превалирующим [4,5].

Итак, системный подход позволяет предсказывать изменения характера токо-временных границ разряда ХИТ при изменении условий и находить эффективную стратегию управления ими и избегать, таким образом, бесперспективных направлений работ. Так, например, интересующее технику увеличение мощности разряда ХИТ и расширение области работоспособности в сторону более низких температур можно достичь лишь изысканием подходящего катализатора. Улучшение конструкции элемента и *массопереноса в нём* в этом случае совершенно бесполезны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оше А.И. Границы работоспособности ХИТ и приёмы управления ими. Отчёт ВНИИТ, 54 с, 1987 г.
2. Оше А.И. Зависимость характеристик ТИДД от тока обмена электродной реакции. – Электротехническая пром., сер. ХИФИТ, 1979 г., В.5, с.4-6.
3. Оше А.И., Осинина Л.В. Зависимость характеристик ТИДЛ от диффузионной стадии электродной реакции. Там же, 1979 г., в.4, с.8-10.
4. Оше А.И., Минаев В.И. Влияние плотности тока на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. Там же, 1984 г., в. 1, с.1-4.
5. Оше А.И., Минаев В.И. Влияние температуры на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. Там же, 1984 г., в. 2, с.1-3.

Стр. 115-116.

Periodic Phenomena on Membrane Electrodes

Urusov K.Kh., Oshe A.I.

(VNIIT - Moscow, USSR)

It is discovered that under certain conditions periodic phenomena appear in the system of cation exchanging membrane similar to those on the passive metals considered by Lilly and Bonchoeff. In potentiostatic conditions periodic changes of current occur. Its frequency and amplitude are a function of the electrode potential, the concentration of O_2 and Hg and the electrode and the electrolyte compounds. In galvanostatic conditions the electrode potential undergoes analogical oscillations in the range of potentials between O_2 - and H_2 -eysterns. Their frequency is a linear function of a current in the first approximation as shown in Fig.1.

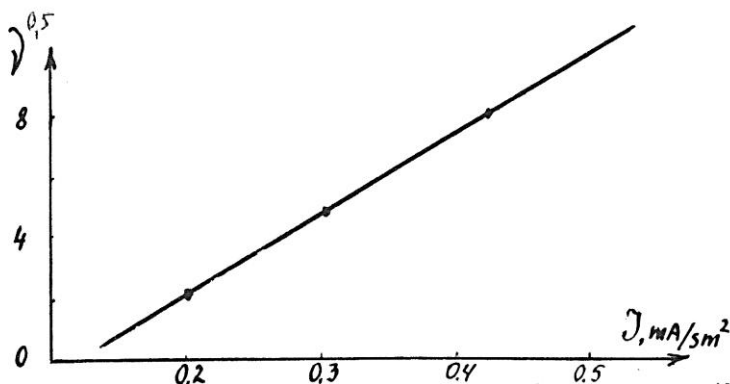


Fig.1. The dependence of the potential frequency on the current density*

The potential frequency is proportional to O_2 - or H_2 -pressure. Therefore this system may be used for the analysis of these values with rather high amplification coefficient (it may be app. 5).

The obtained data demonstrate that the ion-exchanging membrane electrode can be used as a transducer of a direct chemical (electrochemical) signal into a frequency electrochemical one with rather high amplification coefficient.

This system was studied by a potentiostatical chronoamperometric method.² It is shown in Fig.2 that at prescribed potential the current changes in inverse proportion to the square root of the electrolysis time.

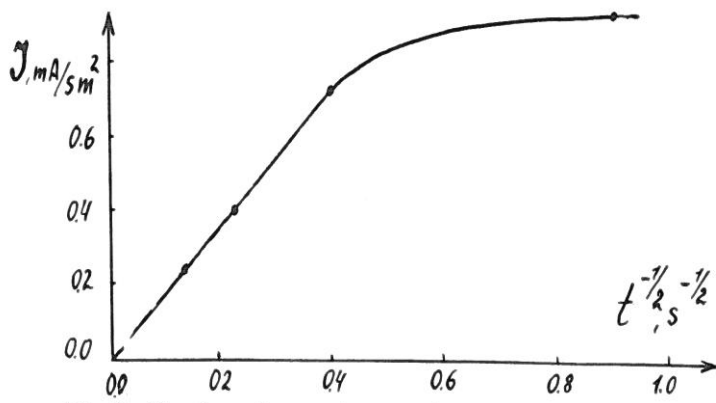


Fig.2. The dependance of current on the electrolysis time

The obtained result indicates that the electrochemical process is controlled by the stage of the diffusion (migration) of any reaction reagent. The mechanical agitation of the electrolyte near the electrode does not influence the current value. It proves that the diffusion process controlling the reaction takes place in the solid phase, i.e. in a cation exchanging film on the platinum surface.

1. Urusov K.Kh. Investigation of Electrochemical Properties of Ion-exchanging Membrane Electrolytes. Thesis for a Doctor Degree. M: NIPhChI, 1974, p.131 (inRuss.)

2. Oshe A.I. The study of passive metals by the potentiostatic chronoamperometric method. In: Sew methods in the investigation of the metallic corrosion. M: Nauka, 1971, pp.80-88; Electrokhimiya, v.6, H10, pp.1214-1217 (1968) (inRuss.)

3. САМООРГАНИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ЖИВОГО

3.1. Определение живой материи

*Живого суть стремясь познать,
Опасно целостность его разрушить,
Тогда лишь сможешь обнаружить,
Что нечего там стало познавать.
He who wishes to know and describe any thing living,
seeks first to drive the spirit out of it,
has then the parts in his hand,
only, unluckily, the spiritual bond is wanting.*
(В.Гёте. «Фауст»)

Проблема специфики живого, как известно, давно интересует как теоретическую биологию, например – теорию абиогенеза, так и прикладные её аспекты, например – медицину. Аналитическая методология мышления из-за дифференциации и слишком узкой специализации биологии привела к «размыванию» прежнего, в древности более целостного, хотя и интуитивного, представления о живом. Накопленное к настоящему времени подробное описание разных уровней организации и разных ступеней развития живых объектов не выявляет их специфики. Свойства, представлявшиеся вначале специфичными для живого, такие, например, как белковый состав, рецепция, размножение, таксис и др. созданы и используются теперь в разных технических устройствах [1]. И даже принцип устойчивого неравновесия, долго считавшийся прерогативой живого, теперь реализован и в неживых устройствах. А одно только описание живого не выявляет ни принципиальных отличий его от неживого, не позволяет определять ни степени, ни границ жизнеспособности. В этом отношении наиболее обобщённым – нам

представляется термин «энтелехия», для отображения степени жизнеспособности живого. Он, однако, несёт в себе некоторый, не приемлемый для атеизма, смысл. Желание найти ему материалистический эквивалент заставило обратить внимание на способ энергопитания живого как фактора, наиболее значимого для жизни. Методологически правильным в этом отношении нам представляется определение жизни Энгельса: *«...жизнь есть способ существования белковых тел; и этот способ состоит по существу в постоянном обновлении их химических частей путём питания и выделения»*. Здесь внимание направлено не на уникальность каких-либо отдельных качеств живого (тем более что упомянутый белковый состав нельзя признать специфичным для живого), а на его способ существования, который интегрирует все его свойства в целостную систему. С этим согласна теория природных систем Шарапова, где специфику любой системы видят не в отдельных её элементах, а в системообразующем законе, объединяющем их все в самосогласованное целое, приобретающее при этом эмерджентность. Поэтому специфику живого надо искать в его функционировании как устройства, интегрирующего воедино его взаимообусловленные фундаментальные, то есть важные, всеобщие, невырожденные, необходимые и достаточные для появления его эмерджентности свойства состава, строения и функций с обеспечивающей их энергетикой и её кибернетикой.

С помощью системной экспертизы и принципа бритвы Оккама было установлено, что фундаментальным для состава живого свойством является полупроводники разного типа с проводимостью из подвижных электрически заряженных частиц (электронов и ионов). [1-6]. Общим для конструкции и необходимым для энергообеспечения живого являются двойные полупроводниковые мембраны со связанной с ними белково-водной средой [1,5,6]. Они

снабжают живое энергией в виде переменного тока, возникающего самопроизвольно по электрохимическим реакциям из веществ окружающей среды. Именно такой тип энергопитания является самым важным для живого, так как он способен обеспечить все его известные функции [1,6]. В отсутствие энергопитания живое неизбежно погибает, переходя грань, отделяющую его от неживой материи. Поэтому изучение живого целесообразно начинать именно с его энергетики и лишь затем переходить к исследованию её связи со свойствами его разнообразных функций состава и строения.

3.2. Фундаментальные свойства живого

Характерной особенностью функционирования любых живых систем является проявление у них обусловленных метаболизмом различных электрических свойств [1-6]. О них свидетельствуют известные электрические свойства и ритмы животных, рыб, растений и др. Они проявляются, например, в ритмах ЭКГ, ЭЭГ, в разных аурах, электретных эффектах, эффектах Кирлиана и др. К ним относятся также и результаты измерений электрических потенциалов на теле живых объектов, получаемые, например, с помощью разных модификаций прибора, созданного нами специально для этих целей и названного **БИОПОТЕНЦИАЛОМЕТР** [7]. При умирании все эти электрические свойства исчезают, что указывает на принципиальную важность для жизни живого его электрохимического метаболизма.

В последнее время уже не вызывает сомнения то, что как сам метаболизм, обеспечивающий энергопитание живого, так и все другие характеристики функций живого обусловлены свойствами и особенностями электрохимических процессов, протекающих в них.

Электрохимическая природа метаболизма предполагалась ещё в блестящих опытах 18 века Луиджи Гальвани и многих других исследователей. Однако

объяснить полученные ими факты законами классической электрохимии не удавалось. Не удавалось объяснить электрические и физиологические ритмы метаболизма, ни механизм действия на него нервных импульсов, ни влияния ЭМ-полей, химических веществ и т.д. П.Митчелл обнаружил, что метаболические химические реакции в клетках печени (цикл Кребса, например) зависят от потенциала протонов на наружной стороне их мембраны [8]. Однако объяснить отсутствие стехиометрического соответствия метаболитов и протонов, требующееся законами классической электрохимии не удавалось [9], так же как и влияние на метаболизм нервных импульсов. С другой стороны, для объяснения действия чувствительных (нервных и др.) клеток была предложена электрохимическая теория возбудимых сред с действием «ионных помп», перекачивающих через мембрану клетки метаболиты [10]. Однако их механизм энергопитания тоже не был ясен. В последнее время стало очевидным, что вообще все метаболические и физиологические свойства живых объектов не подчиняются простым законам причинно-следственной связи [11], как это требуется по законам классической электрохимии. Так, например, в медицине известно, что увеличение давления кислорода свыше 2,5 атмосфер не спасает от кислородной недостаточности, а, наоборот, вызывает гибель от неё. А спасает от неё увеличение концентрации не кислорода, а протонов и оксида углерода, то есть подкисление. Известно также, что от приступа кислой диабетической комы избавляет пациента не подщелачивание его крови, которое лишь усугубляет кому, а лечит увеличение поглощения кислорода.

Итак, можно сделать вывод, что метаболизм (биоэнергетика) и процессы управления им (биокибернетика) входят в компетенцию электрохимии. Однако с позиции классической электрохимии эти явления и явления, наблюдающиеся на стыке этих дисциплин,

удовлетворительного объяснения не получают. Преодолеть эту трудность и понять механизм метаболизма удалось лишь тогда, когда к ним применили законы электрохимии полупроводников и законы самоорганизации электродных реакций [1–6]. 132Прежде чем выявить системообразующее отношение для живого и построить на его основе его определение, используя представления о природных системах Шарапова, требуется вначале выявить, с помощью системной экспертизы и принципа бритвы Оккама фундаментальные характеристики энергетики живого. Мы нашли, по крайней мере, семь таких характеристик.

1. Электрохимический метаболизм как самопроизвольный обмен со средой, поставляющий живому энергию и удаляющий его отходы.

2. Самопроизвольные однонаправленные в пространстве и времени ритмы метаболизма с обеспечиваемыми ими ритмами гомеостаза и всех других, зависящих от него процессов в живом: разных физиологических состояний, теплогенерации, таксиса и т.д.

3. Самоадаптация, – приспособляемость гомеостаза к внешним воздействиям, осуществляемая через изменение частоты ритмов.

4. Неспецифичная рецепция к любым воздействиям в виде пакета электрических импульсов с частотой, зависящей от их силы. Она помогает адаптации и поиску более комфортной для жизни ниши.

5. Энергетические преимущества живых систем перед неживыми, обеспечивающие им более успешную экспансию неживой среды.

6. Самовоспроизведение (копирование и память), обеспечивающие рост, развитие, регенерацию, размножение и экспансию среды.

7. Эволюция под воздействием среды с адаптацией к ней и закреплением полезных навыков, с помощью размножения, заботе о потомстве и естественный отбор,

увеличивающие выживание, разнообразие форм и экспансию среды. Всё это, в отличие от известных разных биологических теорий [12], удалось объединить в выведенной нами экспериментально модели метаболизма био-ЭХГ [1].

3.3. Модель метаболизма (био-ЭХГ)

Теперь известно, что метаболические процессы, генерирующие электроэнергию в живом, идут на полупроводниковых материалах. Действительно, все входящие в состав живого материалы, включая ткани, кости, жиры, жидкие среды и др. являются разного типа полупроводниками, имеющие разную ширину запрещённой зоны. От узкозонных, хорошо проводящих ток полупроводников типа полуметаллов, до широкозонных, включая разные изоляторы, в том числе с ионной (обычно – протонной) проводимостью. К первым относятся нервные клетки и мышцы, ко вторым – разного рода липиды и костная ткань. К полупроводникам со смешанной проводимостью относятся оболочки клеток и разные водные среды организма. Эти материалы делают возможным создание разного рода электронных преобразователей, от усилителей до био-ЭХГ.

Впервые схема био-ЭХГ была нами выведена при экспериментальном изучении метаболизма на клеточном и организменном уровнях живого с помощью измерений электрических потенциалов на теле живых объектов с помощью прибора БИОПОТЕНЦИАЛОМЕТР [7]. Он основан на использовании высокоомного вольтметра и снабжён специальными улучшающими контакт с живым насадками. Для медицины разработаны насадки для контакта с кожей, в том числе в местах ран, ожогов, акупунктурных точек, на слизистых и стенках кровеносных сосудов и др. Прибор внедрён в промышленность и премирован на 2-ой Всесоюзной Конференции «Медтехника» [13].

С помощью БИОПОТЕНЦИАЛОМЕТРА установлено, что жизнеспособность живого отображается величиной и знаком измеряемых им электрических потенциалов. Он, таким образом, диагностирует физиологическое состояние живого и его органов и показывает, что его определяет эффективность электрохимического метаболизма.

В био-ЭХГ на разных участках клеточной мембраны протекает два противоположно направленных электрохимических процесса: окисление продуктов пищеварения и восстановление окислителя, берущихся из окружающей среды [6]. Через свои продукты эти реакции объединяются в самоорганизованный контур, создающий переменный ток, обеспечивающий энергией все функции живого.

В био-ЭХГ самопроизвольно анодно окисляется переваренная пища (у животных, рыб и птиц). Её продуктом – подкислением среды – возбуждается катодное восстановление окислителя (у них же – кислорода). У растений аналогичную роль выполняют фотоны Солнца и оксид углерода воздуха. Затруднение усвоения любого из этих реагентов и вывода продуктов метаболизма вначале затрудняет работу соответствующей электрохимической границы области жизнеспособности, а затем ведёт к гибели живого по связанной с нею причине. Для понимания механизма работы био-ЭХГ надо хотя бы кратко ознакомимся с законами электрохимии полупроводников.

Ознакомимся с основами электрохимии полупроводников, необходимыми для рассмотрения механизма метаболизма [1-6]. В отличие от металлов в энергетической структуре полупроводников (к ним относятся все конденсированные вещества и среды кроме чистых металлов) имеется зона запрещённых энергетических состояний, которую должны преодолевать электроны, чтобы принять участие в электродных процессах. Электроны, переброшенные энергодающим фактором (тепло, звук, свет и т.д.) из более

электроположительной (валентной) зоны полупроводника в более электроотрицательную его зону (проводимости), ускоряют катодные реакции. Оставшиеся от них в валентной зоне электроположительные состояния («дырки») ускоряют анодные реакции. В полупроводниках концентрация свободных носителей тока (электронов) мала и тем меньше, чем шире запрещённая зона. Поэтому любые воздействия на них сильно изменяют их концентрацию и соответственно связанную с ними реакционную способность электрода. Реакции электродов на это неспецифичны и выражаются единообразно только через изменение скорости электродных реакций. В полупроводниковых электродах электроактивные примеси в полупроводнике (доноры электронов, например – протоны) увеличивают концентрацию электронов в зоне проводимости и тем самым ускоряют катодные реакции. Но из-за донорно-акцепторной компенсации дырок в валентной зоне они одновременно тормозят анодные реакции. Образованная протонами в электроде область пространственного заряда подвижна и с нею перемещается зона реакционной способности. Этот так называемый электрохимический полевой эффект, аналогичен полевым эффектам в транзисторах [14], но относится он не к электронным, а к более медленным, – ионным процессам; и потому действует медленнее, чем он. Именно такие, в основном протонные, полевые эффекты, играют главную роль в управлении метаболическими реакциями, в их самоорганизации в контур, названный био-ЭХГ [15].

Формально био-ЭХГ объединяет противоположно направленные токообразующие анодные (самопроизвольные) и управляемые ими через посредство протонных полевых эффектов катодные реакции. Протоны в анодной реакции являются её продуктом и потому тормозят её вначале по линейному закону, а затем – более резко, как ингибитор. То есть действуют по принципу нелинейной отрицательной обратной связи. Эти протоны,

поставляемые диффузией к катоду, возбуждают катодную реакцию, действуя вначале линейно как реагент, а затем более резко, как катализатор, то есть по принципу нелинейной положительной прямой связи. Ионы гидроксила, образующиеся по этой реакции, ингибируют её, но катализируют, в свою очередь, анодную реакцию, действуя на них нелинейно, – соответственно по принципам отрицательной обратной и положительной прямой связей. Перемещаясь по биомембране между анодом и катодом по градиенту своей концентрации, то есть только в одном направлении, протоны организуют, таким образом, однонаправленную во времени и пространстве попеременную работу анода и катода, то есть создают переменный электрический ток. В отличие от технических ЭХГ, где анодная и катодная реакции идут на разных, разделённых электролитом электродах, – в живом обе эти реакции протекают на общей для них биомембране клеток. Их связывают друг с другом перемещающиеся в ней протоны и ионы гидроксила. Таким образом, возникает самоорганизованный анодно-катодный контур, действуя самопроизвольно, ритмично и однонаправленно во времени и пространстве, вырабатывая таким образом переменный ток. Его ритм сохраняет гомеостаз параметров этого био-ЭХГ, его адаптацию к внешним воздействиям и другие свойственные живому уникальные свойства.

3.4. Реализация метаболизма в био-ЭХГ

Для объяснения каждой фундаментальной характеристики живого предлагались самые различные схемы. Для метаболизма – несколько разных химических схем, для гомеостаза и ритмов – ряд электротехнических схем, для нервной рецепции – ионную теорию возбудимых сред и т.д. В отличие от них модель био-ЭХГ, объясняет их все с единой позиции. Объясняет она также и разнообразные свойственные живому электромагнитные

свойства, возникающие как следствие протекания в нём переменного тока. В фосфолипидных оболочках клеток, на которых идут электрохимические реакции, фосфатная часть обеспечивает все электронные явления, а липидная часть – доставку управляющих ими протонов.

Био-ЭХГ подобен техническому ЭХГ, для создания которого предложен десяток изобретений. В отличие от них, где анодная и катодная реакции идут на разных электродах, разделённых электролитом, в био-ЭХГ обе они идут на общей для них матрице, но на разных её местах, связанных друг с другом электронным и ионным каналами проводимости. Эта конструкция, конструкция, выработанная длительной эволюцией живого являет собою «как бы вывернутый наизнанку ЭХГ», и имеет перед ним существенные энергетические преимущества. В нём все участники реакций всегда имеются в запасе, их доставка к электродам и отвод продуктов происходят попеременно и самопроизвольно диффузией, причём в «межтактное» время. Поэтому, в отличие от технических ЭХГ, ему не нужно для этого применение дополнительных, энергозатратных приспособлений, увеличивающих вес и снижающих КПД у ЭХГ.

Био-ЭХГ обладает рядом важных для живого особых свойств. Устойчивость его ритмов зависит не столько от мощности идущих в нём электрохимических реакций, сколько от действия мало энергоёмких факторов, сопрягающих эти процессы: каталитического действия и скорости перемещения протонов в биомембране. Это интегративно отображается частотой генерируемого переменного тока. Поэтому она, как пульс у пациента, служит показателем работоспособности (устойчивости и адаптируемости) био-ЭХГ к внешним воздействиям. Например, от влияния гомеопатических доз электроактивных веществ на каталитическое действие и перенос протонов в биомембране и на любые другие внешние воздействия.

Сила и частота электрических импульсов неспецифично, как это свойственно полупроводникам, выдаёт электрохимический отклик на любые воздействия, изменяющие электронную проводимость тканей живого. Таким образом осуществляются известные закономерности получения и передачи нервных импульсов от рецепторов к тканям-мишеням, которые действуют на тех же самых заложенных в био-ЭХГ принципах работы метаболических клеток. Их отличия сводятся лишь к количественным, а не качественным изменениям. А именно к повышению чувствительности к определённым жизненно важным факторам, лучшая приспособленность к сбору информации о них и передаче её на расстояние в виде частотных электрических импульсов. Для этого они имеют вытянутую форму с дендритами на конце, усиление защитной липидной электроизоляции с перехватами Ранье для подпитки энергией сигнала, передаваемого на расстояние и передача данных о его силе через частоту в пакете импульсов.

Если какое либо воздействие превысит адаптационную способность био-ЭХГ, он теряет свою устойчивость и разрушается, скачком превратившись в другой, энергетически более выгодный, самоорганизованный и устойчивый в новых условиях контур. Важно, что процессы в био-ЭХГ можно лишь ускорять или замедлять в его границах гомеостаза, но нельзя вернуть назад, не вызвав разрушения.

Множество электронно-протонных контуров клеток в принципе способно объединяться самосборкой через свои протонные слои пространственного заряда в более крупные образования. Так, например, из совокупностей клеток с преобладанием у них катодных или анодных свойств могут возникать новые контуры типа тканей. Из разных тканей по тому же принципу могут возникать органы, а из них – организмы. На всех уровнях развития живого в этом случае должны действовать собственные биоэлектрохимические

ритмы, гомеостаз, адаптируемость, развитие, регенерация, эволюция и все другие свойства живого. Самосборка из множества разнообразных контуров био-ЭХГ может создавать разные живые конструкции с иерархическими связями и фрактальными законами их работы. Всё это, очевидно, должно действовать по единой схеме – как при абиогенезе, так и в онтогенезе и при повторении его в филогенезе.

Рассмотренный материал демонстрирует широкие возможности био-ЭХГ, его способность охватить с единой позиции большой объём разнообразных биологических закономерностей. Очевидны и его преимущества в отношении создания в процессе эволюции из отдельных частей живого сложных и разнообразных организмов. Такой, электрохимический, механизм связей между частями живого представляется более предпочтительным, чем любые химические, гормональные или нервные механизмы связей, несмотря на их важность для функционирования живого. Но всё же они не являются такими же фундаментальными, как механизм, основанный на работе био-ЭХГ. Очевидно, что все они являются буферными и вспомогательными, усиливающими адаптационную способность разных границ области работоспособности био-ЭХГ. Например, буферами представляются механизмы, основанные на действии липидов или пары АТФ/АДФ, подстраховывающих работу анодной границы био-ЭХГ. Химические буферы крови и лимфы страхуют работу кислотно-щелочных границ био-ЭХГ. Действительно, ведь все эти системы сами по себе не вырабатывают важную для живого электроэнергию с её ритмами, а лишь поддерживают её в границах гомеостаза, то есть лишь увеличивают их адаптационную ёмкость, автоматически запасая энергию при её избытке в контуре био-ЭХГ и отдавая её обратно в контур, когда там возникнет её недостаток. Сами по себе все они не способны обеспечить ни электрических свойств живого, ни

их однонаправленных ритмов, ни адаптацию через ритмы. Не могут объяснить они также ни быстроедействие, ни прочности связей между отдельными частями живой материи: между молекулами в клетке, между клетками в органах и органами в организме. Фундаментальным для возникновения разного типа таких связей нам представляется механизм, действующий на основе непосредственных энергодающих связей, подобных связям в био-ЭХГ. То есть на электронно-протонном взаимодействии контуров, контактирующих через протонные слои пространственного заряда. Можно ожидать, что тип и свойства такого их взаимодействия зависит от типа их контактов и от электрических и связанных с ними магнитных свойств контуров. Очевидно, что в принципе может реализовываться как простое согласование их ритмов, так и разнообразные нелинейные эффекты взаимосвязей: управления, каскадного усиления, самоорганизации, иерархических связей и т.д.

3.5. Субклеточный уровень метаболизма

Рассмотренный выше одинаковый способ построения живого можно было бы считать системно полным, если к нему добавить ещё и самый низший, субклеточный, уровень. Включение в систему «живое» этого уровня, действующего по аналогии с клеточным, в принципе возможно. Действительно, ведь его состав тоже полупроводниковый, конструкция – двойные спирали, состоящие из пар окислительных и восстановительных групп атомов, сопряжённых электронными и протонными связями в замкнутые контуры, а всех вместе в единую, в замкнутую молекулу, способную вырабатывать переменный ток и электромагнитную энергию. Более того, вероятнее всего, что именно этот уровень живого является наиболее фундаментальным и именно его следует признать тем рубежом, с которого самопроизвольная энергетически выгодная эволюция неживой материи смогла завершиться

появлением жизни. Она могла появиться, когда эволюция неживых каталитических электрических и протонных цепочек процессов в неживом полупроводнике завершилась их замыканием друг на друга с образованием первичных самоорганизованных контуров. Этот процесс должен сразу перевести неживую электрохимическую каталитическую эволюцию в биологическую с её специфичными особенностями. В таком случае необходимо субклеточный уровень организации живого перевести из общепринятого ранга неживой инструкции, где закодированы характеристики живого, в ранг «живого устойчива» которое само в подходящих условиях реализует эту инструкцию, действуя как био-ЭХГ. Тогда на этом, наинишем, уровне живого должны уже выполняться все фундаментальные его характеристики. А именно: выработка переменного тока за счёт ресурсов среды, однонаправленные во времени и пространстве ритмы электрических и других свойств, адаптация через них и т.д.

Обратим внимание на то, что модель метаболизма био-ЭХГ согласуется с представлениями древне-восточной медицины. Она объясняет причину ритмичного однонаправленного во времени и пространстве чередования двух противоположных энергетических состояний (процессов) в живом, называемых терминами «инь» и «ян», с однонаправленными переменами во времени и в пространстве [14].

3.6. Выводы

Выявление системообразующего отношения по методологии Шарапова у живых природных систем позволило определить живое как «электрохимическое устройство полупроводникового состава с белково-водной средой, с двойной, управляющей им оболочкой и снабжающей его переменноточковой энергией, вырабатываемой за счёт утилизации ресурсов среды». Коротко: «био-ЭХГ». Его энергопитание основано на двух

противоположно направленных (анодных и катодных) реакциях, которые через посредство протонов самоорганизованы в замкнутый контур, действующий ритмично и однонаправленно во времени и в пространстве. Область работоспособности этого контура (область жизнеспособности живого) ограничивается анодными и катодными, кислотно-щелочными и термическими границами. Мощность контура зависит не столько от мощности энергетических процессов, сколько от силы малоэнергетического сопрягающего их фактора. Эта модель позволяет с единой позиции объяснить все известные фундаментальные свойства и законы работы живой материи разных уровней её организации и на разных ступенях развития, включая абиогенез, онтогенез, и филогенез.

Цитированная литература

1. Оше А.И., Капустина Н.И. Электрохимическая самоорганизация как системная основа живого. // Научный журнал «Гипотеза». Томов. 1992. №1. С.34-48; (см. Приложение №2) // ЖРФМ. 2004. №1-12. С.2-18.

2. Оше А.И., Урусов К.Х. Электрохимическая модель метаболизма. // ЭМ поля в биосфере. М.: Наука. 1984. Т.2. С.133–144.

3. Оше А.И. Полупроводниковый механизм саморегуляции метаболизма. // 2 Всес. конф. Необратимые процессы и их применения. 1984. Т.2. С.323-327.

4. Оше А.И. Электрохимическая модель процессов в живых системах. // Современные проблемы изучения и сохранения биосферы. 1992. Санкт-Петербург: Гидрометиздат. Т.2 С.217-227.

5. Зайденман И.А., Оше А.И., Урусов К.Х. Биомембранный генератор. // Биофизика. 1991. Т.36. №3. С.455-458.

6. Оше А.И., Капустина Н.И., Оше Е.К. Самоорганизация энергетики в живых системах. //

Математические методы анализа цикличности. 2008. ГЕОС. Т.14. С.185-191.

7. Урусов К.Х., Мишина М.И., Лотменцева Т.Н., Оше А.И. БИОПОТЕНЦИАЛОМЕТР БПМ-01 и БПМ-02. // 6 Всес. Конф. по электрохимии. 1982. Т.3. С.324.

8. Mitchell P. Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transport. // Nature. 1961. v.191. p.1-44.

9. Kell D.B. On the functional proton current pathway of electron transport phosphorylation.//Biochem. a. BiophysicaActa.1978.v.505p1-44.

10. Маркин В.С., Пастушенко В.Ф., Чизмаджев Ю.А. – Теория возбудимых сред. М.: Наука. 1981. 276 с.

11. Симеонова Н.К. – Гомеопатия – астрохимия. 1993. Сев. Кавказ. 201с.

12. Урусов К.Х., Оше А.И., Мишина М.И., Прибор для сканирования потенциалов кровеносных сосудов, в ранах и полости рта. // Тр. Конф. «Медицинская метрология». М.:Менделеево. 1986.С.10-12.

13. Урусов К.Х., Оше А.И., Лотменцева Т.Н., Мишина М. Применение биопотенциалометрии в медицине. // Тр. X Конф. «Молекулярная электроника». 1986. Краснодар. Т.1. С.52-54.

14. Оше А.И. ХИТ, управляемые электрохимическими полевыми эффектами. // Перспективы научн.-технич. и экономич. развития МГО КВАНТ ЭМП. 1990. С. 111 -114. (См. Приложение № 136).

15. См. также №№:55,67,76-83,88,89,92,93,100,107, 117,122-124,159 и 162 в Списке научных трудов Оше А.И в Приложении №1.

3.7. ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

КОПИЯ

**МЕЖОТРАСЛЕВое ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ «КВАНТ ЭМП»**

КОНФЕРЕНЦИЯ «ПЕРСПЕКТИВЫ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО И ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ»

Москва, 15-19 октября 1990 г.
(Тезисы докладов)

ХИТ, УПРАВЛЯЕМЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ПОЛЕВЫМИ ЭФФЕКТАМИ

Оше А.И.

ВНИИТ, г. Москва

Реакционная способность полупроводниковых электродов зависит от разупорядочения их кристаллической структуры. У широкозонных полупроводников она определяется главным образом примесями электроактивных веществ, которые образуют в электроде слой пространственного заряда [1]. Действие этих слоёв аналогично действию двойного электрического слоя, образуемого в электролите на границе раздела электрод/электролит, только в этом случае слой образуется в твёрдой фазе электрода. Таким образом, электрохимические полевые эффекты – это эффекты, обуславливаемые пространственным зарядом в самом электроде и влияющие на его реакционную способность.

Электрохимические полевые эффекты создают возможность разработки на их основе ХИТ, реакциями в котором можно управлять с помощью этих эффектов, если тем или иным способом оказывать на них влияние. Широкие возможности открываются для управления через введение в электрод электроактивных примесей. Впервые такого рода эффекты наблюдал, по-видимому, П.Д. Луковцев с сотрудниками [2], обнаруживший, что реакционная способность оксидно-никелевого электрода зависит от протонов, подаваемых на него через металлический никель. Эффекты усиления наблюдались также в ИСЭ с полевыми эффектами; только там они обуславливались не примесями электроактивных веществ, а действием электрического тока [3]. Надо заметить, что электрохимические полевые эффекты аналогичны и столь же разнообразны, как электронные полевые эффекты, используемые в транзисторной технике. Только относятся они не к электронным, а к электрохимическим процессам.

Электрохимические полевые эффекты могут обуславливаться примесями электроактивных веществ, подаваемых в зону реакции извне, например – через материал электрода или по его поверхности с одного участка электрода на другой. Возможно также, что примесь, действующая на реакцию, образуется непосредственно в ходе самой реакции, влияя на неё по принципу обратной связи: отрицательной – если она тормозит породившую её реакцию, и положительной – если она её ускоряет. Примером первого типа может служить самопассивация (то есть саморегулирование) анодного растворения электродов в окислительных средах, примером второго типа – «автокатализ» анодного окисления никеля [4].

Подвижность дефектов в слое пространственного заряда, обеспечивающая изменение его конфигурации в ходе реакции, создаёт возможность возникновения самых разнообразных проявлений электрохимических полевых

эффектов [5]. Например, – эффектов взаимодействия между собой через пространственный заряд нескольких электродных реакций. Множество таких контуров может образовывать системы типа каскада, спиралей, циклов и т.д., обладающие разнообразными ритмами и функциями. Наиболее интересные возможности представляет образование самоорганизованных циклов, в которых электродные реакции, регулируемые отрицательными обратными связями, объединяются через общий пространственный заряд положительными связями в единый контур. Такая система приобретает уникальные свойства: до тех пор, пока не нарушена её самоорганизация, – она функционирует ритмично, с однонаправленными во времени и пространстве ритмами. При этом самоподдерживаются пределы изменения её электрохимических параметров. Однако самое важное её свойство – это способность адаптироваться к изменениям среды через изменение своих ритмов, но с сохранением пределов электрохимических параметров. Примером такой системы может служить работа живой клетки [6]. Возможно также, что наблюдавшиеся многими исследователями ритмичные колебания электрохимических параметров электродных реакций [7] относятся к явлениям такого же типа.

Итак, электрохимические полевые эффекты, обуславливаемые действием электроактивных примесей на реакционную способность полупроводниковых электродов, могут быть положены в основу разработки ХИТ новых типов, а именно: управляемых самоуправляющихся и самоорганизующихся в самоадаптирующиеся циклы. Кроме того, они могут послужить основой для создания преобразователей с нелинейными характеристиками.

1. Оше А.И. Тезисы докл. III обл. Конф. по электрохимии ... Тамбов: НТО 1982 г., с. 65; Тезисы докл. IV Конф. Тамбов: НТО, 1984 г., с. 18.

2. Луковцев П.Д. Дисс... докт. хим. наук, Москва: ИФХ АН СССР, 1952.

3. Buck R.P.J. Anal. Chem., 1976. V. 50, № 5, p. 17-29.

4. Оше А.И., Ловачёв В.А. Электрохимия, 1971. Т.6. С.1419.

5. Оше А.И. Электрохимия. 1968. Т.4, № 10. С. 1214-1217.

6. Оше А.И. Труды II Всес. конф. по необратимой термодинамике и её применениям. 1984г. Черновцы: АН СССР и др. орг. ТИП. С. 174.

7. Urusov K.Kh., Oshe A.I. Merfing Int. Soc. of Elektrochem. V.II, p. 421, 1986, Vilnus.

Стр. 11-112.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ В ХИТ

Оше А.И.

ВНИИТ, г. Москва

В настоящее время накоплен обширный материал по действию электроактивных примесей на реакционную способность электродов и эксплуатационные характеристики ХИТ. Известно, что некоторые примеси действуют в ничтожной, иногда – в не обнаружимой химическим анализом, концентрации [1,2]. С действием примесей связаны пассивация и «провал» начального напряжения в элементе, ограничивающие мощностные и температурные пределы его работоспособности, а также – взрывоопасность у мощных, например – литиевых, ХИТ и другие нерешаемые классической электрохимией металлов проблемы. Все они – входят в компетенцию электрохимии полупроводников, так как большинство активных

электродных материалов ХИТ, включая и металлические, покрытые плёнками различных соединений электроды, обладают полупроводниковыми свойствами.

Электрохимия полупроводников – наука с более широкими и разнообразными возможностями, чем классическая электрохимия, являющаяся её частным случаем. Её теория, в особенности – для узкозонных, применяемых в транзисторной технике полупроводников, развита достаточно хорошо [3,4]. Известно, что в полупроводниковом электроде, в отличие от металлического, имеется зона запрещённых для электронов энергий, которую они должны преодолевать для того, чтобы принять участие в электродных реакциях. В нём поэтому имеется по крайней мере два энергетически различных типа носителей тока с обусловленной ими разной реакционной способностью. Это электроны из зоны проводимости и дырки из валентной зоны. Их концентрация намного порядков величины меньше, чем в металлах; и поэтому зависит их реакционная способность от всех, способных изменять их факторов, например – от примесей электроактивных веществ. Все эти различия, естественно, выражены тем сильнее, чем шире запрещённая зона.

У широкозонных полупроводников (к ним принадлежат оксиды и соли многих металлов) концентрация собственных носителей тока настолько мала, что все их свойства определяются только примесями, причём – в очень малой концентрации [5]. Примеси-доноры, образующие уровни вблизи дна зоны проводимости, инжектируют в неё электроны и ускоряют тем самым катодные реакции, протекающие с их участием [1]. Анодные реакции, протекающие с участием дырок, при этом тормозятся из-за донорно-акцепторной компенсации. Примеси-акцепторы действуют противоположным образом [6,8]. Эффективность действия примеси зависит от её природы (глубины залегания в запрещённой зоне) и

концентрации, а также от того, на какую стадию электродного процесса она действует: на электрохимическую стадию или на массоперенос в твёрдой фазе электрода. Поэтому для того, чтобы управлять реакционной способностью электродов с помощью примесей, надо, прежде всего, определить скорость, определяющую стадию электродного процесса.

Для этой цели пригодны любые методы исследования кинетики электродных процессов. Например, импедансный метод, метод потенциостатической хроноамперометрии, осциллополярография и т.д. [7]. Определение типа и концентрации носителей тока в электроде нуждается в применении структурно-чувствительных методов. Таким методом является метод фотоэлектрической поляризации, который даёт сведения о состоянии электрода непосредственно под током [8]. Совместное применение этих методов позволило, например, установить, что анодное растворение цинка, серебра, железа и никеля контролируется в щелочном растворе массопереносом дырок (через плёнки их оксидов) и зависит поэтому от их концентрации. Однако пассивация этих реакций обуславливается резким снижением тока обмена электрохимической стадии электродной реакции [1,6,7,8]. Эти методы позволили обнаружить явление самопроизвольной активации электродных реакций их собственным продуктом. Этим объяснены явления «провала» начального направления [6] и «неограниченного саморазгона» реакций, приводящего к взрыву элемента [9].

Итак, электрохимия полупроводников позволяет понять механизм влияния примесей электроактивных веществ на реакционную способность электродов в ХИТ и показывает возможность управления ею с помощью целесообразно подобранных примесей. Становится очевидной также важность контроля примесного состава материалов, используемых в производстве ХИТ и необходимость разрушающих его методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оше А.И. Тезисы докл. III научно-технич. конф., Тамбов: НТО, 1984, с. 65.
2. Касьян Т.Б., Оше А.И., Архангельская З.П. Журн. прикл. хим., 1972. Т. 45, с. 207.
3. Uosaki K., Kita U. In Modern Aspekts of Elektrochem., 1986, V. 18, p. 1-60.
4. Vigh A.K., Journal of the Power Son..., 1988, V 24, p.243-249.
5. Лидоренко Н.С., Оше А.И. Докл. АН СССР. Т. 250. 1980. С.658-661.
6. Оше А.И., Ловачёв В.А. Электрохимия. Т. 7, с. 1419; Т. 6, с. 1419; Т. 5, с. 1386.
7. Оше А.И. Сб. «Новые методы исследования ...». М.: Наука, 1973, с. 80-88.
8. Oshe E.K. In Sow. Scientifics, Section B, Chem., 1987, v. 8, p. 219-260.
9. Оше А.И. Взрывоопасность ЛТХЭ и приёмы управления ими. Отчёт. 1988.

Стр. 119-120.

БИОФИЗИКА

Том 36,

1991

вып. 3

УДК 577.37

Б И О Ф И З И К А К Л Е Т К И
© 1991 г.

ЗАЙДЕНМАН И. А., ОШЕ А. И., УРУСОВ К. Х.

БИОМЕМБРАННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ – ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, «ВЫВЕРНУТЫЕ НАИЗНАНКУ»

На основе представлений о системах сопряжённых ионно-водородных связей (ССИВС), введённых в биохимию А. А. Карасёвым, предложена системная модель биомембранных преобразователей энергии (ВМТЭ), допускающих точное биективное отображение структуры и функций топливных элементов (ТЭ) на ВМТЭ. Показано, что при отображении ТЭ на ВМТЭ происходит как бы выворачивание ТЭ наизнанку, так что электроды ТЭ отображаются в активные центры ферментов ВМТЭ, внутренний гидрофильный электролит ТЭ – в наружный водный электролит, внешняя электроизоляция ТЭ – во внутреннюю изоляцию, а токоотводы и провода, идущие от ТЭ к полезной нагрузке – в ССИВС. Рассмотрен также вопрос о локализации процессов образования воды и её влиянии на работу ВМТЭ при вариациях носителей заряда в проводящих фазах ВМТЭ.

В наиболее разработанных вариантах биомембранной энергетики, изложенных, например, в работах Митчелла [1] и Скулачёва [2, 3], часть «энерговооружения» биомембран (БМ) при тканевом дыхании отождествляется с генерированием разности электрохимических потенциалов протонов между разными участками БМ в результате протекания на них процессов окисления топлива (в общем случае – RH_2) и восстановления окислителя (в общем виде – O_2). Параллельно действуют еще два процесса: АТФ/АДФ (где АТФ играет роль «разменной монеты» биоэнергетики [4, 5]) и ионные, например Na^+/K^+ –«насосы» [2, 3]. Техническим эквивалентом этой схемы могла бы служить серия топливных элементов (ТЭ), соединённых параллельно между собой и с системами АТФ/АДФ и Na^+/K^+ , которые взаимодополняют друг друга и действуют, таким образом, как буферные системы.^(*)

^(*) Можно усмотреть аналогию с батареями аккумуляторов, работающих в так называемом буферном режиме, то есть подключёнными к общей нагрузке параллельно с возобновляемыми другими источниками энергии, например с фотоэлементами и/или батареями электрохимических элементов.

Единственным приемлемым способом экспликации структуры и функций (а может быть, и происхождения?) биомембранного топливного элемента (БМТЭ) должна быть только полная биекция (взаимнооднозначное отображение) в БМТЭ всех обязательных компонент ТЭ, их связей как между собой, так и с окружающей их средой. Без этого БМТЭ работать не сможет. В известных попытках изображения пространственной структуры БМТЭ исследователи используют, однако, только представления об электродах в БМТЭ. Их роль выполняют активные центры соответствующих ферментов, например дегидрогеназ на анодах БМТЭ и цитохромоксидаз – на катодах БМТЭ. Вакантными ^(**) остаются: внутренний

рабочий электролит и токоотводы, соединяющие электроды ТЭ с сопротивлением нагрузки, изоляция, а также устройство, осуществляющее подачу реагентов и отвод продуктов электродных реакций.

(**) См. у В. П. Скулачёва: «...мы всё ещё далеки от создания точного чертежа этих загадочных преобразователей энергии» [2, 3].

В настоящей работе делается попытка восполнить некоторые недостающие, но совершенно необходимые для функционирования БМТЭ, компоненты ТЭ. В частности, предлагается конструирование электролита и токоотводов к потребителю генерируемой в БМТЭ энергии. Для этого мы использовали новые возможности, которые содержатся, например, в модели, предложенной В. А. Карасёвым [6, 7]. Эта модель полагает, что в БМ содержатся два электропроводящих слоя, окружённых и разделённых «изоляцией». Они расположены параллельно поверхности БМ и представляют собой проводящие «сети» из системы сопряжённых ионно-водородных связей (ССИВС по терминологии [6, 7]), которые обеспечивают передачу энергии протонного потенциала по всей «территории» БМ. Эти слои способны, таким образом, выполнять роль проводов и обеспечивают возможность оптимального и взаимообусловленного использования всех трёх упоминавшихся выше энергетических резервов. Одновременно решается вопрос и о внутреннем электролите – его носители заряда должны быть липофильны и отличны от протонов или их носителей, чтобы воспрепятствовать короткому замыканию БМТЭ.

При учёте ССИВС БМТЭ может быть представлен схемой, изображённой на рис. 1 и 2. На рис. 1 дана также схема обычного технического ТЭ. Легко убедиться, что биекция непрерывна, и, следовательно, схемы ТЭ и БМТЭ топологически эквивалентны («гомеоморфны»).

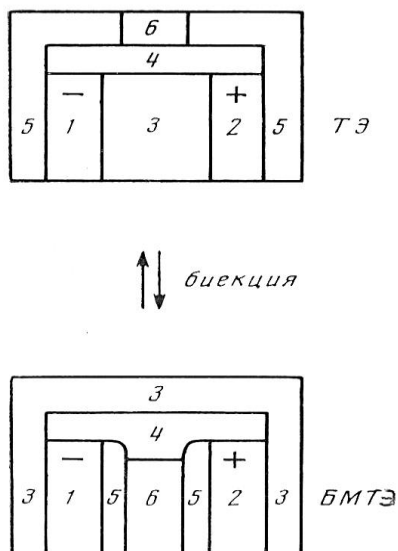


Рис. 1. Биекция ТЭ ↔ БМТЭ: 1 – анод, 2 – катод, 3 – гидрофильный электролит, 4 – электроизоляция (липидная), 5 – токоотводы, 6 – полезная нагрузка.

Из рис. 1 видно, что в техническом ТЭ анод и катод разделены внутренним (рабочим) электролитом, расположенным внутри элемента, а токоотводы с сопротивлением (потребителем энергии) находятся снаружи его. В БМТЭ имеются те же самые компоненты, однако расположены они по-иному. Так, анод и катод располагаются на одной и той же биомембране и внутри разделяются не электролитом, а липофильным слоем с ССИВС, выполняющими роль токоотводов от БМТЭ к потребителям генерируемой энергии. Рабочий электролит в БМТЭ располагается не внутри элемента, а снаружи. Таким образом, в ТЭ и в БМТЭ токоотводы с полезной нагрузкой и внутренний электролит меняются местами.

Иными словами, БМТЭ являет собою «вывернутый наизнанку» ТЭ.

Разряд БМТЭ на нагрузку для совершения любой полезной работы (химической, электрической, механической и т. д.) достигается подключением её изнутри к двум (катодной и анодной) сетям ССИВС. Разность потенциалов между ними $\Delta E \leq \Delta G/nF$, где ΔG – свободная энергия Гиббса токообразующих реакций (окисление сукционата или НАД·Н кислородом), генерируется БМТЭ и может быть использована и для реализации нужных электрохимических реакций (например, на активных центрах дегидрогеназ и цитохромоксидаз) при реально достижимых напряжениях на ССИВС – токоотводах БМТЭ (а возможно, даже последовательно включаемых, как у электрических рыб, «батареях» ТЭ).

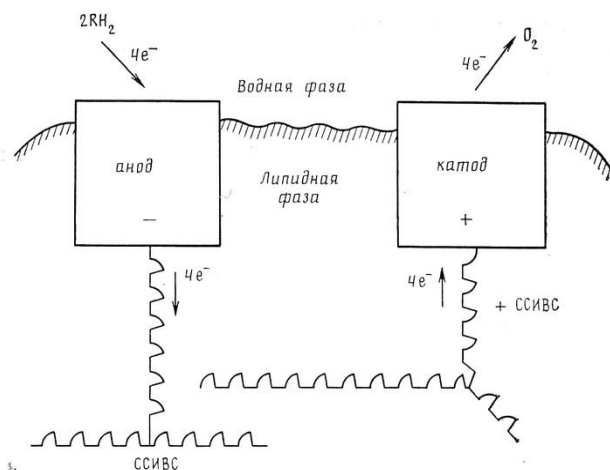
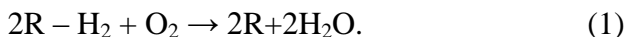


Рис. 2.

На рис. 2 приведена общая схема генерации и использования протонного потенциала на основе представлений о роли ССИВС, разумеется, не претендующая на раскрытие ионно-радикало-атомно-молекулярных механизмов и стадий суммарной реакции, «питающей БМТЭ». За последнюю, ради простоты

дальнейших рассуждений, принята четырёхэлектронная формальная реакция:



Каким бы ни был «радикал» R (хоть равным нулю, как, например, в H_2/O_2 -ТЭ), – важно, что в процессе функционирования БМТЭ обязательно образуется вода. Поэтому ещё одним важным элементом биекции является отвод продуктов (реагентов) реакции (1) – воды и R. Вода, разумеется, должна отводиться от того места, где она образуется. Локализация процессов образования воды зависит от состава и химической природы носителей зарядов во внутреннем электролите. Например, в H_2/O_2 -ТЭ со щелочным электролитом (или эквивалентной ему анионитовой ионообменной мембраной) вода образуется на аноде по суммарной электродной реакции:

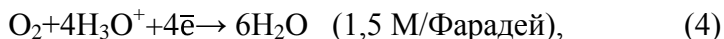


с выходом по току 1 М/Фарадей, а на катоде идёт реакция

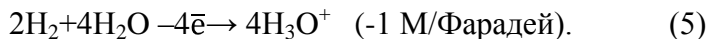


с потреблением воды – 0,5 М/Фарадей.

В ТЭ электролит, в том числе мембранный, проникаем для воды. Стало быть, общий её баланс требует удаления из ТЭ $1 - 0,5 = 0,5$ моля воды на каждый Фарадей прошедшего через ТЭ заряда. В ТЭ с кислым электролитом (соответственно – с катионитом) вода образуется на катоде по суммарной реакции:



причём в это время на аноде идёт реакция:



Так что общий баланс опять потребует удаления из ТЭ 0,5 М воды на каждый Фарадей.

При переходе от ТЭ к БМТЭ аналогом внутреннего электролита, как мы видели, служит внешняя гидрофильная среда, а среда внутри БМТЭ липофильна. Наличие и характер её проводимости решающим образом влияют на «роль» воды. Так, если имеет место чисто протонная проводимость липидного слоя (будь то H^+ , H_3O^+ или протоны в качестве «пассажиров» каких-либо переносчиков), то наряду с выравниванием концентрации протонов и, следовательно, рН, на катоде будет идти процесс образования чистой воды – как за счёт основной электродной реакции (4), так и за счёт дегидратации катионов, если они несут с собой и воду. Эта образующаяся вода будет блокировать работу катодного активного центра, «отравлять» катализатор и тем самым прекращать снабжение потребителей протонного потенциала (в том числе АТФ-азы) необходимой им электрической энергией, выключая тем самым фосфорилирование. Прикатодная среда при этом будет подщелачиваться. (***)

(***) См., например, результаты воздействия скачкообразного подщелачивания «рН-удара» в работе [8].

Если же реализуется чисто гидроксильная проводимость, то вода будет образовываться на аноде и расходоваться на гидратацию катионов H^+ . Прианодная среда при этом будет подкисляться и БМТЭ – продолжать «спокойно» работать. По имеющейся терминологии, при протонной проводимости катод будет отравляться «мёртвой водой», а при анионной проводимости анод будет снабжаться «живой водой». Так как в рассмотренных случаях высокоселективной проводимости вода образуется всякий раз только на одном из двух активных центров, вся система БМТЭ сама себя снабжает «живой водой» (слабощелочной, содержащей восстановленный субстрат RH_2). При этом, как правило, кинетика работы БМТЭ

управляется скоростью подвода кислорода, тогда как RN_2 обычно присутствует в избытке и не лимитирует процесса.

Химизм и динамику различных вариантов переноса заряда удобно рассматривать на комбинированной диаграмме Пурбе для процессов синтеза и электролиза воды, однако это выходит за рамки данного сообщения, цель которого – лишь демонстрация возможностей биекции ТЭ на БМТЭ с использованием при этом общих подходов системного анализа и идеи ССИВС [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitchel P. // *Europ., T. Biochem.* 1979. V. 59. P. 1.
2. Скулачѐв В. П. Рассказы о биоэнергетике. 2-е изд. М.: Молодая гвардия. 1985. 191 с.
3. Скулачѐв В. П. Энергетика биологических мембран. М.: Наука, 1989. 564 с.
4. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974.
5. Blumenfeld L. A. *Physics of Bioenergetic Processes.* Heidelberg; New York; Tokio: Springer-Verlag. 1983.
6. С. Карасѐв В. А. // *Журн. общ. биологии.* 1978. Т.39. С. 76.
7. Карасѐв В. А., Стефанов В. Е., Курганов Б. И. Надмолекулярные биоструктуры: организация, функционирование, происхождение / *Итоги науки и техники. Биохимия.* М.: ВИНТИ. 1989. Т. 31. 200 с.
8. Blumenfeld L. A., Davydov V. M., Tikhanov A. N. // *J. Mol. Liq.* 1989. V. 42. P. 231.

Всесоюзный научно-исследовательский,
проектно-конструкторский и технологический
институт источников тока, Москва

Поступила в редакцию 24.07.1990

BIOMEMBRANE ENERGY TRANSFORMERS AS «INVERTED» FUEL CELLS

ZAIDENMAN I.A., OSHE A.I., URUSOV K.Kh.

Technological and Designing Research Institute
of Energy Sources, Moscow

Based upon Karasiov's suggestion about the systems of conjugated ion-hydrogen-bonds («SSIIVS»). a system-model-scheme of biomembrane energy transformers (BMET) is suggested according to which a topologically precise reflection (bijection) is built between BMET and the system-model-scheme of «inverted» fuel cell. In this bijection the electron transport chains of the fuel cell are represented in BMET as SSIIVS. In terms of the scheme proposed it proves possible to discuss the influence of the real nature of charge carriers on the localization of water synthesis.

Стр. 455-458.

«ГИПОТЕЗА»

НЕЗАВИСИМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

№ 1

1992

Москва

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ КАК СИСТЕМНАЯ ОСНОВА ЖИВОГО

Оше А.И., Капустина Н.И.

*«Живого суть стремясь познать,
Опасно целостность его разрушить,
Тогда лишь сможешь обнаружить,
Что нечего там стало познавать»*
В. Гёте. «Фауст»

С помощью системно-интегративной методологии и новых возможностей современной электрохимии построена модель живого, основанная на самоорганизации происходящих в нём самопроизвольных энергодающих процессов. Модель способна объяснить многие известные и предсказать ряд пока ещё не установленных свойств живого, пригодна в качестве системной основы медицины, ветеринарии и растениеводства.

Проблема сущности и принципиальных отличий живого мира от неживого интересует как теоретическую биологию, например – теорию абиогенеза, так и прикладные её аспекты, например – медицину. Прежнее

целостное, частично интуитивное, представление о живом оказалось «размытым» процессом дифференциации и специализации науки. В монографиях по биологии поэтому вместо определения её предмета даётся лишь описание разных уровней развития и ступеней организации живого [1,2], но не выявляется специфика определяемого. Свойства, казавшиеся ранее специфичными только лишь для живого, такие, например, как белковый состав, рецепция и др. теперь созданы и в неживых устройствах. Принцип устойчивого неравновесия, представлявшийся долгое время тоже прерогативой только живого [3], относят теперь к любым, не только живым, термодинамически открытым системам [4].

В настоящей работе сделана попытка выявить специфику живого и сконструировать его принципиальную модель, руководствуясь системно-интегративной методологией, То есть методологией, обратной вышеупомянутой, используя при этом и новые возможности электрохимии. Согласно общей теории систем, специфика любой системы содержится не в составляющих её элементах (свойствах), а в системообразующем отношении, – законе, который взаимообусловленно интегрирует все эти элементы в единое целое [5,6]. Специфику живого, поэтому, следует искать не в отдельных его свойствах, а в механизме его функционирования как особого устройства, интегрирующего эти свойства и обеспечивающего их реализацию. Для этого, прежде всего, надо знать фундаментальные, то есть необходимые и достаточные, характеристики функций, состава и строения такого «живого устройства».

С этой целью данные о свойствах живого следует выразить в терминах технических характеристик состава, строения и функции устройства, а затем с помощью системной экспертизы и принципа «бритвы Оккама» выявить в них всеобщие, существенные и невырожденные

характеристики. Эту работу мы начинали с рассмотрения функций, как главной характеристики любого устройства. С ними, далее, согласовывались характеристики состава и строения, и конструировалось с применением тактики итерации искомое эмерджентное системообразующее отношение. Вначале рассматривался клеточный уровень как наиболее полно исследованный. Затем, используя как аксиому идею о принципиально однотипном устройстве всего живого, полученные выводы распространялись на все другие уровни живого.

Известные функции живого

Известные функции живого можно свести к следующим, по крайней мере, семи фундаментальным функциям:

(1) самопроизвольный обмен веществ, поставляющий живому материалы и энергию деятельности;

(2) самопроизвольные однонаправленные во времени и пространстве ритмы этих энергетических и обуславливаемых ими других процессов (таксиса, теплогенерации и др.), что создаёт гомеостаз параметров устройства;

(3) самоадаптация к изменениям среды через изменение частоты ритмов;

(4) неспецифичная рецепция разных воздействий – через пакет электрических импульсов с частотой, зависящей от силы воздействия;

(5) энергетическое преимущество живого перед любым другим устройством, что обеспечивает живому неограниченную экспансию в среде;

(6) самовоспроизведение с памятью, обеспечивающее рост, регенерацию и развитие живого и, таким образом – усиление экспансии в окружающей среде;

(7) способность к эволюции (то есть к усилению экспансии в среде обитания) через ошибки в

самокопировании и естественный отбор при конкуренции за ресурсы среды. Это обеспечивает разнообразие и совершенствование форм живого.

Перечисленные функции живого в принципе могут быть описаны на основе законов электрохимии. Можно считать установленным, что биоэнергетика и её кибернетика действительно входят в компетенцию этой науки. Так, электрохимическое описание нервного импульса как основы биокибернетики, предпринятое ещё Гальвани, теперь получило своё развитие в теории возбудимых сред [7]. В этой теории используется представление об «ионных помпах», механизм энергопитания которых пока не вполне ясен [8]. Электрохимическая природа метаболизма доказана в [9], хотя на основе классической электрохимии металлов объяснить действие на метаболизм нервного импульса не удалось [10]. Хемиосмотическая теория установила, что клеточный метаболизм (окислительное фосфорилирование) зависит от электро-химического потенциала протонов на клеточной мембране [11]. Не удавалось объяснить лишь отсутствие требуемого этой теорией стехиометрического соответствия метаболитов и протонов [12]. Итак, можно видеть, что как биоэнергетика, так и биокибернетика действительно входят в компетенцию электрохимии. При этом явления, наблюдающиеся на стыке этих дисциплин, классическая электрохимия объяснить затрудняется.

Электрохимические полевые эффекты

Указанная трудность может быть преодолена, если использовать более широкие и разнообразные возможности, которые открывает современная электрохимия полупроводников, в частности – электрохимические полевые эффекты. Напомним ниже суть этих полевых эффектов.

Полупроводниковый электрод, в отличие от металлического, имеет в своей энергетической структуре зону запрещённых энергий, которую должны преодолевать электроны, чтобы возникли свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, необходимые соответственно для катодных и анодных реакций. Концентрация этих свободных носителей тока мала и сильно зависит от энергодающих факторов, таких, как освещение, нагревание, электроактивные примеси, облучение и так далее. Поэтому от тех же факторов сильно зависит и реакционная способность электрода. Например, примеси-доноры, инжектируя в зону проводимости электроны, ускоряют тем самым катодные реакции. Одновременно они из-за донорно-акцепторной компенсации дырок замедляют анодные реакции [13]. Примеси, образующие в электроде подвижный слой, соответственным образом будут перемещать и реакционную зону в электроде. Электрохимические полевые эффекты аналогичны и могут быть столь же разнообразными, как и электронные полевые эффекты, используемые в транзисторах.

Самоорганизация метаболизма в живой клетке Биологический электрохимический генератор, био- ЭХГ

Рассмотрим схему самоорганизации метаболизма в живой клетке, осуществляемую протонными полевыми эффектами. Самоорганизация протонных полевых эффектов метаболических реакций в живой клетке иллюстрируется схемой на рис. 1б и 2. Для сравнения на рис. 1а приведена схема работы технического электрохимического генератора (ЭХГ).

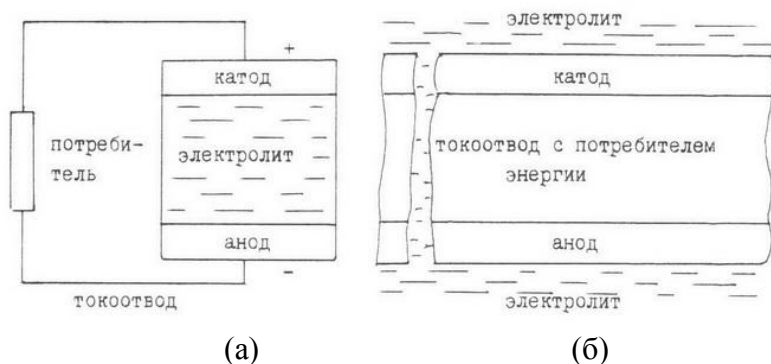


Рис. 1. Схемы технического ЭХГ (а) и био-ЭХГ (б).

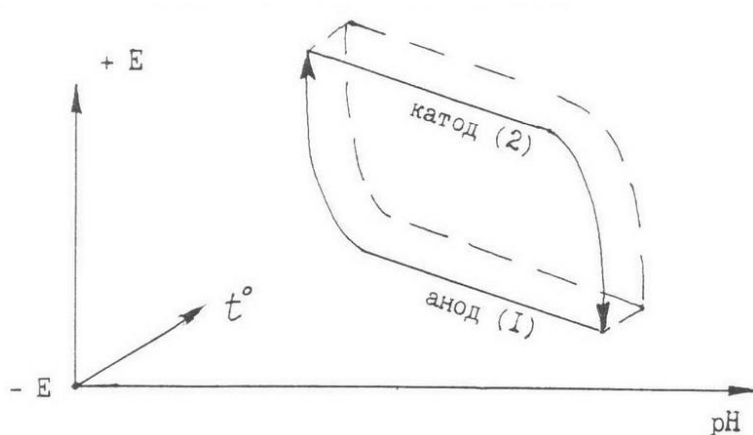
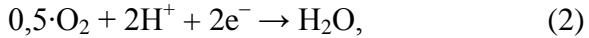


Рис. 2. Зависимость потенциала E анода (1) и катода (2) био-ЭХГ от pH биомембраны и от температуры.

Как известно, электрохимические реакции, самопроизвольно протекающие на электроде, навязывают ему свойственный им электродный потенциал. Так, окисление какого-либо топлива, ТН, например – продуктов пищеварения, по реакции:



поддерживает на электроде (аноде) свойственный этой реакции более электроотрицательный потенциал. На электроде (катоде), где идёт восстановление какого-либо окислителя, например, кислорода O_2 по реакции



поддерживается свойственный этой реакции более электроположительный, чем на аноде, потенциал. В результате между анодом и катодом самопроизвольно генерируется электродвижущая сила, которая может тратиться потребителем электроэнергии на совершение какой-либо работы. В отличие от ЭХГ, где электрохимические реакции протекают на разных, разделённых электролитом электродах (рис. 1а), в живой клетке они идут на общей для них мембране клетки, но на разных, разделённых изолирующей прокладкой её участках (рис. 1б). Таким образом, мембрана клетки вместе с пропитывающим её поры электролитом представляет собой как бы «вывернутый наизнанку» ЭХГ [16]. Такая конструкция генератора, названная нами «био-ЭХГ», не только самопроизвольно генерирует электроэнергию за счёт ресурсов среды, но и обладает существенными энергетическими преимуществами перед техническими ЭХГ. Эти преимущества обусловлены возможностью самоорганизации электродных реакций посредством подвижного протонного слоя пространственного заряда в мембране живой клетки (рис. 2). На рис. 2 дана зависимость потенциалов анодных и катодных участков био-ЭХГ от величины отрицательного логарифма концентрации протонов на этих участках (рН). Поскольку в реакции (1) протоны генерируются, а в реакции (2) – потребляются, потенциалы анода и катода при их протекании самопроизвольно смещаются в

противоположных направлениях, навстречу друг другу. Это смещение при достаточном количестве топлива и окислителя в среде вначале будет равновесным, то есть будет происходить по прямым линиям с наклоном $E/pH = -RT/P$ (при $25^{\circ}C$ равным $-0,059$ В/pH). Протоны являются донорами. Поэтому, как только в результате реакции (1) на анодном участке будет достигнута критическая их концентрация, – произойдёт пассивация анода протонами и наклон линии резко увеличится. Однако едва обогащённый протонами слой, распространяясь по мембране, достигнет катодных её участков, он вызовет их активирование, ибо для катода протоны служат катализатором. Установится равновесный потенциал реакции (2), который по мере её протекания будет смещаться, вначале по прямой, а после достаточно сильного истощения протонов – с ускорением (рис. 2). Однако, как только истощённый по протонам слой, распространяясь по мембране, достигнет анодных её участков, их пассивация прекратится и вновь установится равновесный потенциал реакции (1), который будет смещаться, как показано выше. Процесс в том же порядке будет повторяться самопроизвольно и ритмично до тех пор, пока исправно действуют протонные полевые эффекты.

Итак, протонные полевые эффекты, действуя по принципу отрицательной обратной связи, регулируют, таким образом, работу анодных и катодных участков мембраны клетки и объединяют эти участки прямыми и связями в замкнутый энергетически-кибернетический контур [17,18]. Этот контур самопроизвольно, в полном согласии с законами неравновесной термодинамики устойчивых открытых систем вырабатывает электроэнергию за счёт утилизации ресурсов среды [17]. Он действует ритмично с однонаправленными во времени и в пространстве изменениями электрического и протонного потенциалов, совершаемыми в определённых пределах и ограничиваемых таким образом линиями этого

контура. Внутри ограниченной этими линиями области электрических и протонных потенциалов био-ЭХГ работоспособен при любых сочетаниях данных параметров. Вне этой области он теряет работоспособность, причём у разных границ области по разным причинам: либо из-за слишком высоких значений рН при преобладании реакций окисления топлива или реакций восстановления окислителя, либо из-за слишком низких значений рН при тех же условиях. Иными словами, могут быть по крайней мере 4 типа нарушений нормальной работоспособности био-ЭХГ. Если говорить о живой клетке, то существует 4 типа её болезней и связанные с ними 4 типа гибели.

Электронно-протонная самоорганизация, основанная на протонных полевых эффектах, обеспечивает адаптацию био-ЭХГ к любым воздействиям единственным способом: изменением скорости перехода по линиям контура без существенного изменения пределов электрического и протонного потенциалов мембраны, то есть изменением частоты ритма метаболизма с сохранением гомеостаза. Такие однонаправленные ритмы, адаптация через ритмы и гомеостаз электрического и протонного потенциалов на мембране клетки должны обеспечивать аналогичные ритмы, адаптацию и гомеостаз всех других, зависящих от метаболизма, химических и физических процессов в живой клетке. Так, колебания рН будут влиять на химические процессы либо непосредственно, либо через активность ферментов и других катализаторов, обеспечивая таким образом цикличность и однонаправленность их работы. Это и циклы Кребса, и циклы гормональных, анаболических и катаболических процессов, цикличность работы ионных помп и так далее. Аналогичные ритмы должна испытывать и теплогенерация, которая, как известно, зависит от протонной проводимости мембраны клетки [19], а, следовательно, – от величины рН мембраны. Роль теплогенерации отображена на рис. 2 с помощью

дополнительной – температурной – оси. Это превращает область работоспособности био-ЭХГ (жизнеспособности клетки) из плоской в объёмную, ограничиваемую со всех сторон предельно допустимыми (то есть совместимыми с жизнью) параметрами электрического и протонного потенциалов и температуры. Аналогичные рассуждения могут быть применены и к физическим свойствам клетки, производным от электрического потенциала её мембраны: механическим, оптическим, акустическим, магнитным, электретыным и многим другим свойствам. Так, например, производное от электрического потенциала поверхностное натяжение мембраны клетки должно порождать в ней механическую волну (таксис). Эта волна, усиливая конвекцию жидкой среды, улучшает подвод реагентов и отвод продуктов реакции как внутри, так и снаружи клетки. Изменение электрических свойств и размеров пор в мембране будет влиять и на массоперенос через клеточную мембрану. Если среда вне клетки локально снижает её поверхностное натяжение, клеточная мембрана будет вытягиваться и таким образом перемещаться в направлении этой среды. Если же эта среда возникает внутри клетки, например, в результате её жизнедеятельности, достаточно сильное снижение поверхностного натяжения может привести к автоматическому делению (размножению) клетки на части.

Способность метаболического контура био-ЭХГ самоадаптироваться к изменениям среды и другим воздействиям путём изменения частоты ритмов электрического и протонного потенциалов с сохранением пределов их гомеостаза описывает свойства не только метаболических, но и любых других клеток. Скажем, таких высокоорганизованных, как нервные клетки, в которых любые внешние воздействия (сигналы) неспецифически преобразуются в пакет электрических импульсов определённой амплитуды с частотой, зависящей от силы сигнала. Эта неспецифичность обуславливается

неспецифичностью полупроводниковых электродов, преобразующих любые сигналы (свет, тепло, давление и т.д.) в электрический, а, следовательно, и в электрохимический ответ. Мембрана клетки, состоящая из полупроводниковых соединений, преобразует поэтому любой сигнал в частотный электрический (электрохимический) ответ, частота которого в био-ЭХГ зависит от силы воздействия, а амплитуда практически постоянна. Полученный вывод представляется естественным, ибо, как известно, нервная клетка в онто- и филогенезе возникает и развивается из простой метаболической клетки.

Возможность формирования специализации у клеток разного назначения резко увеличивается в связи с тем обстоятельством, что в живом организме протекает не одна пара, как на схеме рис. 2, а множество электрохимических метаболических реакций. Статистический анализ стандартных потенциалов этих реакций, собранных, например, в [20], показывает, что все они группируются вокруг пяти дискретных значений с постоянным «шагом» между ними, равным $(0,30 \pm 0,04)$ вольта. При $pH = 7,5$ потенциалы этих реакций равны: $-0,40, -0,10, +0,19, +0,49, +0,78$ вольт (относительно НВЭ). Стандартные потенциалы этих реакций совпадают с потенциалами других электрохимических реакций, протекающих в водном растворе [21]. При этом крайние значения этого ряда совпадают с потенциалами разложения воды. Поэтому выход за их пределы грозит живому гибелью. Статистический анализ логарифмов протолитических и других биохимических реакций показывает, что и они группируются вокруг одинаковых дискретных значений с постоянным «шагом» между ними, соответствующим изменению констант этих реакций (K), в 10^5 раз, что эквивалентно $0,30$ вольт.

С учётом сказанного, схему на рис. 2 нужно дополнить введением множества дискретных контуров с

квантованными значениями электрохимических потенциалов и рН или, в общем случае, – рК. Отсюда следует, что при воздействиях, превышающих адаптационную ёмкость контура, био-ЭХГ изменяется не плавно, а скачком к другому, более устойчивому в новых условиях контуру био-ЭХГ. Заметим, что в общем случае может быть задействована лишь часть контуров. Кроме того, возможно, некоторые контуры объединяются друг с другом в более сложные, последовательные, параллельные и смешанные цепи, где некоторые контуры могут находиться как бы «в запасе», выполняя, таким образом, буферную роль по отношению к основным контурам.

С энергетической точки зрения, все вторичные процессы, зависящие от энергопитания их метаболическими реакциями, играют в клетке роль буфера и (или) аккумулятора генерируемой клеткой электроэнергии. В таких процессах энергия автоматически запасается при её избытке и возвращается в общую энергетическую сеть при её недостатке. Тем самым улучшается надёжность, устойчивость и мгновенная мощность работы клетки. Влияние буферных процессов на работу био-ЭХГ можно отразить на схеме рис. 2 с помощью дополнительных осей, также как это сделано для температуры. Это превращает область работоспособности (жизнеспособности) клетки в многомерную, объёмную. Внутри этой области био-ЭХГ работоспособен при любом сочетании его параметров, а вне её – теряет работоспособность, причём у разных граней – по разной причине.

Самой важной, на наш взгляд, особенностью био-ЭХГ являются его существенные энергетические преимущества перед другими устройствами, в том числе – и самыми эффективными, такими, как ЭХГ. Как известно, для непрерывной работы любые ЭХГ нуждаются в принудительном подводе реагентов, отводе продуктов реакций, в поддержании гомеостаза и обеспечении

адаптации к внешним воздействиям. Для этого необходимы вспомогательные устройства и приспособления, работа которых требует дополнительных энергозатрат. Био-ЭХГ в них не нуждается, так как в нём все эти функции осуществляются самопроизвольно и автоматически. Например, двойная (во времени и в пространстве) ритмичность позволяет массопереносу осуществляться путём диффузии, не требующей энергозатрат, и конвекции, возникающей самопроизвольно. Гомеостаз и адаптация через ритмы осуществляются тоже автоматически, без дополнительных затрат энергии. Это увеличивает КПД и надёжность работы био-ЭХГ по сравнению с любыми другими устройствами.

Итак, можно заключить, что благодаря электронно-протонной самоорганизации, основанной на протонных полевых эффектах, био-ЭХГ обладает энергетическими преимуществами перед любыми другими (неживыми) устройствами. Он обеспечивает практически все перечисленные в начале статьи фундаментальные функции живого, причём не только на клеточном, но и на всех других уровнях его организации, как мы надеемся доказать ниже. Но вначале выясним возможность формирования из отдельных клеток многоклеточных образований (тканей, органов и организмов).

Механизм образования и функционирования многоклеточных объектов

Механизм образования и функционирования многоклеточных объектов продолжает интересовать исследователей. Механизмы, основанные на действии гормонов и (или) интермедиантов представляются нам лишь вспомогательными, так как они не объясняют ни прочности связей клеток друг с другом, ни фрактального роста и развития многоклеточных организмов, ни фундаментальных их функций. Вспомогательным является

вообще любой механизм, основанный на нефундаментальных, например - на производных от энергодающих, процессах. Фундаментальным нам представляется лишь механизм, основанный непосредственно на энергодающих метаболических процессах, например, на взаимодействии друг с другом энергетических контуров био-ЭХГ объединяемых клеток. Можно показать, что в зависимости от типа контакта контуров био-ЭХГ отдельных клеток и от их электрохимических и электрических параметров будет реализовываться либо простое согласование ритмов работы клеток, либо разнообразные эффекты нелинейного характера: управление, каскадное усиление, лавинный разгон и т.д. Для осуществления нелинейных эффектов необходимо, чтобы клетки контактировали друг с другом через их протонные слои пространственного заряда.

При этом в зависимости от соотношения электрических и электрохимических емкостей контактирующих клеток могут возникать либо подпитка одного контура био-ЭХГ энергией от другого контура, либо, наоборот, – управление неэнергоёмким сигналом от одного контура работой другого (силового) контура. Примером первого типа может служить энергопитание нервных клеток метаболическими. Примером второго типа является управление неэнергоёмким сигналом нервной клетки работой метаболических или мышечных клеток. Такое объяснение снимает упомянутые выше затруднения, испытываемые теорией метаболизма, и затруднения, относящиеся к энергопитанию «ионных помп».

Особо важно то, что механизм взаимодействия клеток через их контуры био-ЭХГ позволяет объяснить фрактальное развитие многоклеточных организмов из отдельных клеток, а также и фундаментальные функции живого организма. Действительно, клетки, полученные при делении и вначале полностью идентичные, должны приобретать специализацию в зависимости от их

взаиморасположения среди других клеток, когда из множества контактирующих через протонные слои клеток формируется единый контур, работающий по тому же принципу био-ЭХГ, что и контур в каждой клетке. Можно представить, как в организменном контуре био-ЭХГ клетки и группы клеток (органы) приобретают специализацию своих функций в зависимости от пространственного их взаиморасположения. В таком контуре роль, которую выполняли в клетке группы молекул (активные участки мембраны с преобладанием анодных или катодных и кислых или щелочных протолитических функций), будут выполнять уже целые органы с преобладанием тех же самых функций. Очевидно, что контур био-ЭХГ организменного уровня должен обладать всеми атрибутами, имеющимися у био-ЭХГ клетки. То есть органы должны работать самопроизвольно с однонаправленными во времени и пространстве ритмами, самоадаптироваться через ритмы к внешним воздействиям при сохранении электрического и протолитического гомеостаза. Различие возникновения разнообразных схем из различных дискретных контуров может объяснить возникновение широкого, практически бесконечного разнообразия органов и построенных из них организмов в живом мире.

Субклеточный уровень организации живого (ДНК, РНК, вирусы)

Субклеточный уровень организации живого (ДНК, РНК, вирусы) обычно рассматривается лишь как хранитель информации о свойствах того или иного организма, то есть только как инструкция о том, как его строить. На этом основании ему отказывали в статусе живого [22]. Однако тогда без привлечения гипотезы энтелехии и противоречий с законами термодинамики нельзя объяснить, как эта генная информация в подходящих условиях

самопроизвольно воплощается в соответствующий фенотип. С другой стороны, поскольку био-ЭХГ клеток развивается из субклеточного уровня, можно думать, что принципы био-ЭХГ должны содержаться и на субклеточном уровне живого и затем воспроизводиться на клеточном уровне. Такая возможность на субклеточном уровне действительно имеется. Как известно, молекулы ДНК (РНК, вирусы) представляют собой двойную замкнутую спираль, составленную из групп атомов (гены) с различными окислительно-восстановительными и протолитическими свойствами. Гены связаны друг с другом не только стационарными химическими (электронными) связями, но и способными мигрировать по молекуле водородными (протонными) связями. Это создаёт принципиальную возможность для самоорганизации контура био-ЭХГ и на субклеточном уровне через посредство протонных полевых эффектов.

Очевидно, контур био-ЭХГ на субклеточном уровне тоже должен обеспечивать все фундаментальные функции живого: самопроизвольный метаболизм, его однонаправленные ритмы, адаптацию к внешним воздействиям, гомеостаз и т.д. Тем самым открывается возможность перевода субклеточного уровня из ранга «инструкции» в ранг «живого устройства», способного осуществлять эту инструкцию и реализовывать в подходящих условиях закодированный в ней фенотип.

Био-ЭХГ как системная основа живого

Итак, не только клеточный, но и субклеточный, и организменный уровни организации живого в принципе могут быть описаны с помощью единой модели – модели био-ЭХГ, в котором самопроизвольно протекают энергодающие электрохимические процессы, самоорганизованные протонными полевыми эффектами в замкнутый энергетически-кибернетический контур,

способный обеспечить все перечисленные в начале статьи фундаментальные функции живого. Попробуем теперь уточнить, каковы должны быть фундаментальные характеристики состава (материалов) и конструкции живого устройства, способные обеспечить реализацию фундаментальных характеристик этих функций.

Состав веществ (материалы и среды), из которых состоит «живое устройство», прежде всего должен быть полупроводниковым. Кроме того, в нём должны сочетаться определённые окислительно-восстановительные и кислотно-основные (протолитические) свойства и связанные с ними электронная и протонная проводимости. При этом химические свойства данных веществ не должны выходить за пределы устойчивости воды, – главного компонента всего живого. Последнее обеспечивает этим веществам способность образовывать в водной среде разнообразные высокомолекулярные полимеры, поликонденсаты [22], а также создавать различные жидко кристаллические, слоистые, ячеистые и другие сложные структуры [23], необходимые для конструирования и функционирования био-ЭХГ. Заметим, что вместо протонных полевых эффектов – в живом, в принципе, могут действовать электрохимические полевые эффекты с участием других ионов, например – ионов калия и натрия, кальция и магния. Это не вносит принципиальных изменений в модель био-ЭХГ и обуславливает лишь количественные её различия. Вероятно, в живом, в зависимости от состава окружающей среды, могут превалировать разные полевые эффекты или параллельно осуществляться различные энергодающие процессы.

Конструкция (строение) живого на клеточном уровне состоит из двойной замкнутой фосфолипидной оболочки, выполняющей функции управления и генератора энергии, и ограничиваемого его пространства внутри клетки, выполняющего функции реакционной среды и хранителя-накопителя участников реакций. Фосфолипидная оболочка

гидрофильна снаружи, – для протекания на ней в водной среде метаболических реакций, и гидрофобна внутри, – для создания электрической изоляции и возможности переноса протонов. На субклеточном уровне аналогичную структуру создаёт замкнутая двойная спираль ДНК (РНК). Она находится внутри своей реакционной среды, выполненной в виде белкового чехла и играющего роль, аналогичную содержимому клетки. Инверсия взаиморасположения управляющей структуры и её реакционной среды, при переходе от субклеточного уровня к клеточному, представляется целесообразной вследствие возрастания роли энергетической функции у клеточной мембраны по сравнению с функцией хранения информации, более важной для субклеточного уровня. На организменном уровне роль управляющей метаболизмом оболочки выполняет состоящая из двух слоёв кожа и построенные из неё полые органы (пищеварительный, дыхательный и выделительный тракты).

С позиций системного подхода, живое, таким образом, представляет собой полную фрактально развивающуюся многоуровневую иерархическую систему. Полной она названа потому, что в ней имеется полное соответствие на всех уровнях как первичных элементов (фундаментальных характеристик функций, состава и строения), так и системообразующего отношения, отражённого в устройстве био-ЭХГ. Специфика живого включает также как главный свой признак существенные энергетические преимущества био-ЭХГ перед любыми другими устройствами. Соответствие принципов действия разных уровней организации живого друг другу хорошо согласуется с законом Геккеля (повторение в онтогенезе филогенеза) и с результатами, полученными методом тканевых культур [24]. Последний метод показывает, что в каждой клетке содержится информация обо всём организме, хотя часть её может быть заблокирована и не используется до возникновения подходящих условий.

Апробация модели био-ЭХГ фактическим материалом

Поскольку модель био-ЭХГ выведена посредством интегрирования большого объёма фактической биологической информации, она, естественно, должна с ней согласовываться. Поэтому здесь имеет смысл рассмотреть только те факты, которые до сих пор не находили своего объяснения.

Как уже отмечалось, модель био-ЭХГ объясняет факты, которые затруднялись объяснить теории метаболизма и теории нервных импульсов. Кроме того, она показывает, что в основе биоритмов, химических циклов, таксиса, электрических, магнитных, оптических, термических и многих других свойств живого лежат закономерности энергодающих электрохимических метаболических процессов. Новое объяснение получает факт действия на живое электромагнитных полей Земли, его зависимость от фазы биоритма. Естественное объяснение получают также многие факты, известные медицине и ветеринарии. Например, ритмы и их однонаправленность у различных физиологических состояний организма и отдельных его органов, факт подщелачивания крови при усилении лёгочного дыхания и её подкисление – при усилении пищеварения [25], неспецифичность и эффективность действия разных приёмов рефлексотерапии и т.д.

Модель био-ЭХГ предсказывает, что на клеточном и на субклеточном уровнях тоже должны существовать и биоритмы, и гомеостаз, и адаптация, и многие другие фундаментальные функции живого. Из модели следует, что не только типы болезней (и смерти), но и типы лечебных воздействий, и типы лекарственных средств можно разбить, в соответствии со схемой на рис. 2 по крайней мере на 4 крупных группы в зависимости от того, с какой из 4-х главных граней контура био-ЭХГ они связаны. Из

модели вытекает также диагностическое значение биоритмов как показателя уровня адаптируемости живого к тем или иным условиям жизни, например – к условиям Севера, пустыни, невесомости и т.д. Действие наркотиков и ядов в ничтожных концентрациях объясняется чувствительностью к ним полупроводниковых мембран, вернее – их протонной проводимости, от которой зависят протонные полевые эффекты.

Новые представления и новые проблемы, которые вытекают из модели био-ЭХГ

Модель био-ЭХГ может использоваться как системная основа медицины и, в частности, рефлексотерапии.

Далее, проблема абиогенеза с учётом вывода о статусе живого у субклеточного уровня должна решаться именно для этого как наиболее фундаментального уровня, а не для клеточного уровня живого. Субклеточный уровень следует рассматривать как естественный результат самопроизвольной эволюции элементарных открытых каталитических химических систем [26]. Такая эволюция завершается образованием структурно-энергетического континуума с сопряжёнными ионно-водородными связями [23]. Но для возникновения живого из данного континуума необходим качественный скачок, а именно, – образование электронно-протонного самоорганизованного контура био-ЭХГ. Только тогда химическая эволюция скачком перейдёт в биологическую эволюцию со своими особыми законами. Это требует преодоления не какой-то единственной грани между живым и неживым, а одновременного создания сразу всех граней работоспособности био-ЭХГ. Только в этом случае возникнут фундаментальные функции живого; и химическая эволюция перейдёт в биологическую со своими особыми законами.

Из модели био-ЭХГ вытекает вывод об определяющей роли оболочек клетки и оболочки организмов у живых

объектов. Этот вывод может рассматриваться как естественное продолжение и развитие хемиосмотической теории [11], впервые обратившей внимание на управляющую метаболизмом роль клеточной мембраны.

Чтобы понять, каким образом происходит развитие клеток и организмов как фрактальной системы, следует учесть факты, представляющиеся невыгодными с точки зрения целесообразности. Это и результаты, полученные методом тканевых культур [24], указывающие на то, что в каждой клетке имеется полный набор всех приобретаемых в процессе развития вида свойств, даже тех, которые организму никогда не потребуются. Об этом свидетельствует и повторение взаимосвязей, свойственных организму в целом при создании у него органов чувств, и наличие рудиментарных органов на организменном уровне. О том же говорят и так называемые «молчащие» гены на субклеточном уровне.

Все эти факты указывают на «инерционность» и «расточительность» живой природы при самовоспроизводстве, что снижает энергетическую эффективность живого. Можно предполагать поэтому, что такая нецелесообразная расточительность, значительно превышающая необходимый уровень надёжности, является следствием того, что развитие и рост живого совершается автоматически простым самоповторением. Не исключено, что со временем, исчерпав запас энергетических преимуществ живого, эта расточительность станет принципиальным ограничением его эволюции на Земле. Некоторое замедление такой энергетической деградации живого создаёт образование симбиозов и надорганизменных структур из разнородных живых объектов. Однако полностью – проблема, таким образом, всё же не снимается.

Из проведённого исследования вытекает также вывод о необходимости при управлении живыми объектами учитывать и опираться на закономерности перехода одного

физиологического их состояния в другое, которое совершается самопроизвольно и всегда только в определённом, но никогда – в обратном направлении.

Итак, данную работу, приведшую к конструированию системной основы живого, следует завершить следующим его определением:

живое – это особое устройство (энергетически-кибернетическое и структурно-материальное единство), функционирующее по типу био-ЭХГ, то есть с электронно-протонной самоорганизацией энергодающих метаболических электрохимических реакций, обуславливающей существенные энергетические преимущества живого перед любыми другими (неживыми) устройствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кэмп П., Армс К. Введение в биологию. – М., «Мир», 1988, с. 19 - 22.
2. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология. – М., «Мир», 1990, с. 11.
3. Бауэр Э. С. Теоретическая биология. – М. -Л., ВИЭМ, 1937.
4. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных структурах. – М., «Мир», 1979.
5. Урманцев Ю.А. Общая теория систем. // Система, симметрия, гармония. – М., «Мысль», 1988, с. 38-123.
6. Шарапов И.П. Метагеология. – М.: «Наука», 1989, с. 181-197.
7. Маркин В.С., Пастушенко В.Ф., Чизмаджев Ю.А. Теория возбудимых сред. – М., «Наука», 1981.
8. Мартиросов С.М. Биоканалы – роботы клетки? – М., «Радио и связь», 1981.
9. Дечев Г. Исследование сети обменных процессов как целостной системы с помощью биоэлектрических

потенциалов. Автореф. дисс. докт. биол. наук. – М., ИБМ АН СССР, 1986.

10. Дечев Г., Матвеев Н. Окислительно-восстановительный дебит в биологических объектах // «Биофизика», 1969, № 14, с. 963-968.

11. Mitchel P. Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transport // «Nature», 1961, v. 191, p 1-44.

12. Kell D.B. On the functional proton current pathway of electron transport phosphorylation // «Biochem. a. Biophys.». Acta, 1978, v. 505, p. 1-44.

13. Oshe E.K. Nonstoichiometry of surface oxides / IVth Japan – USSR corrosion seminar Extended Abstr. Tokio, 1985, v. 18, p. 55-66.

14. Оше А.И. Разупорядоченность и обратимость хлорсеребряных электродов. / Научно-техническая конференция по электрохимии, коррозии и защите металлов в не водных растворителях. – Тамбов, НТО и др., 1984, с. 85.

15. Оше А. И. ХИТ, управляемые электрохимическими полевыми эффектами. / Перспективы научно-технического развития МГО. – М., «КВАНТЭМП», 1990, с. 11.

16. Зайденман И. А., Оше А. И., Урусов К.Х. Биомембранный генератор. / «Биофизика», 1991, № 3.

17. Оше А. И. Полупроводниковая модель саморегуляции метаболизма. / Труды XI Всесоюзной конференции по необратимой термодинамике и её применениям. – Черновцы, АН СССР, 1985, т.11, с. 82.

18. Оше А. И., Урусов К. Х. Электрохимическая модель метаболизма. / Электромагнитные поля в биосфере. – М., «Наука», 1984, т.11, с. 133-144.

19. Скулачев В.П. Энергетика биологических мембран. – М., «Наука», 1989.

20. Биохимическая термодинамика. Под ред. Джоунс М. – М., «Мир», 1982.

21. Оше А. И, Бороздина Н. Н. Дискретность значений стандартных потенциалов. / Труды VI Всесоюзной

конференции по электрохимии. - М., АН СССР, 1982, Т. 2, с. 73.

22. Полинг Л., Полинг П. Общая химия. – М., «Мир», 1982, с.с. 351, 382, 404.

23. Карасёв В. А., Стефанов В. В., Курганов Б. И. Надмолекулярные структуры: организация, функционирование, происхождение. – М., ВИНТИ, Итоги науки и техники. Т. 31. Серия биологической химии, 1989.

24. Бутенко Р. И. Перспективы, открываемые клеткой. // «Наука и жизнь», 1986, № 3, с. 31-32.

25. Малышев В. Д. Интенсивная терапия острых водно-солевых нарушений. – М., «Медицина», 1986, гл. 6.

26. Руденко А. П. Химическая эволюция и социология и биогенез. / Философия и социология науки и техники. М., «Наука», 1987, с. 70-87.

Стр. 34-48.

Повторная публикация:
журнал «ЖРФМ», 2004, № 1-12, стр. 2-17.

4. САМООРГАНИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИКИ НЕЖИВЫХ СИСТЕМ

4.1. Аналогия законов энергетики живых и косных систем

Фундаментальные характеристики энергетических функций любых неживых природных систем (от элементарных частиц до объектов Космоса) обнаруживают ряд черт, схожих с выше рассмотренными свойствами живых объектов, вытекающими из законов энергодинамики самоорганизации [1-3]. К ним относятся: однонаправленные во времени и пространстве ритмы (в том числе – от разных частот излучений элементарных частиц до циклов астрономических объектов), поддержание постоянства параметров систем в определённых границах их значений, адаптация их через ритмы к изменению внешних условий и многое другое. Все эти свойства не удавалось объяснить законами классической термодинамики. Но все они могут быть поняты подобно свойствам биологических систем на основе законов самоорганизации в замкнутый контур противоположно направленных энергетических их процессов [1,2]. Это обеспечивает им ритмы, постоянство и устойчивость в определённых границах значений их параметров (гомеостаз), однонаправленные во времени и пространстве их изменений, адаптацию через эти ритмы к любым внешним воздействиям. Причём, если и когда эти воздействия превысят адаптационную ёмкость системы, – она распадётся и скачком превратится в какую-либо другую систему, энергетически более выгодную и устойчивую в новых условиях. Заметим, что понятие «эволюция» здесь подразумевает не плавное, а скачкообразное изменение, вызванное внешним воздействием.

С позиции самоорганизации энергетики удаётся объяснить однонаправленные во времени и пространстве

ритмы Земли и других астрономических объектов [2-5], и ряд законов энергодинамики, установленных физическими, химическими биологическими и даже археологическими и экономическими науками. Модель объясняет и согласовывает плавные, совершающиеся в пределах гомеостаза, циклические изменения климата Земли и случающиеся иногда скачкообразные катаклизмы по Кювье. Из неё также следует принципиальная невозможность повернуть природные изменения вспять, не вызвав тем самым разрушения системы. Таким образом, обосновано требование приспособления к законам природы, используя знания о них, вместо бесполезной, а иногда вредной борьбы с ними. Ясно, что именно самоорганизация энергетики лежит в основе целостности, устойчивости и специфики любой природной системы, её отличий от всех других систем, в том числе от свойств собственных её частей, для которых она выполняет роль среды.

Схема самоорганизации энергетических процессов в принципе может действовать при процессах любой природы и независимо от их мощности. Важно лишь, чтобы эти процессы могли саморегулироваться и объединяться в самоорганизованный контур через свои продукты. Эта схема оказалась полезной при изучении геологических явлений. Например, она позволяет судить об изменении устойчивости функционирования Земли и по геологическим циклам прогнозировать возможность приближения катастрофических ситуаций. Охватывая единым подходом эволюционные и катастрофические явления, схема примиряет и согласовывает теорию эволюции Земли с теорией катастроф Кювье [2]. Она показывает, что необходимо учитывать однонаправленность циклов во времени и пространстве и их повторяемость. В таком случае можно, например, ожидать, что глубины Каспия и Арала через некоторое время вернутся к исходным. Для практики важно понимать

однаправленность энергетических законов Земли и не пытаться опасные естественные процессы искусственно повернуть вспять, так как это может лишь усугубить и ускорить их наступление. Это положение, весьма важное для управления экосистемами, к сожалению, не всегда учитывается экологами [6].

В модели самоорганизации содержится принципиальная возможность самопроизвольно образовывать из множества разных и/или одинаковых над- и подсистем разнообразных иерархических, разветвлённых и других устойчивых систем с различными, в том числе – фрактальными закономерностями их работы.

Как нам кажется, удивлять не должен тот факт, что самоорганизация энергетики как основа функционирования любых природных систем впервые была обнаружена и установлен её механизм при экспериментальном изучении метаболизма живых систем. Скорее наоборот, – он должен подтверждать её значимость и правильность в отношении косных систем, которые в отличие биологических, не поддаются прямому экспериментальному изучению. Тем более, что сама жизнь возникла, по-видимому, из неживой материи и скорее всего – на Земле, в результате длительной её эволюции и именно тогда, когда появились подходящие для этого условия. А затем уже сама живая материя смогла принять участие в геологических процессах и к эволюции неживой природы прибавилась ещё и биологическая составляющая с её более разнообразными и специфичными особенностями. Итак, можно заключить, что образование живой материи из косной не только возможно, но, по-видимому, это есть необходимая и закономерная ступень эволюции геологических процессов. Кстати, согласуется с этим и существование на Земле залежей полезных ископаемых, – месторождений нефти, угля, серы и других руд.

4.2. Связь через эволюцию живой и неживой материи

Уже одна только аналогия характеристик функционирования живых и неживых природных систем наводит на мысль о том, что имеет смысл исследовать возможность возникновения жизни через эволюцию неживой материи. Очевидно, что эволюционное появление живого не следует связывать с весьма маловероятной предполагаемой некоторыми учёными самосборкой сразу слишком сложно организованных клеток и разных субклеточных образований типа РНК и ДНК, а также и со слишком примитивными «коацерватами в первичном бульоне». Оба эти способа, хотя и по разным причинам, одинаково не способны охватить и объяснить все фундаментальные функции живого, в отличие от модели био-ЭХГ, которая к тому же не противоречит принципам организации энергетики и в неживых природных системах. Всё это позволяет предположить, что жизнь как более сложное и к тому же электрохимическое явление могла возникнуть при эволюции более простых, наиболее близких к живому процессов, происходящих на неживых электрохимических катализаторах. Ими могут быть твёрдые полупроводниковые субстраты в водной среде. Например – кристаллы кварца (песок), которые могут служить матрицей, организующей более сложные молекулы ДНК и РНК, на которых самопроизвольно может вырабатываться необходимая для живого электроэнергия с использованием распространённых на Земле реагентов, таких, как солнечный свет, вода, углерод и его оксид, азот, кислород и другие элементы средней части таблицы Менделеева. На них самопроизвольно могут возникать каталитические цепочки окислительных и восстановительных реакций. Но как только эти цепочки в процессе энергетически выгодной их эволюции смогут объединиться через посредство протонов воды в единый электронно-протонный самоорганизованный контур типа

био-ЭХГ, неживая каталитическая электрохимическая система скачком превратится в живую биологическую со всеми специфичными её особенностями и с дальнейшей более сложной биологической её эволюцией. Возникновение жизни на Земле или где-либо ещё можно считать тогда закономерным результатом эволюции косной материи. В этом случае живое и косное изначально должны обладать сходными принципами организации их энергетики и другими, обусловленными ею свойствами. И условием устойчивого существования неживой природы тогда тоже должна быть самоорганизация в единый контур противоположно направленных энергетических её процессов.

Разработка модели живого вначале предполагала выявить отличия живого мира от косного. Но результат оказался неожиданным. Оказалось, что именно в главных (энергетических) принципах организации живых и неживых природных систем – различий, по-видимому, нет. Очевидно, что различия эти только количественные. Они зависят от сложности самоорганизующихся процессов. Такой вывод делает возможным постановку и реальное решение вопроса о существовании в природе единого инварианта.

Некоторые отличия живых и неживых природных систем всё же можно обнаружить. Возможно, они заключаются в неодинаковом отношении к законам энергодинамики и могут быть связаны с тем, что в неживых природных системах пока ещё не обнаружены самопроизвольные процессы, протекающие с увеличением свободной энергии и со снижением энтропии, тогда как в живом это демонстрируется самопроизвольным ростом массы тела и его развитием и регенерацией, наблюдающимися в определённые этапы жизни, идущими с повышением энергии и со снижением энтропии.

Однако всё же возможно, что причина этого – в чём-то вроде энтелехии у живого, которая основана на удивительной способности живого приспосабливаться к внешним условиям и использовать их в своих интересах.

Примеры тому – способность жить в очень трудных условиях (радиации, температур и др.) с неоправданно высокой (по сравнению с техническими устройствами) надёжностью функционирования а также, возможно, способностью осуществлять при необходимости даже недоступный в настоящее время технике низкотемпературный ядерный синтез, действующий, например, у кораллов. Однако все эти отличия, в основном, всё же количественные, а не принципиально качественные. И, кроме того, возможно, они возникли в природе, когда понадобились ей в качестве антагониста, увеличивающего её устойчивость в целом.

Поскольку живое отличается удивительной приспособляемостью к разным условиям, можно предполагать, что земные условия отнюдь не являются единственно возможными и даже не наиболее благоприятны для возникновения и развития жизни. Не исключено, что обеспечивающий жизнь принцип самоорганизации энергетики может действовать не только в водной среде, но например, в серной, силикатной или в аммиачной средах и в каких либо иных условиях.

4.3. Практическая польза модели самоорганизации

Рассмотренная модель самоорганизации энергетики природных систем оказывается полезной при изучении геологических явлений. Например, по их ритмам можно делать заключение об изменении устойчивости функционирования Земли и предвидеть геологические катастрофы. Из однонаправленности геологических циклов можно сделать вывод, например, о том, что оледенения и потепления климата Земли должны закономерно чередоваться во времени и в пространстве. Точно так же,

как и астрономические циклы. Очевидно также, что управлять состоянием экосистем на Земле можно воздействием малоэнергоёмких факторов. Например, спасти водоёмы от заболачивания можно не дорогостоящим изменением стока, а просто увеличивая аэрацию или разводя в них растительный или животный мир определённого вида [6].

Между техническими ЭХГ и био-ЭХГ имеется с позиции энергодинамики много общего. Но главное их отличие, созданное длительной эволюцией живой природы, связано с разной их конструкцией, которая обеспечивает живому энергетическую выгоду, более высокую приспособляемость и надёжность. Эту конструктивную находку можно применить и в технических ЭХГ.

4.4. Выводы

Энергетические характеристики и обусловленные ими свойства неживых природных систем обнаруживают принципиальное их сходство с законами энергетики живых систем. Это позволяет по аналогии с законами для живого разрабатывать необходимые людям понимание, прогноз и методы управления неживой природой. Главное, что объединяет энергетику косных и живых природных систем – это их свойства, вытекающие из самоорганизации питающих их противоположно направленных энергетических процессов. Такой дуализм энергетики обеспечивает устойчивость и однонаправленные во времени и в пространстве ритмы их функционирования и все другие, вытекающие из этого фундаментальные свойства косной природы. Наиболее важным интегральным показателем состояния и возможных перемен в неживой природе являются её ритмы. Аналогия энергетических законов у живой и неживой природы обосновывает поиск у них инвариантов природы. Однако

вначале всё же желательно убедиться в корреляции энергетики у разных наук.

Цитируемая литература

1. Оше А.И. Полупроводниковый механизм самоорганизации метаболизма. // Труды 2 Всес. Конф. «Необратимая термодинамика и её применения». Черновцы: ЧГУ.1984. Т.2. С.82.

2. Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганизация энергетики природных систем как основа их ритмов и устойчивости.1996. // Математические методы анализа цикличности в геологии. М.: Междунар. Акад. Мин. Ресурсов, 1996. Т.7. С.31-35.

3. Шарапов И.П., Оше А.И. Ритмы Земли как результат самоорганизации её энергетики. // Материалы 4 Междунар. Конф. «Циклы». Ставрополь. 2002. ч.3. С.182-184.

4. Оше А.И., Шарапов И.П. Системное рассмотрение ритмов Солнца. // 3 Междунар. Конф.»Циклы» Ставрополь. 2001.Ч.2.С.50-52.

5.Оше А.И., Шарапов И.П., Системная парадигма энергетики Солнца // Сборник «Актуальные проблемы экологии и природопользования». 2001. М.: Росс. Унив. Дружбы народов. Вып.2. С.61-65.

6.Капустина Н.И., Оше А.И. Применение системной парадигмы для понимания экологич. совместимости техники и технологии как мех-зма управления рацион. природопользованием. 2005. // 1 Междунар. Конф. «Экология и природопользование». М.. С.55-59.

5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ РАЗНЫХ НАУК

5.1. Методология выявления корреляций

Согласно представлениям Шарапова, наиболее значимыми для специфики любой природной системы являются законы её энергетики, так как в процессе эволюции именно они приобретают ведущую среди всех других свойств систем роль. Поэтому поиск инвариантов у разных наук следует начинать с изучения корреляций энергетических их параметров.

Тактика выявления корреляций выбрана эмпирическая, чтобы по возможности как можно меньше отрываться от реальных систем природы. Исследовались только твёрдо установленные опытные факты у единообразно стандартизованных целостных природных систем. Вначале изучались корреляции разных свойств у одного и того же объекта. Затем область поиска расширялась, включая данные смежных наук. То есть выявлялись частные инварианты. Ожидалось, что такое последовательное расширение сможет выявить всё более общие инварианты и в пределе – единый инвариант природы, разумеется, если такой в ней действительно существует.

Стандартные энергии Гиббса в химических, физических и биологических и многих других процессах связаны друг с другом линейными соотношениями. Это делает возможной и простой их энергетическую корреляцию. Хотя некоторую трудность при такой «стыковке» параметров разных наук доставляет иногда одинаковая стандартизация их энергий и концентраций. В химических науках в качестве стандартной – обычно принимают энергию одного моля вещества при 25 градусов Цельсия и давлении в одну атмосферу. Поскольку в одном моле содержится одинаковое количество частиц, это означает, что все, основанные на стандартных величинах,

рассуждения можно относить к каждой отдельной частице моля.

В качестве параметра, через который наиболее удобно вести корреляцию энергетических параметров (потенциалов) химических наук оказались электрохимические параметры, так как они измерены с высокой точностью и в широком диапазоне. К тому же некоторые их корреляции с параметрами других наук уже хорошо известны [1-6].

Заметим, что в отличие от своего названия – электрохимия не является симбиозом двух наук. Согласно системному подходу, – её, наоборот, следует рассматривать как основу для классификации ряда других наук. Действительно, электрохимия – это наука об элементарных процессах присоединения и отдачи веществом электрических зарядов, протекающих в разном месте в разное время. Химические реакции – это электрохимические акты, протекающие в одном месте одновременно. Физика полупроводников – это наука о тех же актах, идущих одновременно, но в разных местах. Биохимия – это электрохимия, но только самоорганизованных актов, которые идут последовательно, ритмично в разных местах и в разное время.

Некоторые корреляции стандартных электрохимических потенциалов с энергетическими параметрами других наук уже известны. Известны, например, корреляции с химическими и физическими [1-8] параметрами, а также их корреляции друг с другом [9]. Всё это указывает на существование у них единой системной основы. Её удобно представлять в электрохимических единицах, которые наиболее легко и точно определяются. Но во всех необходимо предварительно единообразно стандартизовать энергии и концентрации всех исследуемых веществ, поскольку вследствие дифференциации науки они оказались разными в разных науках.

5.2. Электрохимия и химия [1-4, 7, 8]

Все химические реакции, не только протекающие с участием электронов или других заряженных частиц, таких как протоны, атомы или их группы, но даже и такие, как полимеризация, конденсация, разложение и любые другие, в которых в явном виде электрические заряды не фигурируют, всё же можно считать электрохимическими, так как они всегда сопровождаются изменением зарядов у входящих в них реагентов [10а]. Поэтому химические реакции могут рассматриваться как взаимно компенсированные анодные и катодные акты, которые протекают одновременно в одном и том же месте, то есть как двойные электрохимические реакции. Их энергии поэтому следует рассматривать как результат суммирования энергий её анодных и катодных актов. На закономерное изменение электрического заряда веществ при любых химических их превращениях обратил внимание Л.Полинг, который для отображения этого ввёл в химию понятие «электроотрицательность атомов» [10б]. Она по Полингу обусловлена химическими свойствами атомов в разных их соединениях и закономерно отображается их положением в Периодической таблице Менделеева. Вводя эти числа, он исходил вначале из сложно рассчитываемых тепловых эффектов реакций, что вызывало критику. Критика прекратилась, когда он показал, что эти числа линейно коррелируют со стандартными электродными потенциалами реакций. Линейная корреляция оказалась у него нарушенной только в случае реакций, которые протекают с участием в них чистых металлов. Однако нам удалось показать, что корреляция и в этом случае выполняется точно, если учесть вклад, вносимый в энергию реакций разностью работ выхода металла, участвующего в реакции, и платины, содержащейся в электроде сравнения. Итак, можно видеть, что между химическими и электрохимическими энергиями действительно существует

линейная корреляция. С этой позиции Периодический закон Менделеева тоже можно считать подобно химическим реакциям, двойным электрохимическим законом. Он классифицирует свойства элементов по числу положительно заряженных протонов, содержащихся в их ядрах. Замечание Полингу можно сделать лишь относительно применяемого им американского термина «электроотрицательность». Ему в Международной шкале (ИЮПАК) соответствует термин «электроположительность».

Концентрации (термодинамические активности) в химии и электрохимии стандартизуются одинаково. Это упрощает их корреляцию (стыковку). Однако делается это не всегда правильно. Так, например, концентрации чистых конденсированных веществ обычно принимают равными единице, пренебрегая тем самым их вкладом в свободную энергию процессов, в которых они участвуют [11]. Этот приём удобен и оправдан только тогда, когда участники реакции, их концентрации и стехиометрические коэффициенты в ходе реакции не изменяются и потому могут быть введены в константу реакции. Однако ошибка будет существенной, если требуется, например, сравнивать реакции с разными твёрдыми или жидкими веществами, то есть с разными, свойственными им константами, или если стехиометрические коэффициенты в ходе реакции изменяются. Так, например, активность воды в чистой воде во много раз больше стандартной (55,5 М/Л против 1 М/Л). Её вклад в свободную энергию поэтому существенно превышает принимаемый за стандартный и, к тому же, зависит ещё и от величины гидратных чисел ионов, участвующих в реакциях [11]. В таблицах стандартных потенциалов сольватные числа обычно не учитываются [12]. Это вносит в расчёты заметную ошибку; и, если это не учитывать, делают стыковку невозможной.

Любые химические реакции состоят из анодных и катодных актов, идущих одновременно и в одном и том же

месте. Они могут по-разному зависеть даже от одинаковых воздействий и давать, таким образом, смешанный результат. Это свойственно реакциям, протекающим на полупроводниковых электродах, и затрудняет их исследование. Например, мешает исследованию механизма тепловых эффектов реакций и, таким образом, – разработке единой теории химического катализа. Для создания теории катализа необходимо вначале изучить по отдельности входящие в реакцию анодные и катодные электрохимические акты, а затем, просуммировав их, по результату строить теорию катализа. Это показывает практическую пользу от исследования корреляций параметров химических реакций с электрохимическими. Итак, видим, что рассмотрение корреляция исправляет тот вред, который нанесла химии дифференциация науки из-за превалирования в ней аналитической методологии мышления.

5.3. Электрохимия и физика полупроводников [5-9]

В физике полупроводников имеется ряд важных нерешённых проблем. Не решена, например, проблема связи фундаментальных параметров полупроводников, таких, как связь ширины запрещённой зоны расположения её краёв с химическими и другими параметрами. Это позволило бы создавать их не эмпирически, а научно целенаправленно. Открыта также проблема собственных и подбора чужеродных электроактивных примесей, знака и величины их заряда для управления электрическими, химическими и физическими их свойствами. Можно ожидать, что стыковка электрохимических и полупроводниковых свойств у одних и тех же веществ будет полезна в решении этих задач.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал формальной корреляции электрохимических потенциалов различных

конденсированных веществ (металлов, оксидов, солей и жидкостей) с разными физическими их параметрами. Известны корреляции уровня Ферми, работ выхода, ширины запрещённой зоны, электро- и теплопроводности и ряда других параметров полупроводников. Однако для строгой их стыковки с параметрами электрохимии необходимо, прежде всего, разработать приёмы единой стандартизации электрических их потенциалов и концентраций этих веществ, которые сильно различаются в этих науках вследствие исторически сложившейся их дифференциации. Это не всегда оказывается просто, а иногда даже невозможно, так как в разных науках они выражаются и определяются по-разному. Условия и примеры выработки единой их стандартизации рассмотрены в работах [13, 14].

Физические константы конденсированных веществ, такие, как ширина запрещённой зоны, работа выхода и другие определяют, как известно, у веществ с реально существующей у них в обычных условиях концентрацией. Она не стандартизируется и часто даже не определяется, так как сделать это не только трудно, но иногда – вообще невозможно. В любой химии, напротив, стандартизации концентраций уделяется главное внимание. Чтобы стыковку её с физикой сделать возможной, необходимо и в химических науках использовать не стандартные, а реальные, то есть такие же, как используют в физике, концентрации. Но тогда надо иметь в виду, что величины, приводимые в справочниках стандартных электродных потенциалов, не являются действительно стандартными и нуждаются в соответствующих поправках. Именно такой случай имеет место в электродах второго рода. У них – так называемые стандартные потенциалы на самом деле не являются стандартными; они задаются величиной произведения растворимости соли. Именно такими концентрациями определяются электрохимические потенциалы, приводимые в справочниках потенциалов для

электродов второго рода. Строго говоря, эти потенциалы не являются стандартными не только по концентрации изучаемой соли, но и по концентрации металла электрода. Зато они становятся сопоставимыми с полупроводниковыми свойствами изучаемой соли. Другая трудность при стыковке заключается в том, что в физике и в электрохимии используются сложившиеся из-за дифференциации науки, разные шкалы для электрических потенциалов, имеющие и разные нулевые значения их отсчёта, и разное направление отсчёта от них. В физике за нуль принимают потенциал свободных электронов в вакууме при абсолютном нуле температуры, где электроны не взаимодействуют ни друг с другом, ни со средой. Шкала потенциалов, отсчитываемая от этого абсолютного нуля, используется обычно при определении уровня Ферми, работ выхода и других параметров зонной структуры твёрдого тела. В отличие от неё, в электрохимии используют шкалу, в которой нулём отсчёта служит потенциал нормального водородного электрода на платине (НВЭ). Для стыковки этих наук целесообразно, на наш взгляд, и в электрохимии использовать такую же, как в физике, абсолютную шкалу потенциалов, так как она имеет более фундаментальный смысл. Для этого перед стыковкой следует вначале определить абсолютный потенциал НВЭ и затем, с его помощью, вычислять величины абсолютных потенциалов других электрохимических реакций. Направление отсчёта потенциалов от абсолютного нуля, сложившееся в физике исторически из-за дифференциации науки, разумнее, наоборот, использовать то, которое принято в электрохимии, так как известно, что самопроизвольные переходы электронов происходят только в направлении снижения свободной их энергии, то есть в сторону более положительных по сравнению с абсолютными (более анодными) значениями потенциалов. В физике используется иногда тоже ещё сложившийся исторически мало понятный отрицательный потенциал как

мера затрат энергии на извлечение из среды и помещение в вакуум гипотетических элементарных положительных зарядов. Однако способ с абсолютными потенциалами электронов кажется более естественным, так как он имеет дело с реальными частицами, а не с формальными гипотетическими зарядами. Поэтому для того, чтобы сделать возможной стыковку электрохимии с физикой, разумно и в электрохимии использовать абсолютные значения потенциалов.

Имеется ещё одно условие, которое необходимо иметь в виду при стыковке. Представление об уровне Ферми и связанной с ним работе выхода введено в физику полупроводников просто по инерции, используя представления, развитые раньше для металлов. В полупроводниках с собственным типом проводимости уровень Ферми представляют поэтому как единую фиктивную величину, равную полусумме потенциалов дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, то есть как середину его запрещённой зоны. Однако в запрещённой зоне по определению нет свободных электронов. Свободные носители тока в нём имеются либо в зоне проводимости полупроводника, то есть в катионной его подрешётке (это электроны проводимости), либо в валентной зоне, то есть в анионной его подрешётке (это дырки). Только с этими, реальными подрешётками и реальными носителями тока в них имеет смысл проводить стыковку физических и электрохимических параметров, а не с фиктивными и к тому же смешанными потенциалами вещества.

Итак, стыковка физических и электрохимических параметров возможна лишь тогда, когда и в электрохимии принимается в качестве условно стандартной реальные концентрации в твёрдом теле, то есть такие, которые используют для этих веществ в физике. Стыковка потенциалов должна проводиться при таких же, как в физике, абсолютных их значениях. Однако направление

отсчёта этих потенциалов разумнее брать то, которое принято в электрохимии.

Применяя предложенные единые приёмы стандартизации, рассмотрим в качестве примера стыковку зонной структуры соединений серебра с электрохимическими их потенциалами, называемыми стандартными потенциалами электродов второго рода. Соли серебра выбраны из-за того, что и электрохимические, и физические их свойства исследованы наиболее точно и подробно вследствие большого интереса, который они представляют для производства кино- и фотоматериалов. Точность определения электрохимических потенциалов составляет доли милливольт, тогда как точность определения физическими методами параметров полупроводников, таких, как ширина запрещённой зоны, положение её краёв оказывается на порядок хуже, – десятые доли вольта. Поэтому количественные расчёты проводились первым способом.

Вначале устанавливалась корреляция условно стандартных потенциалов электродов второго рода, содержащих соли серебра в водном растворе, E_o , с шириной запрещённой зоны этих солей, E_r , и с энергией образования френкелевских дефектов в этих солях, E_ϕ [13, 14]]. Все эти величины измерялись в одинаковых единицах, в эВ. Физические потенциалы определялись физическими методами и приведены относительно потенциала абсолютного нуля, а электрохимические – относительно потенциала НВЭ. Установлено, что между этими величинами наблюдается линейная корреляция с наклоном, равным единице для E_r и 0,5 для E_ϕ :

$$e \cdot E_o = e \cdot E_{o0} + E_r = e \cdot E_{o0} + 0,5 \cdot E_\phi ,$$

где $E_{o0} = (-1,30 \pm 0,10)$ эВ по НВЭ получен экстраполяцией измеренных E_o на величину, отвечающую

гипотетической соли серебра с нулевой шириной запрещённой зоны. Аналогичная линейная зависимость с таким же значением E_{00} получена и для корреляции E_0 с энергией образования френкелевских дефектов.

У всех исследованных солей серебра катионная подрешётка, связанная с катионами серебра, то есть нижний край зоны проводимости у всех исследованных нами солей, – одинакова. А анионная подрешётка, связанная с разными анионами (галогидов и серы) соли, то есть верхний край валентной зоны соли, – разная. Она должна зависеть от анионной составляющей соответствующей соли серебра. Измерения прямыми физическими методами подтверждают, что нижний край зоны проводимости у всех исследованных солей серебра действительно примерно одинаков и расположен он при $(3,2 \pm 0,25)$ эВ по абсолютной шкале потенциалов [15, 16]. Если по этому потенциалу совместить абсолютную шкалу с электрохимической, в которой он равен $(-1,30 \pm 0,1)$ эВ НВЭ, то вычисляем для абсолютного потенциала НВЭ по значению, равное $(4,5 \pm 0,25)$ эВ. Определённый таким образом абсолютный потенциал НВЭ оказался близким к величине, вычисленной с помощью других, в том числе – термодимических методов [17]. Этот факт можно рассматривать как подтверждение правильности предположения об одинаковом потенциале катионной подрешётки всех исследованных солей серебра, то есть о потенциале дна их зоны проводимости. Очевидно, что это не потенциал какой либо соли серебра, – он соответствует соли с нулевой шириной запрещённой зоны, то есть это потенциал самого металлического серебра в растворе с концентрацией его ионов, соответствующей потенциалу $-1,30$ В по НВЭ.

Из постоянства для всех солей серебра электрохимического потенциала нижнего края зоны проводимости следует, что ширина запрещённой зоны соли серебра должна целиком обуславливаться только

изменением расположения верхнего края валентной зоны, то есть потенциалом анионной подрешётки соли. Эти потенциалы можно определить, прибавив к потенциалу нижнего края зоны проводимости ширину запрещённой зоны солей серебра, определённую физическими методами. Оказалось, что полученные таким образом потенциалы близки к электрохимическим потенциалам пары анион галоида или серы – соответствующий свободный галоид или сера. Именно эти потенциалы определяют собою в первом приближении верхний край валентной зоны соответствующей соли серебра, то есть анионной подрешётки соли. Итак, получаем, что стандартные электрохимические потенциалы всех исследованных пар (соль серебра – свободные анионы) равны полусумме потенциалов верхнего края валентной зоны и потенциала нижнего края зоны проводимости и, таким образом, они соответствуют формальным уровням Ферми. Эти потенциалы оказываются близкими к табличным экспериментальным стандартным потенциалам электродов второго рода с соответствующими солями серебра. Однако оказалось, что точному совпадению вычисленных и табличных этих значений мешает систематическая ошибка, равная 0,36 В. На эту же величину отличается и значение E_{00} , полученное экстраполяцией на нулевую ширину запрещённой зоны, от E_{00} , рассчитанного по электрохимическим данным для потенциала серебра в растворе, содержащем ионы серебра в концентрации, соответствующей потенциалу (-0,93 В). На такую же (0,36 эВ) величину только с отрицательным знаком отличается и значение E_{00} , вычисленное по потенциалам систем анион галоида / свободный галоид, который равен $(1,66 \pm 0,02)$ вместо $(1,30 \pm 0,1)$ В отн. НВЭ. Вообще во всех случаях, когда при расчёте разности между вычисленными и табличными потенциалами используют потенциал электрода второго рода с положительным знаком, эта систематическая ошибка имеет положительный знак. Если

расчёт не содержит этого потенциала, ошибка имеет отрицательный знак. В случае, когда эта величина входит в расчёт несколько раз, ошибка суммируется. Показано, что она связана с неучтённой разностью потенциалов нулевого заряда серебра в изучаемом электроде и платины в НВЭ.

В результате проведённого исследования установлено, что значения табличных стандартных электродных потенциалов электродов второго рода согласуются с шириной запрещённой зоны этих солей и с фиктивным уровнем Ферми и с реальными другими элементами зонной структуры солей серебра. А именно: одинаковым расположением дна зоны проводимости, у исследованных солей серебра и с расположением потолка валентной зоны, определяемым потенциалами пар анион галоида / свободный галоид, разными у разных солей серебра.

В результате проведённого исследования приходим к выводу, что абсолютные электрохимические потенциалы электродов второго рода, содержащих соли серебра, соответствуют элементам зонной структуры этих солей. При этом нижний край зоны проводимости соответствует потенциалу ионизации серебра в растворе с концентрацией его ионов при абсолютном потенциале 3,2 эВ. А верхний край валентной зоны является абсолютным стандартным потенциалом пар анион / свободный галоид или сера. Разность между ними равна ширине запрещённой зоны соли. Таким образом, на примере электродов второго рода видим, что полупроводниковые параметры солей определяются их электрохимическими свойствами.

5.4. Польза корреляции энергий разных наук [8, 13, 14].

Итак, видим, что стыковка химических и физических свойств полезна как для физики полупроводников, так и для электрохимии этих солей. Она позволяет по электрохимическим данным вычислять у широкозонных полупроводников ширину их запрещённой зоны и

расположение её краёв, не применяя для этого трудоёмких и неточных физических методов, которым в этом случае мешают ничтожные дозы электроактивных примесей. Полезно и обратное: у узкозонных соединений, для которых определять параметры зонной структуры физическими методами легко, так как этому не мешают примеси, по зонной их структуре вычислять их произведения растворимости, которое у этих соединений настолько мало, что они не могут быть определены никакими химическими методами.

Проведённое исследование выявило количественное согласование между электрохимическими потенциалами солей серебра и расположением параметров их зонной структуры. Показано, что ширина запрещённой зоны и расположение её краёв определяются электрохимическими свойствами катионной и анионной подрешёток соли. Такая стыковка оказывается обоюдодополнительной, для этих наук. Стыковка позволила установить, что параметры зонной структуры полупроводников имеют электрохимическую природу и могут определяться более точными электрохимическими методами. А некоторые трудно определяемые химические свойства – по полупроводниковым параметрам. Это открывает новую возможность управлять ими, используя, например, при разработке теории катализа, законы модифицирования веществ примесями. Возможен также и новый подход к управлению самоорганизацией, взрывами и другими электродными явлениями, используя наработки физики полупроводников по действию электроактивных примесей.

Таким образом, проведённая стыковка физики с химией позволяет с пользой для теории и практики обеих наук преодолеть их разобщение, обусловленное преобладанием в науке аналитической методологии мышления. Только преодоление такого разобщения позволяет ставить вопрос о поиске инвариантов природы.

5.5. Выводы

Показано, что между энергетическими параметрами разных наук существуют количественные корреляции. Они оказываются обоюдо полезными для них, так как позволяют объединить их параметры и выявить у них единые, иногда ранее неизвестные, закономерности. Так, впервые показано, что зонная модель полупроводников количественно отображается в электрохимических потенциалах катионных и анионных их подрешёток. Установленные корреляции открывают возможность для поиска инвариантов у разных наук.

Цитируемая литература

1. Разумников А.Г. Термохимические закономерности. // 1956. Труды Новочеркасского Политехнического института. Новочеркасск: Мин. Высш. образ.Т.27/41. С.78-135; 1948. Т.19/33. С.72-93.
2. Полинг Л., Полинг П. - Химия. М.:Мир.1978. С.321-323(а). 347-352(б).
3. Schmickler W., Shultze I.W. // Mod. Asp. Electrochem. 1985.V.17.P.357/
4. Notoya R., Matsuda A. J. Phys. Chem. 1985. V/ 89. P. 3922.
5. Vijn A.K. // Mod. Asp. Electrochem. 1985. V.17. P.1.
6. Uosaki K., Kita H. // Mod. Asp. Electrochem. 1986. V.18. P. 1.
7. Оше А.И, Оше Е.К., Системная корреляция химических и физических констант. // 18 Менделеевский Съезд. 2007. Т.2. С.437.
8. Оше А.И., Оше Е.К. Стыковка электрохимии с другими науками. // Математические методы анализа цикличности...2008. М.: ГЕОС. Т.14. С.179-185.
9. Семенкович С.А., Андреев А.А., Жузе В.П. и др. // Доклады АН СССР. 1982. Т.267. С.1154.
10. Оше Е.К., Оше А.И. Системный кластерный анализ электрохимических данных. // Вестник Тамбовского Унив.

Сер. Естественные и технические науки. 2002. Т.7. Вып.2. С. 263-267.

11. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водном растворе. М.:ИЛ. 1954. 396 с.

12. Оше А.И., Оше Е.К. Стандартные потенциалы электродов, содержащих соли серебра и зонная структура этих солей. // Электрохимия. 1997. Т.33. №5. С.523-528. См. эту работу в Приложении.

13. Лидоренко Н.С., Оше А.И. О стандартных потенциалах электродов второго рода соединений серебра и собственной разупорядоченности его солей. // Доклады АН СССР 1980. Т.250. №3. С.658-661.

14. Berry Ch.// Photogr. Sci. and Eng. 1970. V. 18. P.169. 1975/ V.19. P.93.

15. Jeanicke W. // Croatica Chem. Acta. 1972. V.44. P. 157.

16. Gomer R., Trylon G.// J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1413.

5.6 ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

КОПИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК РФ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том 33

1997

№ 5,

УДК 541.135.5

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ СЕРЕБРА И ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЭТИХ СОЛЕЙ

© 1997 г. Е. К. Оше, А. И. Оше

Институт физической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 27.02.95 г. После переработки
поступила 09.07.96 г.

Исследована корреляция стандартных электрохимических потенциалов электродов второго рода, содержащих соли одновалентного серебра, с зонной структурой этих солей. Показано, что расположение краёв запрещённой зоны этих солей серебра в первое приближении связано с электрохимическими потенциалами разложения соответствующей соли до серебра и свободных галоидов и серы.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по корреляции электрохимических и химических параметров веществ в конденсированном

состоянии с их различными физическими параметрами. Так, например, известна корреляция ширины запрещённой зоны E_d солей и оксидов с энергией их диспропорционирования [1], корреляция уровня Ферми и E_d со стандартными потенциалами различных электрохимических систем [2,3], коррозионной стойкостью и питтингообразованием [4]. Установлена корреляция работ выхода с реакционной способностью [4,5], каталитической активности – с абсолютной кислотной или основной активностью ионов и растворителей [6] и т.д. Всё это свидетельствует о существовании единой основы у различных физических и химических параметров веществ и возбуждает интерес к выявлению её природы. Попытки такого рода не получили пока окончательного разрешения, о чём говорит, например, дискуссия об абсолютной шкале электродных потенциалов [7-11]. Причина этого состоит в значительной мере в различии подходов и терминологии, сложившихся в химии и физике в процессе дифференциации науки [7, 12].

В данной работе предпринята попытка рассмотреть вопрос о природе установленной ранее корреляции между стандартными потенциалами электродов второго рода, содержащих различные соли серебра, и элементами их зонной структуры [3]. Галоидные соли серебра выбраны из-за того, что их зонная структура исследована наиболее тщательно вследствие интереса, который представляют эти соединения в производстве кино- и фотоматериалов. Точность измерения положения зон у этих веществ доведена до десятых долей электрон-вольта. Точность измерения электрохимических потенциалов по крайней мере на порядок выше. Поэтому для количественных расчётов были использованы в основном электрохимические величины.

УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ "СТЫКОВКИ" ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЕЙ СЕРЕБРА С ФИЗИЧЕСКИМИ

Для обоснования тактики исследования необходимо, прежде всего, рассмотреть суть некоторых, важных для нас, различий в подходах к конденсированным фазам, которые исторически сложились в электрохимии и в физике полупроводниковых соединений. А затем выбрать из них единые основы, которые позволят произвести "стыковку" параметров веществ и представлений, используемых в этих науках.

Физические константы конденсированных веществ, такие, как ширина запрещённой зоны, работа выхода, энергия Ферми и другие, даются, как известно, для веществ с реальной существующей в данных условиях их концентрацией. Концентрация вещества при этом, как правило, не определяется и не стандартизируется. В химии и электрохимии, напротив, концентрациям веществ и их стандартизации уделяется большое внимание. Однако делается это не всегда последовательно. Так, например, термодинамические концентрации (активности) чистых конденсированных веществ условно принимают равными единице. Тем самым пренебрегается вкладом этих веществ в свободную энергию реакций, в которых они принимают участие. Этот приём оправдан, если концентрация вещества и его стехиометрический коэффициент в ходе реакции не изменяются и не требуется сравнивать количественно реакции с разными конденсированными веществами. В противном случае учёт изменений концентраций необходим, так как они могут быть значительными. Так, например, концентрация (активность) воды в чистой воде равна не единице, как обычно принимается, а составляет 55,5 молей в литре. Её вклад в свободную энергию реакций может достигать поэтому в зависимости от стехиометрического коэффициента сотых и

даже десятых долей электрон-вольта [13]. Стандартизировать концентрацию конденсированных веществ трудно, а иногда даже невозможно. Поэтому для того, чтобы сделать возможным сопоставление физических параметров с химическими, необходимо для конденсированных веществ использовать и в электрохимии не стандартные, а реальные концентрации. Именно такой случай реализуется у электродов второго рода. Например – у рассматриваемых здесь электродов, содержащих соль одновалентного серебра. Так называемые стандартные (приводимые в известных таблицах стандартных потенциалов) потенциалы этих электродов не стандартизированы ни по концентрации металлического серебра, ни по концентрации твёрдой его соли. А концентрации катионов серебра и анионов в растворе задаются величиной произведения растворимости соответствующей соли серебра.

При стыковке электрохимических данных с физическими необходимо учитывать также следующее. Электрохимические потенциалы являются, как известно, количественной мерой способности вещества (среды) самопроизвольно связывать и тем самым уменьшать концентрацию свободных электронов в нём. Они тем положительнее, чем сильнее взаимодействие электронов со средой. В вакууме при абсолютном нуле температуры это взаимодействие полностью отсутствует. Поэтому потенциал в нём должен падать до нуля. Именно такая, отсчитываемая от нуля в вакууме, то есть абсолютная, шкала потенциалов применяется при определении работ выхода и уровня Ферми в физике твёрдого тела. В отличие от этой шкалы – в электрохимии используют относительную шкалу, в которой нулём отчёта служит потенциал нормального водородного электрода на платине (НВЭ). Для стыковки целесообразно, на наш взгляд, применять абсолютную шкалу потенциалов как имеющую более глубокий, фундаментальный смысл. Для этого

необходимо переводить электрохимическую шкалу потенциалов в абсолютную. Для этого, прежде всего, определяют абсолютный потенциал НВЭ, а затем через него переводят в абсолютную шкалу потенциалы других электрохимических систем. Так, например, абсолютный потенциал электродов второго рода с солями серебра $E_{\text{Ag}/\text{AgX}}$ находим, зная их стандартный потенциал $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgX}}^{0,\text{табл}}$, по уравнению:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgX}} = e \cdot E_{\text{Ag}/\text{AgX}} + E_{\text{НВЭ}}, \quad (1)$$

где: $E_{\text{НВЭ}}$ – абсолютный потенциал НВЭ; e – переход электрона. Величины $E_{\text{НВЭ}}$, полученные в работах разных исследователей, несколько отличаются друг от друга, варьируя от 4,4 до 4,8 В [5,14]. Некоторые исследователи полагают, что совершенно точное измерение абсолютных электродных потенциалов в настоящее время затруднительно [12]. На наш взгляд такие измерения, проведённые даже с невысокой точностью, всё же представляют несомненный интерес. Без них, в частности, невозможно произвести "стыковку" электрохимических потенциалов с потенциалами краёв запрещённой зоны полупроводниковых соединений.

Самопроизвольные переходы электронов в химических и электрохимических реакциях совершаются, как известно, только в направлении снижения свободной энергии. То есть совершаются они только в сторону состояния вещества с более положительными значениями электрохимического потенциала. Последний, таким образом, является количественной мерой способности вещества самопроизвольно принимать участие в электрохимических реакциях. В отличие от электрохимии – в физике твёрдого тела используется работа выхода электрона как мера затрат энергии, необходимых для принудительного извлечения электрона из конденсированной фазы и перенесения его в вакуум. Для

стыковки представляется целесообразным использовать более естественный знак для энергии электрона, то есть тот, который применяют в электрохимии. Поэтому при стыковке знак работ выхода следует изменять на обратный.

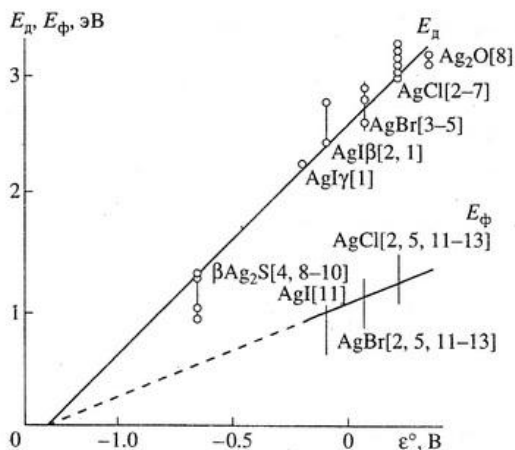


Рис. 1. Корреляция ширины запрещённой зоны E_d и энергий образования френкелевских дефектов E_f со стандартными потенциалами электродов второго рода, содержащими соли одновалентного серебра [3].

Ещё одно условие "стыковки" связано с особенностью энергетической структуры полупроводниковых соединений. В физику полупроводников представление об уровне Ферми и связанной с ним работой выхода введено по аналогии с физикой металлов. Однако в отличие от металлов – в полупроводниковых соединениях на уровне Ферми свободных электронов нет, так как этот уровень расположен в запрещённой для них зоне. В полупроводниках с собственной проводимостью, то есть в отсутствие у них посторонних электроактивных примесей, уровень Ферми, как известно, рассчитывается как середина запрещённой зоны. Он располагается посередине между нижним краем зоны проводимости, связанным с катионной

подрешёткой соединения, и верхним краем валентной зоны, связанным с анионной подрешёткой. Только энергетическим состояниям, связанным с реальными подрешётками, могут соответствовать реальные носители тока. Поэтому только с ними следует связывать электрохимические потенциалы элементарных реакций и разного рода корреляции с физическими параметрами, наблюдающиеся на опыте.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЗОННОЙ МОДЕЛИ СОЛЕЙ ОДНОВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

Ранее была установлена корреляция приводимых в таблицах для водных растворов стандартных потенциалов электродов второго рода, содержащих соли одновалентного серебра, с шириной запрещённой зоны соответствующей соли серебра, найденной прямыми физическими методами, E_g [3]:

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Agx}}^0 = \varepsilon_0^0 + 0,5E_g/e = (-1,30 \pm 0,1) + 0,5E/e. \quad (2)$$

Как можно понять из уравнения (2) и рис. 1, значение ε_0^0 получается при экстраполяции стандартных потенциалов систем Ag/AgX на значение, соответствующее нулевой ширине запрещённой зоны соли. Оно равно $(-1,3 \pm 0,1)$ В отн. НВЭ. Определим, какой электродной системе принадлежит этот потенциал.

У исследуемых солей серебра катионная составляющая, то есть катионная подрешётка, одна и та же, а анионная – различна у разных солей. Можно поэтому предположить, что у этих солей одинаково расположение нижнего края зоны проводимости, которое соответствует ε_0^0 . Такое предположение не противоречит физическим экспериментам, показавшим, что потенциал нижнего края зоны проводимости у некоторых галоидных солей серебра

действительно близок друг другу и равен (3.2 ± 0.25) эВ по абсолютной шкале потенциалов [15, 16]. Если по этому значению совместить абсолютную шкалу с электрохимической относительной НВЭ-шкалой, это позволит оценить абсолютный потенциал НВЭ по уравнению:

$$E_{\text{НВЭ}} = (3,2 + 0,25) + (1,3 \pm 0,1) = (4,5 \pm 0,25). \quad (3)$$

Найденная таким способом величина $E_{\text{НВЭ}}$ близка к опубликованным данным, полученным с помощью других методов. Этот факт можно рассматривать как дополнительное подтверждение правильности сделанного выше предположения о постоянстве потенциала катионной подрешётки у различных солей одновалентного серебра.

Чтобы выяснить, каким именно электрохимическим системам может соответствовать нижний край зоны проводимости и верхний край валентной зоны у солей серебра, было принято во внимание то, что, согласно (2), стандартные потенциалы систем Ag/AgX , отсчитываемые от ε_0^0 , отождествляются с серединой запрещённой зоны соответствующей соли. Эти потенциалы располагаются посередине между общим для всех солей серебра потенциалом ε_0^0 , связанным с катионной подрешёткой соли, то есть с нижним краем зоны проводимости соли, и верхним краем валентной зоны, связанным с анионной подрешёткой соли, разной – у разных солей серебра.

Согласно (2), ε_0^0 следует отнести к электрохимической системе Ag/AgX с солью AgX , имеющей $E_{\text{д}} = 0$.

Таким образом, этот потенциал должен характеризовать уже не соль серебра, а металлическое серебро, то есть определяется реальной системой Ag/Ag^+ с соответствующей потенциалу $-1,30$ В (НВЭ) концентрацией Ag^+ в растворе.

Из постоянства потенциала нижнего края зоны проводимости следует, что изменение ширины

запрещённой зоны соли серебра обуславливается изменением расположения верхнего края валентной зоны. Поэтому можно оценить электрохимический потенциал системы, с которой должен быть связан верхний край валентной зоны, $\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}}$ по уравнению:

$$\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}} = \varepsilon_0^0 + E_g/e. \quad (4)$$

Можно оценить его также, зная $\varepsilon_{\text{Ag/AgX}}^0$, по уравнению:

$$\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}} = \varepsilon_{\text{Ag/AgX}}^0 + 0,5 \cdot E_g/e. \quad (5)$$

Результаты оценок потенциалов верхнего края валентной зоны по уравнениям (4) и (5) приведены в табл. 1. Для сравнения в той же таблице даны известные (табличные) стандартные потенциалы электрохимических систем X^-/X_2 , где X^- – анион галоида или серы.

Таблица 1. Сравнение вычисленных по уравнениям (4) и (5) значений $\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}}$ со стандартными (табличными) потенциалами $\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{таб}}$

Система Ag/AgX	$\varepsilon_{\text{Ag/AgX}}^0$ <i>B</i>	E_g <i>эВ</i>	$\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}}$ <i>B</i>	Сист. X^-/X_2	$\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{таб}}$ <i>B</i>	$\varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{выч}} - \varepsilon_{\text{вал.з}}^{0,\text{таб}}$ <i>B</i>
Ag/Ag ₂ S	-0,691	1,22	-0,08	S ⁻ /S ₂	-0,48	+0,40
Ag/AgI	-0,152	2,30	+1,00	I ⁻ /I ₂	+0,64	+0,36
Ag/AgBr	0,071	2,74	+1,44	Br ⁻ /Br ₂	+1,07	+0,37
Ag/AgCl	0,222	3,04	+1,74	Cl ⁻ /Cl ₂	+1,36	+0,38
Ag/AgF	0,944	4,48	+3,18	F ⁻ /F ₂	+2,87	+0,31
Среднее(0,36 ± 0,02)						

Как можно видеть из таблицы 1, вычисленные по (4) и (5) значения электрохимических потенциалов верхнего края валентной зоны близки к стандартным

электрохимическим потенциалам систем соответствующий анион – свободный галоид (или сера). Точному совпадению этих потенциалов мешает систематическая ошибка, равная в среднем $(+0,36 \pm 0,02) В$.

Точно такая же ошибка наблюдается, если сравнивать ε_0^0 со значением $\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$, вычисленным по стандартным потенциалам систем X^-/X_2 и $\varepsilon_{Ag/AgX}^0$ по уравнению:

$$\varepsilon_0^{0, \text{выч}} = \varepsilon_{Ag/AgX}^0 - (\varepsilon_{X^-/X_2}^{0, \text{табл}} - \varepsilon_{Ag/AgX}^0) = 2 \cdot \varepsilon_{Ag/AgX}^0 - \varepsilon_{X^-/X_2}^{0, \text{табл}} \quad (6)$$

Эти данные приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что рассчитанный по (6) потенциал нижнего края зоны проводимости одинаков для всех солей серебра и равен $-0,93 В$ вместо $-1,30 В$ для ε_0^0 , определённого экстраполяцией стандартных потенциалов систем Ag/AgX на значение $E_d = 0$. Иначе говоря, вычисленное значение ε_0^0 оказывается положительнее значения, найденного экстраполяцией, на $+0,36 В$.

Таблица 2. Сравнение величин $\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$, вычисленных по (6) и по (7), с ε_0^0 , найденным экстраполяцией

Система Ag/AgX	$\varepsilon_{Ag/AgX}^{0, \text{табл}}$ В	$\varepsilon_{X^-/X_2}^{0, \text{табл}}$ В	Eg эВ	$\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$ по (6) В	
				Величин а	Разниц а с ε_0^0
Ag/Ag ₂ S	-0,691	-0,48	1,22	-0,90	0,40
Ag/AgI	-0,152	0,64	2,30	-0,94	0,36
Ag/AgBr	0,071	1,07	2,74	-0,93	0,37
Ag/AgCl	0,222	1,36	3,04	-0,92	0,38
Ag/AgF	0,944	2,87	4,48	-0,98	0,31
			Среднее: $-0,93 \pm 0,02$		

Таблица 2. Продолжение

Система Ag/AgX	$\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$ по (6) В		E_{X^-/X_2}^0	$E_{Ag/AgX}^0$
	величина	Разница с ε_0^0	эВ	эВ
Ag/Ag ₂ S	- 1,70	0,40	4,38	3,81
Ag/AgI	- 1,66	0,36	5,50	4,35
Ag/AgBr	- 1,67	0,37	5,93	4,57
Ag/AgCl	- 1,68	0,38	6,22	4,72
Ag/AgF	- 1,61	0,31	7,73	5,44
Среднее: -1,66 ± 0,02				

В табл. 2 приводится также величина $\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$, вычисленная через стандартные потенциалы систем X^-/X_2 и ширину запрещённой зоны соответствующей соли, по уравнению:

$$\varepsilon_0^{0, \text{выч}} = \varepsilon_{X^-/X_2}^{0, \text{табл}} - E_g/e. \quad (7)$$

Из таблицы можно видеть, что и в этом случае потенциал $\varepsilon_0^{0, \text{выч}}$ оказывается тоже одинаковым для всех солей серебра, однако равен он -1,66 ± 0,02 В вместо -1,30 В, найденного экстраполяцией. Иначе говоря, он отличается на - 0,36 В от ε_0^0 .

Проведённое исследование показывает, что хотя в первом приближении наблюдается соответствие между элементами зонной структуры солей серебра и табличными стандартными потенциалами систем Ag/AgX и X^-/X_2 , а также найденными экстраполяцией значениями ε_0^0 , однако полному совпадению вычисленных потенциалов мешает постоянная систематическая ошибка, равная +0,36 В. Как можно понять из приведённых данных, в случаях, когда при расчёте разности между вычисленными и табличными

потенциалами используются потенциалы систем Ag/AgX с положительным знаком, эта ошибка имеет положительный знак. Если эта величина входит в расчёт несколько раз, тогда ошибка алгебраически суммируется. В случае вычисления по (7), которое не содержит потенциала системы Ag/AgX , ошибка имеет отрицательный знак. Вопрос о причинах появления систематической ошибки в расчётах заслуживает специального рассмотрения.

В результате проведённого исследования нам представляется возможным связать абсолютные электрохимические потенциалы систем, содержащих соли одновалентного серебра, с уровнем Ферми соответствующей соли. Расположение нижнего края зоны проводимости представляется возможным связать с абсолютным электрохимическим потенциалом системы Ag/Ag^+ при концентрации Ag^+ , соответствующей этому потенциалу, а верхний край валентной зоны – со стандартными потенциалами соответствующих систем X^-/X_2 .

На первый взгляд, может показаться странным, что характеристики твёрдой соли, имеющей реальную, а не стандартную концентрацию, согласуются со стандартными электрохимическими потенциалами. Однако не следует забывать, что так называемые стандартные (табличные) потенциалы электродов второго рода тоже включают в себя реальную, а не стандартную концентрацию соответствующей соли – через величину произведения растворимости соли. Кроме того, применяемые при расчётах величины электрохимических потенциалов систем Ag/AgX и X^-/X_2 зависят от активности анионов X^- одинаковым образом. Поэтому разность этих потенциалов равна разности стандартных потенциалов этих систем.

НАУЧНО-ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ "СТЫКОВКИ" ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ С ФИЗИЧЕСКИМИ

Как известно, химические и электрохимические свойства веществ обуславливаются их свободной энергией Гиббса, то есть их электрохимическим потенциалом. Так, например, произведения растворимости, константы реакций, константы комплексообразования и т.д. определяются стандартными потенциалами. Последние связаны с элементами зонной структуры и через них – с другими физическими параметрами веществ.



Рис. 2. Стыковка зонной структуры солей серебра со стандартными потенциалами систем Ag/AgX и X/X_2 .

Пользуясь выведенными соотношениями, становится возможным, не проводя трудоёмких измерений, определять со значительно более высокой точностью из электрохимических данных элементы зонной структуры солей серебра: расположение краёв запрещённой зоны, уровня Ферми, ширины запрещённой зоны и др. Возможно также и обратное: для узкозонных соединений, у которых определить зонную структуру значительно легче (так как не требуется сверхвысокой очистки вещества от примесей), можно вычислять электрохимические и химические параметры. Например, определять произведение растворимости, которое у таких соединений чрезвычайно мало. Несколько примеров полезной для химии и физики такого рода стыковки приведены в [3].

Новые перспективы открываются для теории растворов. Принимая за основу вместо разбавленных растворов (где взаимодействие частиц мало) насыщенные растворы (где оно максимально) приходим к выводу, что растворы должны обладать дискретными характеристиками, отражающими дискретность энергетической структуры солей, находящихся в равновесии с раствором [13, 17,18]. Таким образом, проведение стыковки может быть полезным не только в теоретическом, но и в практическом аспектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенкович С.Л., Андреев А.А., Жузе В.П. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. С. 1154.
2. Uosaki K., Kita H. // Mod. Asp. Electrochem. 1986. V. 18. P. 1.
3. Лидоренко Н.С., Оше А.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 658.
4. Vijn A.K. // Mod. Asp. Electrochem. 1985. V. 17. P. 1. Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 1.

5. Schmickler W., Schultze J.W. // Mod. Asp. Electrochem. 1985. V. 17. P. 357.
6. Notoya K., Matsuda A. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3922.
7. Reiss H. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 247; J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3783.
8. Rockwood R.L. // J. Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 554.
9. Pleskov Yu.V. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1691.

10. Gerischer H., Ekardt W. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. P. 393.
11. Trasatti S. // Electroanalyt. Chem. 1982. V. 139. P. 1.
12. Bockris J.O'M., Khan S.U.M. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 2648.
13. Оше А.И. // Тез. IV обл. конф. по электрохимии. Тамбов: СНТО, 1984. С. 10.
14. Gomer R., Tryson G. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4413.
15. Berry Ch. // Photogr. Sci. and Eng. 1970. V. 18. P. 169; 1975. V. 19. P. 93. '
16. Jeanicke W. // Croatica Chem. Acta. 1972. V. 44. P. 157.
17. Оше А И., Бороздина Н.Н. // Тез. докл. VI. Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1982. С. 74.
18. Оше А.И. // Тез. докл. конф. "Перспективы научно-техн. развития МГО КВАНТ ЭМП". М., 1990. С. 119.

Стр. 523-528.

18 МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД,

Москва, апрель 2007г.
(Тезисы докладов)

Т. 2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии

СИСТЕМНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВ

А.И.Оше, Е.К.Оше

ИФХЭ им. АЛ. Фрумкина РАН, МОИП Москва

При системном рассмотрении констант химических реакций, ряд исследователей отмечали существование корреляции химических констант с физическими константами участвующих в реакции веществ. Наиболее чётко такая корреляция обнаруживается для электрохимических констант, точные значения которых хорошо известны. Так строгая корреляция констант выявлена для стандартных электрохимических потенциалов и элементов зонной структуры оксидов и солей [1], реакционной способности веществ (каталитической, адсорбционной, коррозионной и др.) [2–7]. При этом оказалось, что все эти константы отличаются друг от друга на величину, равную или кратную изменению стандартных энергий Гиббса на 0,3 эВ [4, 5]. Такие же изменения наблюдались для тепловых эффектов химических реакций [8]. Нам удалось установить, что при правильной стандартизации энергии не только эти изменения, но и сами величины исследованных параметров, будучи размещены на единой шкале, совпадают друг с другом или с соответствующими величинами, кратными 0,3 эВ.

Рассмотрена природа корреляции полупроводниковых параметров оксидов и солей (ширины запрещённой зоны, положения на шкале потенциалов дна зоны проводимости и потолка валентной зоны) с их электрохимическими потенциалами [6, 7]. Все эти установленные корреляции свидетельствуют о существовании единой основы у различных химических и физических констант веществ.

Практическая польза такой системной «стыковки» химических констант веществ с физическими заключается в том, что можно, например, в случае широкозонных оксидов и солей определять их полупроводниковые параметры, используя известные электрохимические данные и не проводя, таким образом, сложно выполнимых измерений. И наоборот – трудно измеряемые химические параметры (например – растворимость узкозонных полупроводниковых соединений) вычислять по легко определяемой у них ширине запрещённой зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.К. Оше, А.И. Оше. Электрохимия. 1997, 33, 523.
2. Е.К. Оше, А.И. Оше. Бюллетень Моск. общества испытателей природы. 2006.
3. А.К. Vijh, Mod. Asp. Electrochem. 1985, 17, 1.
4. Н.Н. Бороздина, А.И.Оше. Тезисы докл. VI Всесоюзн. конф. по электрохимии. 1982, 2, 74.
5. А.И. Оше. Тезисы IV обл. конф. по электрохимии, Тамбов СНТО, 1984, 10.
6. Н.С. Лидоренко, А.И.Оше. Доклады АН СССР. 1980, 250, № 3, 258.
7. А.И. Оше, К.Х.Урусов. Тезисы докл. VI Всесоюзн. Конф. по электрохимии. 1982, 2, 75.
8. А.Г. Разумников. Труды Новочеркасского политехнического института. 1956, 27, 78.

6. КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ

6.1. Методология выявления квантов

Изучение параметров разных природных систем наводит на мысль о возможной количественной их корреляции [1-3]. Интересно было проверить это, так же, как и догадку, появившуюся ещё в студенческие годы при создании мембран для электродиализа под руководством проф. А.Н. Григорова. В догадке была попытка объяснить эмпирические правила аддитивности молекулярной рефракции, парахора и электроотрицательности разных веществ и атомов их квантованностью [4]. Позже такое квантование было действительно доказано на примере стандартных потенциалов электродов второго рода [5] и точек нулевого заряда разных металлов и разных кристаллографических их граней [6].

Чтобы выявить и изучить квантование вначале требовалось разработать для этого специальный метод, так как существующие в тот момент методы были сложны и недостоверны. Поэтому сначала пришлось разработать эмпирический кластерный анализ. Выявление вместо точных величин квантов их кластеров было вынуждено некоторой размытостью опытных данных. Часто эта размытость обуславливалась ошибками опытов, а чаще – невыполнением при этом условия целостности изучаемых объектов и одинаковой стандартизации их свойств. Надо было уметь выявлять и исключать из рассмотрения данные для смесей разных объектов. Ими в электрохимии являются реакции с дробными стехиометрическими коэффициентами, смеси с разной кристаллической структурой участников реакций и отсутствие учёта влияния на них окружающей их среды.

Эмпирический метод кластерного анализа включает такой порядок приёмов. Вначале визуально определяют наличие на общей для исследуемых однотипных данных шкале явно выраженных их кучностей. Для них строят

кривые распределения и по их максимумам находят значения «опорных» точек и расстояния (шаги) между ними. Затем проводят системную экспертизу влияния на них разных факторов, чтобы узнать, относятся ли они к единой совокупности с одинаковыми статистическими параметрами или в них действует несколько групп данных с разными параметрами. Затем для наиболее вероятных значений у однотипных данных оценивают шаг между максимумами их кривых распределения и его постоянство во всем интервале изучаемых величин. При этом следует иметь в виду, что в некоторых кластерах может оказаться недостаточное количество точек для полноценного статистического анализа или что некоторые их значения могут вообще отсутствовать, хотя, возможно, не потому, что там их нет, а потому, что в этой области просто ещё не проводились измерения. Чтобы не пропустить такие «скрытые» состояния и повысить тем самым познавательную силу анализа, применялся приём «накопления точек». Он заключается в суммировании всех точек у однотипной совокупности всех кривых распределения при наиболее вероятном шаге. Для полученной таким образом суммарной кривой распределения находят наиболее вероятное значение, среднеквадратичную его ошибку и статистическую надёжность. Статистическая надёжность – это мера полноты охвата точками кривой распределения в пределах среднеквадратичной её ошибки, относительно общего количества точек во всей кривой распределения. Для Гауссовой кривой распределения надёжность определяется отношением величины шага к среднеквадратичной ошибке. Если в исследуемом случае действует не этот нормальный, а какой-либо иной закон распределения, это не является важным, так как требуется знать не абсолютные значения надёжностей, а лишь их соотношение у разных объектов при одинаковом законе их распределения. Проводя эту процедуру многократно при разной величине шага,

выявляют шаг с максимальной статистической надёжностью. При этом уверенно указывает на квантование надёжность, превышающая 90%, тогда как надёжность ниже 85% указывает на его отсутствие. Полученные этим способом оценочные значения параметров квантования затем уточняют с помощью итерации. Для этого кластерный анализ многократно повторяют под контролем надёжности с разными, наперёд заданными сочетаниями величины шага и опорной величины. Максимальная надёжность выявляет искомые, наиболее вероятные значения этих параметров. Метод итерации распознаёт и наиболее вероятный шаг среди шагов, кратных друг другу. Для этого берётся максимальный наиболее вероятный шаг с минимальной среднеквадратичной ошибкой.

При смешанной совокупности данных с разными параметрами квантования применяется такой приём. Под контролем надёжности проводят системную экспертизу признаков и факторов, влияющих на параметры квантования. Затем по наиболее эффективному фактору исследуемую совокупность разбивают на группы, которые затем исследуют по отдельности, уточняя методом итерации параметры их квантования. Для подтверждения полученных выводов работу завершают предсказанием и проверкой их на каком-либо новом экспериментальном материале. Понятно, что наиболее точные результаты метод кластерного анализа будет давать лишь при достаточно большой выборке однотипных данных. Причём важно, чтобы эта выборка составлялась по данным из одного, не зависящего от исследователя, источника, причём без каких либо купюр, чтобы оградить результаты анализа от влияния субъективного фактора.

6.2. Квантование стандартных электрохимических потенциалов

Электрохимические потенциалы реакций, умноженные на величину единичного заряда электрона, являются мерой их энергии. Поскольку заряд электрона величина постоянная, изучение свойств потенциалов эквивалентно изучению свойств их энергий. Впервые квантованность потенциалов была обнаружена при исследовании стандартных потенциалов электродов второго рода, содержащих соли серебра [8-11]. Позже она была подтверждена изучением стандартных потенциалов многих других электродных реакций в водной [12,13] и в 18-ти различных неводных средах [14].

Для стандартных потенциалов реакций в водном растворе достаточно большой массив точных данных приведён в справочнике [7], который был использован нами без купюр. Первоначальный анализ этих данных дал обескураживающий результат. Так, для всех 72-х реакций ионизации металлов и выделения свободных анионов в водном растворе кластерный анализ выявил шаг 0,3эВ со статистической надёжностью, не превышающей 90%, что было не достаточно для уверенного вывода о существовании их квантования. Проведённая затем системная экспертиза влияния на надёжность квантования энтропий реакций, величин и знака зарядов ионов, входящих в электродную реакцию, а также данных, полученных расчётом по другим реакциям, выявила, что наиболее значимым для статистической надёжности квантования фактором является величина и знак заряда ионов. Разбиение совокупности потенциалов по этому фактору увеличило надёжность квантования в каждой из исследованных групп данных до 97% [11]. При этом надёжность была тем выше, чем большее количество реакций входило в исследуемую группу. Поэтому самая высокая надёжность была у реакций с одновалентными ионами, которых было наибольшее количество. С высокой

надёжностью было установлено, что значения потенциалов реакций смещаются при изменении заряда ионов на единицу каждый раз на одинаковую величину: на $-0,06$ В для реакций ионизации металлов с образованием катионов и на $+0,06$ В для реакций выделения свободных соединений из анионов. Экстраполяцией определён потенциал, при котором заряд ионов равен нулю, то есть нулевой опорный потенциал, характеризующий сам растворитель. Для воды он оказался равным $+0,120$ В отн. НВЭ.

Все расчёты проводились для потенциалов реакций, приведённых в [7], рассчитанных, как это принято в справочниках, на один электрон, хотя в реальных реакциях участвуют « n » электронов. Если рассматривать не фиктивные потенциалы реакций с одним электроном, а реальные их вольтэквиваленты, тогда обнаруживается, что все они зависят от заряда ионов квадратично. Эта закономерность аналогична известной зависимости для уровней энергии электронов в атоме. Можно поэтому думать, что этот факт, так же, как, по видимому, и «принцип запрета» Паули является проявлением одного и того же единого закона квантования энергий.

Зависимость потенциалов реакций от заряда ионов очевидно обусловлена взаимодействием ионов со средой, – растворителем, в котором протекает исследуемая реакция, то есть отображает величину сольватных чисел ионов и квадратичную их зависимость от заряда иона. Этот факт может послужить основанием для разработки нового подхода к созданию теории растворов. Введение в стандартные потенциалы поправок на энергию сольватации ионов повышает надёжность квантования до $99,8\%$, при величине шага кванта $0,30$ эВ.

Итак, проведённое кластерное исследование стандартных электродных потенциалов в водной среде выявило нижеследующее [11]. –

1. Потенциалы реакций отличаются друг от друга на постоянный шаг, равный или кратный 0,30 эВ, который не зависит от природы участников реакций и природы растворителя, в котором они идут.

2. Квантованные потенциалы, собранные на общей для них шкале попадают на одинаковые значения или значения, отстоящие от них на целое число квантов независимо от природы реагентов и среды.

3. Потенциалы ионов смещаются квадратично с их зарядом из-за сольватации, что может послужить основой для теории растворов.

4. Исключением из этого правила является ион водорода, который ведёт себя в воде не как гидроксоний, как обычно считают, а как дигидроксоний, что согласуется с работой [12].

5. Потенциалы всех, в том числе и комплексных, ионов зависят от величины и знака заряда и стехиометрического коэффициента.

Квантование, аналогичное рассмотренному выше, было получено также и для стандартных электрохимических потенциалов в 18-ти разных неводных средах, хотя и с несколько худшей надёжностью из-за меньшего количества известных для них данных [14].

6.3. Квантование энергий других процессов

Квантование энергетических параметров электрохимических систем количественно согласуется с установленными энергиями в разных других науках: химии, биохимии, физики и т.д. Фрагменты такого квантования энергий отмечались ранее в работах разных исследователей. Это отмечалось в работах Дж. Томсона и А.Г. Разумникова и др, установивших квантование энергий некоторых химических реакций с квантом 12,5кКал/М, что соответствует 0,6 эВ. В работе Л. Полинга установлено квантование констант силы кислот по пять порядков

величины на каждый протон [16]. Как легко показать, это соответствует изменению энергии каждый раз на 0,3 эВ. Полинг ввёл в химию также по сути дела квантовое понятие электроотрицательность для энергий химических атомов в их соединениях [16]. В биохимии установлено и используется понятие «энергия макроэргической фосфатной связи», равная 0,3 эВ. [17]. С химической точки зрения эта энергия не является только фосфатной и не макроэргическая. Она равна, например, энергии химически самой слабой (водородной) связи. Кластерное исследование стандартных потенциалов 40 разных биохимических реакций, собранных в [18], показывает, что все они в первом приближении тоже квантованы с шагом 0,3 эВ. Аналогичное квантование в физике полупроводников проявляют энергии ширины запрещённой зоны и расположение её краёв, поскольку они задаются квантованными электрохимическими энергиями. Можно, таким образом, считать, что стандартные энергии разных электрохимических, химических, физических и биохимических процессов квантованы с шагом 0,3 эВ или с целочисленно кратными ему шагами. Заметим, что квантование энергии моля любого вещества, эквивалентно квантованию энергии каждой отдельной его частицы, так как по закону Авогадро в каждом моле вещества содержится одинаковое число его частиц.

Несмотря на казалось бы небольшую величину кванта энергии в 0,3 эВ, изменение соответствующих ему логарифмов различных свойств веществ (скоростей реакций, растворимости, реакционной способности, констант комплексообразования, кислотнощелочного равновесия и т.д.) соответствует их изменению в сто тысяч раз на каждый квантовый шаг. При этом величина кванта, из общего числа которых складываются стандартные энергии разных процессов, очевидно, не зависит от конкретной их природы и от природы среды, в которой реализуются эти кванты. Учитывая линейную стыковку

энергий разных процессов, полученный результат указывает на существование всеобщего квантования энергий с шагом, примерно равным 0,3 эВ у всех природных процессов в любой среде. Заметим, что установленные здесь законы квантования проявляются только тогда, когда исследуются стандартные цельные системы, а не смеси.

Несмотря на фундаментальную роль квантования энергий разных процессов в природе, впервые надёжно оно было установлено у стандартных электрохимических потенциалов в интервале от -4,0 до +4,0 эВ, то есть включало около трёх десятков шагов по 0,30 эВ. Причина этого заключается, по-видимому, в высокой точности этих данных и в достаточно большом исследованном их количестве.

Фрагменты квантования энергий и связанных с ним свойств у разных природных систем наблюдались неоднократно в разных науках, но всеобщий его характер не был замечен из-за слишком узкой специализации и связанными с этим разными единицами измерений в них. Так, например, квантование констант для силы кислот по пять порядков величины было замечено у констант силы кислот и теплот нейтрализации кислот основаниями [16], которые соответствуют изменению энергии на один квант в 0,30 эВ. Двойной квант, равный 12,5 кКал/М, установлен для энергий взрыва [19]. Четверной квант, равный натуральному логарифму «e», возведённому в его же степень, известен для размеров живых систем [20], для времени изменения эволюционной памяти многих систем природы [18] и даже для известной в археологии датировки расположения разных культурных слоёв. Шестикратный квант (это «2» в шестой степени) имеют фуллерены, состоящие из 64 атомов углерода и законы образования генетических материалов [21]. И так далее. Всем этим разнородным природным явлениям соответствует в

электрохимических единицах целое число квантов по 0,3 эВ.

Установленное квантование энергий и соответствующих им логарифмов различных свойств веществ можно попытаться объяснить действием какого-либо дискретного материального носителя энергии. Например, протонов, электронов, фотонов, флогистонов или каких либо других частиц. Ими, очевидно, не могут быть электроны, так как стандартная энергия одного их моля равна 0,059 эВ, что в пять раз меньше моля энергии электрохимического кванта 0,3 эВ. Не могут ими быть и флогистоны, энергия которых больше кванта в два раза. Ими могли бы быть, например, протоны или нейтроны, энергии которых в стандартных условиях как раз равны 0.3 эВ. Но квантование энергий наблюдается и у реакций, в которых ни протоны, ни нейтроны в явном виде не участвуют. Всеобщий характер квантования энергий в принципе можно попытаться объяснить квантованием энергии общей для всех природных систем среды, например, вакуума, если он способен подобно растворителю в электрохимии навязывать всему, что в нём находится, свою, квантованную с шагом 0,3 эВ, энергию. В этом случае можно действительно ожидать, что такому же квантованию будут подчиняться любые энергетические процессы. Но тогда вначале надо доказать, что энергия вакуума квантована с этим шагом. То есть перенести решение проблемы на пока ещё слабо изученную почву.

6.4. Выводы

С помощью специального эмпирического кластерного анализа установлено для стандартных энергий 70-ти электрохимических процессов их квантование с шагом 0,30 эВ со статистической надёжностью 97 %. Показано, что это квантование не зависит от природы реагентов и растворителя, но квадратично зависит от заряда ионов и соответственно от сольватных чисел и стехиометрических

коэффициентов участников реакций, Такое же квантование, но с меньшей величиной статистической надёжности из-за меньшего количества исследованных реакций, установлено у биохимических, химических, физических и других процессов. Линейная корреляция энергий, исследуемых в разных науках, подтверждает предположение о наличии у них энергетических инвариантов.

Цитированная литература

1. Р. О. ди Бартини. Некоторые соотношения между физическими константами. // Доклады АН СССР. 1965. Т.163. №4. С.861-864.; // Проблемы гравитации и элементарных частиц. М.: Атомиздат. 1966. С.249-268.

2. Новицкий В. Камень преткновения в физике.// Техника молодёжи 1990. №5. С.18-29.

3. Смирнов Г. Числа, которые преобразовали мир. Там же. 1981. №1.С.35-40.

4. Шарапова (Оше) А.И. Создание мембран из анионитов и катионитов для электродиализа. Дипломная работа. Химфак ЛГУ. 1952. 65 с.; Григоров О.Н., Куликова К.Ф., Шарапова А.И. Получение и применение мембран для электродиализа. Доклады АН СССР. 1954. Т. С1У. №3. С. 501-503.

5.Оше А.И., Бороздина Н.Н., Дискретность значений стандартных электродных потенциалов. // VI Всес. Конф. по электрохимии. 1982. Т.2. С. 74.

6. Оше А.И., Урусов К.Х. Абсолютные потенциалы и нулевые точки. Там же.1982.Т.2. С.75.

7. Milazzo G., Garoli S. Tables of Standard Electrode Potentials. 1978. N.J. Wiley Snt. Publ. 440 p.

8.Лидоренко Н.С., Оше А.И. О стандартных потенциалах электродов, содержащих соли серебра, и собственной разупорядоченности этих солей. // Докл. АН СССР. 1980. Т.250.№3.С.658-661

9. Оше А.И. Разупорядочение и обратимость хлорсеребряных электродов. // 3 Обл. Конф. «Электрохимия и коррозия металлов» Тамбов: ТГУ. 1982. С.65.

10. Оше Е.К., Оше А.И. Стандартные потенциалы электродов, содержащих соли серебра и зонная структура этих солей. // Электрохимия. 1997. Т.33. №5. С.523-528.

11. Оше Е.К., Оше А.И. Системный кластерный анализ электрохимических данных. // Вестник Тамбовского Гос. Унив. 2002. Т.2. Вып. 7. С.263-267.

12. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водном растворе. М.: ИЛ. 1954. 396 с., С.33.

13. Оше Е.К., Оше А.И. Квантование энергий как основа квантования свойств природных объектов. // Математич. методы анализа цикличности... :МГОУ. 2004. С.19-23.

14. Оше А.И., Оше Е.К. Квантование энергий природных систем. Там же. 2008. С.196-201.

15. Оше Е.К., Оше А.И. Кластерный анализ потенциалов ионизации серебра в водной и других конденсированных средах. // Матер. Всес. Конференции ФАГРАН. 2002. Воронеж: ВГУ. С.110.

16. Разумников А.Г. Термохимические закономерности. // Тр. Новочеркасского Политехнич. института. Новочеркасск: Министерство высшего образ. 1948. Т.19/33. С.72-83; 1956. Т.27/41. С.78-125.

17. Полинг Л., Полинг П. – Химия. М.: Мир. 1978. а)С.349-351. б)С.156-158.

18. Гринченко С.Н. – Системная память живого. М.: Мир. 2004. 512с. С.483-486; Метаэволюция. М.: ИПИ РАН. 2007. 456с.

19. См. также №№ 164, 165, 179, 181 в Списке научных трудов Оше А.И. в Приложении.

7. КВАНТОВАНИЕ МАСС ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

7.1. Экспериментальные данные

К настоящему времени для масс целостных природных систем накоплен большой объём экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне значений, от масс вакуум-квантов до массы Вселенной. Интересно было узнать, есть ли и у них кванты, такие же, как кванты энергий и соответствующих им свойств, что можно было ожидать, если их связывает через квадрат скорости света известное линейное уравнение [1].

В таблице 1 собраны данные для масс целостных природных систем, взятых из работ, указанных в соответствующих ссылках. Массы даны в килограммах. Оказалось, что квантуются не сами массы, а лишь их логарифмы. Поэтому в таблице приведены логарифмы масс, которые для удобства сравнения их друг с другом выражены в числе содержащихся в них квантов, то есть поделены на величину шага квантования. Этот шаг был определён заранее кластерным анализом логарифмов всех исследуемых масс. Шаг оказался по величине равным шагу для энергий различных природных систем, причём даже с несколько большей, чем у них, точностью. С надёжностью 99,8% он равен 0,301. В таблице кроме чисел квантов по 0,301, содержащихся в логарифмах масс, даны также и их отклонения (ошибки) от целочисленного их значения, выраженные в %% от величины одного шага.

В данных, приведённых в таблице, можно видеть, что в диапазоне более 500 квантовых шагов действует единый закон квантования логарифмов масс с шагом 0,301 и со среднеарифметической ошибкой у каждого шага, составляющей примерно 20% от величины одного шага. Эта ошибка в некоторых случаях может составлять заметную долю от одного кванта, достигая иногда его трети.

Табл.1. Логарифмы масс, поделённые на 0,301 и их ошибки

Название системы	Число квантов	Ошибка % шага	Ссылки	Примечание
Вакуум-квант	-238	- 22	3	
Гравитон	-216	–	4	Оценка
Фотон	-167	+16	3	
Флогистон	-119	- 21	5	
Электрино	-117	+19	6	
Нейтрино	-105	- 30	5	
Электрон	-100	+ 4	2, 3,1,	
Нейтрон	-89	+5	2, 5, 1	
Планкеон	-28	-	2	Оценка
Плутон	+73	+ 2	2, 5, 6	
Вулкан, Луна	+76	- 21	2,5,6, 7	
Меркурий	+78	+13	2, 5, 6	
Марс	+79	+8	2, 5, 6	
Венера	+82	+1	2, 5, 6	
Земля	+82	+30	1,2,5, 6	
Уран	+86	+17	2, 5, 6	
Нептун	+86	+41	1, 6,	
Прозерпина	+88	–	6,7	Оценка
Сатурн	+89	- 13	1,2,5, 6	
Юпитер	+ 91	- 38	2, 5, 6	
Ядро Солнца	+100	+7	2	

Солнце	+102	+7	1,2,6	Оценка
«Чёрная дыра» Галактики	+110	+3	Интернет	Оценка
-«- в Стрельце	+122	+11	-«-	Оценка
-«- максимал.	+134	+14	-«-	Оценка
Галактика	+150	-	1, 3	Оценка
Вселенная	+281	-	3	Оценка

Это наблюдается, например, для масс нейтрино и Солнца, точные данные для которых трудно определяемы. Заметные ошибки есть и у масс Земли, Нептуна и Юпитера, – планет с крупными спутниками, чьи массы при расчётах не принимались во внимание.

Таким образом, установлено, что в диапазоне более 500 шагов действует закон квантования логарифмов масс природных систем с шагом 0,301 со статистической надёжностью 99,8 %.

7.2. Обсуждение результатов

Итак, оказалось, что кластерный анализ экспериментальных данных действительно выявляет квантование; но не самих масс природных систем, а их логарифмов. То есть массы ведут себя не как кванты энергии, а как производные от энергий свойства систем. Если правильно подобрать для квантов энергий и для квантов логарифмов масс единый нуль отсчёта, то можно увидеть, что у разных природных систем все они изменяются синхронно.

В работе В.Подвысоцкого тоже было замечено, то массы планет Солнечной системы, начиная от массы

Плутона, закономерно увеличиваются по закону геометрической прогрессии со знаменателем два, если за единицу принята масса Земли. При этом число квантов по 0,3013 в его работе совпадают с числом квантов, установленных в нашей работе (см. таблицу №1). Однако начиная с массы Венеры, которая по нашим данным совпадает с массой Земли, – между нашими данными возникают расхождения. Их демонстрирует таблица 2, где даны вычисленные по данным Подвысоцкого числа квантов масс планет, отклоняющихся от закона геометрической прогрессии (см. в [7]), которые, чтобы подогнать их к этому закону, пришлось вычислять через суммирование масс соседних планет.

Таблица 2. Суммарные и целочисленные числа квантов масс планет и отношение данных работы Подвысоцкого к данным таблицы 1

Планеты	Число квантов масс по [7]	Число квантов масс по табл. № 1	Их соотношение
Венера	80 ÷ 81	82	Меньше на 25%
Уран	83 ÷ 84 ÷ 85	86	Меньше на 13%
Нептун	86	87	Меньше на 50%
Сатурн	87 ÷ 88	89	Меньше на 25%
Юпитер	89 ÷ 90	91	Меньше на 25%

Большое число теоретических работ посвящено, как известно, разработке единой теории поля, которой по собственному их признанию, теоретики безуспешно

занимаются почти столетие [3,8]. Эти работы, по нашему мнению, методологически уязвимы уже прежде всего потому, что в них из рассмотрения исключено важное составляющее всех полей – свойства среды, в которой эти поля реализуются, то есть свойства так называемого вакуума. Между тем имеются серьёзные аргументы в защиту существования и роли вакуума в природных процессах. К современным работам в этом плане следует отнести работы В.И. Штепы [2], Хаббла [9] а также Д.И.Менделеева, который включил квант вакуума нулевым элементом в свою периодическую таблицу [10]. Методологически неудачными нам представляются также и попытка построить единую теорию поля формальным объединением уравнений, описывающих поля разной природы [8], что неправомечно, если эти формулы не имеют единой системной основы. В работе [3] даны массы 6-ти выбранных природных систем и установлено, что в логарифмическом масштабе они квантованы с шагом, равным её изменению каждый раз на 30 порядков величины. Это равно действию 6-ти кратного кванта по 0,301. Эта дискретность не обсуждается автором. Вместо её причин и значения для теории поля автор предлагает усложнять и так уже достаточно сложный используемый им математический аппарат [3]. В таблице 3 даны логарифмы этих 6-ти масс, измеренных в граммах. В ней даны также числа содержащихся в них квантов по 0,301 и их ошибки в числе вычисленных теоретически целочисленных квантов по 0,301.

Из таблицы можно видеть, что у логарифмов масс разных систем действительно наблюдается квантование с шагом, который больше нашего кванта на два порядка. Заметим, что точность у целого числа квантования у этих масс невелики, особенно у фиктивных систем, названных автором «*минимон*» и «*максимон*».

Таблица 3. Кластерный анализ масс природных систем

[3]

Природный объект	Логарифм массы, в граммах	Число квантов 0,301	Ошибка, в% от шага
Вселенная	около +56	+186	+3
Земля	около +27	+90	-30
Максимон	- 4,66	-16	-47
Нейтрино	- 31,30	-104	+2
Минимон	- 34,4 6	-114	-46
Гравитон	Около -65	-216	+8

Причина установленного в этой работе слишком крупно масштабного квантования, очевидно, обусловлена отсутствием данных для промежуточных масс или, скорее всего, во внимании только к бросающимся в глаза большим квантам. И хотя сам автор разумно замечает, что «...формирование более абстрактного математизированного понимания физики всё более отдаляет нас от понимания истинной картины бытия», он и далее всё же уповает на необходимость усложнения нужных для построения теории поля математических уравнений. И при этом не уделяет внимания замеченному им же самим факту квантования логарифмов масс этих, исследованных им систем природы. Эту работу, несмотря на невысокую точность приводимых в ней данных, всё же можно считать независимым подтверждением нашего вывода о квантовании логарифмов масс природных систем. Однако, этот вывод, как и наш, противоречит данным таблицы размерностей, где массы связаны с энергией линейным (через квадрат скорости света) законом, а не через логарифмическую связь.

7. 3. Выводы

Кластерное исследование масс природных систем приводит к выводу, что с шагом 0,301 в интервале более 500 квантовых шагов и со статистической надёжностью 99,8 % квантуются не сами массы, а их логарифмы. Причём квантованы они синхронно с квантованием соответствующих им энергий. Такое квантование масс указывает на существование в природе общего для них инварианта. Оно также показывает пользу возврата к приёмам системно-интегративного мышления, которое в древности применялось в большей степени, чем теперь, когда превалирует аналитическая методология.

Цитированная литература

1. Физический энциклопедический словарь. 1983. М.: Сов. энцикл. С. 903.
2. Штепа В.И. – Единая теория поля и вещества с точки зрения логики. 2006. М.: Ком-Книга. 366 с.
3. Мартынов А.А. Вопросы взаимосвязи структуры и энергетики макро- и микромира. // 2002. Вестник Тамбовского Университета. Сер. Естественные и технические науки. Том 7, вып. 3. С.413-420.
4. Разумников А.Г. Термохимические закономерности // 1956. Тр. Новочеркасского Политехнического института. Новочеркасск: НПИ. Т. 27/41. С.73-101.
5. Базиев Д.Х. – Основы единой теории физики. 1994. М.: Педагогика. С.: 525, 536, 538, 622.
6. Морозов Г.В. Квантование гравитационного поля. // Журнал «Русская Мысль».1992. № 1. «Общественная польза». С. 27-43.
7. Васильева Е. Загадки неоткрытых планет. // НЛЮ. 2008. №11.С.2.
8. Герловин И.Л. – Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. 1990. Ленинград: Энергоатомиздат. 432 с.

9. Чернин А. – Космология: Большой взрыв. 2005. Фрязино: Век 2. 64с.

10. Родионов В.Г. Место и роль мирового эфира в истинной таблице Д.И.Менделеева. // ЖРФМ. 2001. № 1-12. С. 37-51.

11. См. также №№ 173 и 180 в списке научных трудов Оше А.И. в Приложении.

8. КВАНТОВАНИЕ МИРОВЫХ КОНСТАНТ

8.1. Постановка вопроса

Представляет определённый интерес выяснить, существует ли квантование ещё каких либо иных свойств природных систем кроме логарифмов их масс. Этого можно было ожидать, если принять предположение Шарапова о том, что все свойства природных систем взаимосвязаны и взаимообусловлены через их энергию. Для проверки этого проведено кластерное изучение 21-ной «Мировой константы», которые лежат в основе различных физических законов природы, собранных в работах Р. ди Бартини [1,2].

Кластерный их анализ показывает, что и здесь квантуются не сами константы, а их логарифмы, как можно это видеть из таблицы 1 [3,4]. В ней, для удобства сравнения друг с другом этих логарифмов разных свойств природы, они поделены на величину шага их квантования. Шаг был определён заранее кластерным анализом совокупности логарифмов всех этих констант. Он оказался равным 0,301 с 99,9%-ной статистической надёжностью для данных, приведённых в столбцах левой половины таблицы 1 и 0,3010 с 99,99%-ной надёжностью для данных, приведённых в правой половине таблицы [3, 4].

Таблица 1. Логарифмы Мировых констант, поделённые на шаг квантования.

Название константы	Нестандартные конст.	Ошибка % шага	Стандартные конст.	Ошибка, % шага
Число эл. актов	+ 422	- 24	+ 422	- 24
Космич. действие	+ 328	+ 31	+ 286	+ 47
Число элем. экземпл.	+ 281	+ 17	+ 281	+ 17
Космическая масса	+ 191	+ 34	+ 143	- 16
Космич. радиус	+ 99	- 10	+ 141	- 41
Частота Компт.	+ 66	- 26	- 11	+ 25
Космич. период	+ 64	+ 9	+ 141	- 41
Отношение зарядов	+ 59	+ 4	+ 69	- 3
Фундам. скорость, С	+ 35	- 20	0	0
Отношен. масс	+ 11	-16	+11	- 16
Пост. Зоммерфельда	+ 7	+ 10	+ 7	+ 10
Постоянная гравитации	- 24	+ 15	- 4	+ 35
Заряд электрона	- 31	+ 4	- 69	+ 3
Рад. инв. эл-на	- 42	+ 31	0	0
Магнетон Бора	- 70	+ 24	- 63	+ 13
Масса нуклона	- 79	+ 1	- 127	- 9
Пост. Планка	- 87	+ 3	- 128	- 18
Масса электрона	- 90	+ 17	- 138	+ 7
Космическая плотность	- 283	+ 17	- 283	- 16
Электр. радиус электрона	- 113	- 31	- 68	- 29

Гравит. радиус электрона	- 183	- 27	- 141	+ 41
Космическая плотность	- 283	+ 17	- 283	- 17

8.2. Кластерный анализ конвенционных констант

В левой половине таблицы приведены данные, относящиеся к константам, измеренным и приведённым в обычно используемых на практике условных (конвенционных) единицах. Они относятся к разнородным свойствам природных систем и имеют поэтому самые различные размерности. Несмотря на это, у их логарифмов, как можно видеть из таблицы, наблюдается единообразное почти целочисленное квантование с шагом 0,301 в широком, более 700 шагов, интервале значений. Надёжность квантования при этом достигает 99,9 %. Это вызвало вначале удивление, так как единицы измерения и размерности у этих разнородных констант сильно различаются. Однако по размышлению стало понятно, что если в принятых, удобных для практики, единицах измерений ошибка в измеренных величинах не превышает стократную или даже тысячекратную, то при логарифмировании она нивелируется, так как такая их разница вносит в квантование с шагом 0,301 (которому соответствует изменение в сто тысяч раз) небольшую ошибку. Так, например, если для одной и той же константы используются в одном случае сантиметры, а в другом метры, или в одном случае граммы, а в другом килограммы, то в вычисленный для них квант 0,301, которому соответствует изменение свойства в 100.000 раз, это внесёт ошибку 0,1% и 1%, соответственно. Среднеарифметическая ошибка для каждого целочисленного числа квантов не превышает 20% шага.

8.3. Кластерный анализ стандартизованных констант

В правых столбцах таблицы приведены логарифмы тех же самых констант, которые даны в левой стороне таблицы. Но они единообразно стандартизованы с помощью приёмов комбинаторной топологии и кинематической системы с целочисленными для длины (от -3 до +6) и времени (от +3 до -6) размерностями. Оказалось, что в этом случае в интервале, охватывающем более 700 квантовых шагов, надёжность квантования достигает 99,99% для шага, равного 0,3010. Среднеарифметическая ошибка остаётся примерно такой же, как и в левых столбцах таблицы, то есть примерно 20% от шага.

Рассматривая абсолютные величины квантов 0,3010 и их расположение на общей шкале для квантов логарифмов разных свойств природных систем – можно заметить, что кроме квантования с шагом, равным 0,3010, намечается ещё одна закономерность. Оказывается, номера квантов по 0,3010, отсчитываемых от нуля (за который принят логарифм скорости света) изменяются в первом приближении согласно закону геометрической прогрессии со знаменателем два. То есть имеются симметрично и последовательно расположенные в обе стороны от нуля кванты с №№: 0, 4, 8, 16, 64, 128, 256 и 512, а кванты с №№ 2 и 32 отсутствуют. Пропуск для этих квантов, возможно, связан просто с отсутствием соответствующих им данных в работах [1,2]. Подтвердить или опровергнуть намечающуюся здесь закономерность имеющихся данных пока ещё недостаточно.

Итак, со статистической надёжностью 99,99% найден шаг квантования логарифмов разных мировых констант, действующий в интервале более 700 шагов, который равен 0,3010 [3,4]. С точностью до десятых долей процента он равен десятичному логарифму двух. К полученному результату удалось прийти, постепенно увеличивая масс

массив исследуемых систем, что повысило надёжность и точность квантования, как можно видеть из данных таблицы №2.

Табл. 2. Величина кванта в зависимости от числа изученных систем

Число исследованных систем	Статистическая надёжность, в %	Величина квантового шага
около 70	90 %	0,3
Около 200	97 %	0,30
519	99,8 %	0,301
705, нестандартиз.	99,9 %	0,301
705, стандартиз.	99,99 %	0,3010
Десятичн. логарифм 2	100,00 %	0,30103

Из таблицы можно видеть, что первоначальные квантовые шаги, полученные для энергий электрохимических процессов в интервале, охватывающем около 70 систем, выявило квант, равный примерно 0,3 с надёжностью 90%. Затем было выявлено квантование с шагом 0,301 и надёжностью 99,8% для логарифмов масс в интервале, охватывающем около 600 квантовых шагов. И, наконец, выявлено квантование логарифмов мировых констант с шагом 0,3010 в интервале, превышающем 700 квантовых шагов с надёжностью 99,99%. Этот квант уже в точности равен десятичному логарифму двух, единому для энергий и логарифмов масс и всех других свойств природных систем. Таким образом, его можно рассматривать как единый, то есть Всеобщий Инвариант природы.

8.4. Выводы

Исследование с помощью кластерного анализа Мировых констант разнообразных свойств природных систем, собранных в работе Р. О. ди Бартини, показывает, что их логарифмы располагаются на общей шкале с шагом, равным 0,3010 в интервале 705 шагов с 99,99%-ной надёжностью. С точностью до сотых долей процента этот найденный экспериментально шаг равен десятичному логарифму двух и совпадает с квантом, описывающим линейное квантование энергий с зависящими от них логарифмами масс природных систем. Поскольку это квантование охватывает массы всех известных в настоящее время косных и живых природных систем (от вакуум-квантов до масс Вселенной), – оно может претендовать на роль искомого «Всемирного Инварианта».

Цитированная литература

1. Р. О. ди Бартини. Некоторые соотношения между физическими константами. // Доклады АН СССР.1965. Т.163. С.861-864.

2. Р. О. ди Бартини. Соотношения между физическими величинами. // Проблемы теории гравитации и элементарных частиц. М.: Атомиздат.1966. С.249.

3. Оше А.И., Оше Е.К. Системная парадигма и квантование Мировых констант. // Математические методы анализа цикличности в геологии. Т.13. Материалы 13 Междунар. Конф. МГОУ. Москва: Воентехиниздат. 2006. С. 1С.190-198.

4. Оше А.И., Оше Е.К. Квантование Мировых констант. // Матем. методы анализа цикличности в геологии. Материалы 14 Междунар. Конф. МОМГОУ. Москва: ГЕОС. 2008. Т.14. С. 206-210.

9. ПРИРОДА ВСЕМИРНОГО ИНВАРИАНТА ПРИРОДЫ

9.1. Нематериальность причины квантования энергий

Кластерное исследование стандартизованных энергетических параметров разных наук показывает, что все они с 99,99%-ной надёжностью располагаются на общей для них шкале с постоянным или кратным 0,3010 расстоянием между ними. Такое же, причём с ещё более высокой, равной 99,99%, надёжностью, проявляется квантование производных от этих энергий логарифмов масс и других свойств природных систем. Такая связь между энергиями и логарифмами свойств у разных объектов природы известна в химических и других науках. Она известна, например, в случае зависимости плотности тока, концентраций участников реакций и констант

Из-за широкой применимости кванта 0,3010 ко всем физическим системам представляется нецелесообразным связывать его, как это делалось в начале данной работы, с разными материальными носителями энергии. Тогда казалось, что квант 0,3 является энергией протонов, хотя на самом деле, как теперь очевидно, он был тем же самым десятичным логарифмом двух, только нераспознанным из-за малого количества изученных в то время систем, а также из-за маскирующего его совпадения с энергией протонов. Широкая распространённость этого кванта могла бы нуждаться в поиске множества разных квантованных носителей энергии. Однако, из-за приближения этого кванта по мере увеличения точности исследования к логарифму двух, – разумнее (с позиции системного подхода) вместо поиска этого множества материальных носителей пытаться, наоборот, рассматривать их все как производные единой нематериальной причины, выражающейся в действии математической величины, равной десятичному логарифму двух.

9.2. Геометрическая прогрессия и самоорганизация – причина квантов

Десятичный логарифм двух описывает, как известно, закон геометрической прогрессии со знаменателем два, то есть изменение исходной целостной величины по закону «2» в степени ($\pm n$), где n равен 0, 1, 2, 3, 4 ... – до бесконечности. Этот закон описывает эволюцию исходной целостной величины как двоичную дихотомию и/или репликацию, осуществляемых через ряд последовательных превращений [1,2]. То есть как раз именно через такие состояния, которые, как показал наш кластерный анализ, свойственны энергиям устойчиво существующих в природе реальных целостных систем.

Закон геометрической прогрессии в принципе не имеет каких либо ограничений в обе стороны от исходной целостной величины; поэтому он должен действовать как до «плюс», так и до «минус» бесконечности. В исследованном нами интервале, охватывающем более 700 квантовых шагов, он включает свойства всех известных в настоящее время целостных природных систем, от вакуум-квантов до Вселенной [3-5]. Это неудивительно, так как он на порядок больше 64-х клеток шахматной доски, с помощью которых персидский шах пытался, по преданию, расплатиться зерном, положив на первую клетку одно зернышко, на вторую два, на третью четыре и далее – по закону двоичной геометрической прогрессии. И ему для этого не хватило урожая всего Мира. В нашем случае число шагов на порядок больше числа этих клеток на доске. Понятно, почему этот, значительно более широкий эволюционный ряд оказывается столь широко охватным. И до тех пор, пока в природе не обнаружатся принципиальные ограничения для действия закона геометрической прогрессии, – кванту 0,3010 можно приписывать статус Всемирного Инварианта эволюции.

Отсутствие границ действия в природе у этого инварианта позволяет экстраполировать его на ещё не

изученные или пока не известные природные системы. Он предсказывает существование в природе систем с массами во много раз больше массы Вселенной или меньше масс вакуум-квантов или реликтового излучения. Измерить их в настоящее время известными средствами невозможно. Но примерная оценка логарифмов масс 3-х «чёрных дыр» в первом приближении подтверждает закон квантования. Действительно, все они содержат в себе целые числа квантов логарифма двух; и эти числа закономерно продолжают шкалу квантования. К тому же они от одной чёрной дыры до другой увеличиваются каждый раз на целое число квантов. В этом можно видеть независимое подтверждение закона квантования природных систем как Всемирного Инварианта.

Квантование энергий природных систем с шагом, равным $0,3010$, является математическим выражением и признаком действия закона двоичной эволюции в природе, которая идёт последовательно по квантовым состояниям. Иными словами по энергиям, равным десятичному логарифму два, умноженному на число шагов, отсчитанных от исходной системы с нулевым номером шага, то есть от энергии нулевого состояния, свойственного исходной системе. Это отображает ряд устойчивых состояний, проходимых эволюцией при равновесной дихотомии и при репликации исходного состояния после воздействия на него повреждающих условий. При этом возникают другие, устойчивые в новых условиях, состояния. Если такого рода воздействия повторять многократно, то получится ряд последовательных эволюционных перемен. Действие Всемирного закона квантования энергий можно, таким образом, представить как причину и свидетельство того, что всё, что имеется в природе, произошло по одному эволюционному маршруту или по одинаковым параллельным маршрутам. Их взаимосвязи нуждаются в дальнейшем исследовании.

9.3. Эволюция и время существования природных систем

Эволюционный ряд как при дихотомии, так и при репликации не обязательно может строиться из совершенно одинаковых половинок, то есть он не обязательно равновесный. Однако только равновесные эволюционные перемены способны при обратном их ходе обеспечить полноценный возврат системы к исходному состоянию с исходными его свойствами. Даже малое нарушение равновесности (симметрии) в исходном состоянии системы, так и у самого процесса эволюции вызовет появление и накопление перекося в системе, потере ею устойчивости и, в конце концов – к её гибели, то есть к превращению этой в другую систему, более устойчивую в новых условиях. Очевидно, таким образом, что степень устойчивости a , следовательно, и время существования природных систем зависят от симметричности действия закона их эволюции [1,2]. Отклонения от него, например, при эволюции по закону «золотой пропорции» нарушает целостность природных систем, препятствуя при обратной после деления её сборке в исходную структуру. Поэтому несимметричные системы в этом случае теряют свою устойчивость и погибают [2]. Таким образом, оказывается, что время жизни любой системы зависит от закона эволюции системы. Оно тем меньше, чем больше её разбалансированность. Замечено, что оно и тем меньше, чем меньше масса системы, как можно видеть из работы [7].

Как было показано раньше, в природе устойчиво существуют только те системы, свойствами которых управляет замкнутый контур из энергетических процессов, протекающих во взаимно противоположных направлениях. Если такой контур составлен из равноценных по мощности процессов, то в условиях достаточно быстрой подачи и отвода участников энергетических процессов он способен существовать неограниченно долго. Но, с другой стороны,

если один процесс хотя бы немного превалирует над другим, то возникает и нарастает энергетический их «перекося», система рано или поздно теряет свою устойчивость и разрушается, скачком превращаясь в другую более устойчивую и самоорганизованную в новых условиях систему. Таким образом, оказывается, что время жизни системы, как и возможность постепенной утраты ею жизнеспособности зависят также и от закона самоорганизации её энергетики и повреждающих её воздействий. Поскольку в природе постоянно происходят какие либо изменения, они способствуют развитию энергетической её разбалансировки, и, следовательно, могут стать причиной её гибели, то есть превращению в более устойчивые в новых условиях самоорганизованные системы.

Таким образом, можно видеть, что длительность устойчивого существования любых природных систем связана с одновременным действием двух, обеспечивающих устойчивость, двоичных законов: закона самоорганизации двоичной энергетики в замкнутый контур и закона двоичной эволюции систем с попаданиями в её результате на разрешённый устойчивый энергетический уровень.

Живые природные системы, которые, как известно, нуждаются в более мягких, по сравнению с неживыми, условиях существования, погибают обычно раньше, чем неживые с примерно такой же массой. Однако спасает их удивительно высокая адаптируемость, умение обеспечивать себя приемлемыми условиями жизни и приёмами её продления. Длительная эволюция выработала у них свой особый способ продления жизни, который основан на иных, более сложных, чем в неживом мире, принципах. Так, например, продление жизни осуществляется у них не за счёт жизни каждого отдельного объекта, как в неживом мире, а за счёт более высокой выживаемости вида (сообщества) этих систем в целом. А

именно – через размножение и защиту своего потомства, а также через улучшение его приспособляемости к условиям среды и сохранения и передачи потомству памяти о полезных для жизни рефлексах, инстинктах и навыках. Этот способ обладает ещё и тем преимуществом, что существование вида всегда обеспечивается более молодым, то есть более здоровым и «продвинутым» поколением. Таким образом, живое сохраняет себя коллективно, хотя иногда и за счёт гибели некоторой части своей популяции. Наглядным примером этому может служить нерест рыб, которые, обеспечив жизнь потомству, сами часто погибают. Таких качеств у неживых систем нет. Поэтому, согласно мнению Капустиной Н.И., этот признак можно считать важным эмерджентным качеством, отличающим живые системы от неживых. В отличие от неживых – живые системы теряют это качество при разрушающих воздействиях и просто погибают, превращаясь в более устойчивые в новых условиях, но уже неживые системы, то есть теряя свой статус живого.

9.4. Двоичность в природе

Итак, можно сделать вывод, что эволюция самоорганизованных систем природы идёт при достаточно существенном накоплении нарушений в их энергетике путём скачкообразного превращения одной устойчивой системы в другую при одновременном действии 2 двоичных фундаментальных энергетических законов, создающих системе устойчивость. Это: (1) самоорганизация в единый контур питающих её взаимно противоположных энергетических процессов и (2) попадание при этом на разрешённое законом геометрической прогрессии со знаменателем два квантованное энергетическое состояние. Для успешной эволюции, таким образом, необходима одновременная энергетически выгодная двоичность изменения энергии как внутри самой природной системы, так и переход всей

системы в целом по закону двоичной эволюции в другую энергетически более выгодную в новых условиях устойчивую систему. Этот двойной закон двоичности энергетики, обеспечивающий при эволюции природным системам устойчивость, тоже очевидно можно признать ещё одним, эволюционным инвариантом природы.

Реально условия в природе постоянно изменяются и таким образом могут вызывать разбалансировку энергий и привести рано или поздно к гибели любой системы. Точнее – к её превращению в энергетически более выгодную в новых условиях систему. Это обеспечивает разнообразия природных объектов и всех их свойств, в том числе и по их возрасту. Возникающие и изменяющиеся дальше по одинаковому маршруту эволюции разные системы, начиная с исходного простейшего самоорганизованного энергетического контура, обеспечивают всё многообразие систем природы, их свойств и возрастов. Однако не исключено, что в разных условиях разные системы могут эволюционировать параллельно и независимо друг от друга. То есть они могут быть обусловлены не единым маршрутом, а несколькими параллельными маршрутами, если в природе имеются различные условия.

В согласии с нашим выводом о двоичности как о важнейшем законе эволюции находится отмечавшаяся ещё с древнейших времён двоичность в структуризации вещества, явлений и процессов в природе. Двойственность действительно свойственна всем стабильно существующим природным системам, она создаёт им целостность, устойчивость и квантованность [8]. Наглядно это проявляется в том, что существуют парные элементарные частицы с противоположным зарядом, атомы, объединяющие протоны в ядре с электронами в их оболочке, электрически заряженные сферы из протонов и электронов вокруг планет и т.д. В живом двоичность проявляется в виде молекул ДНК с комплементарными группами атомов и в диполе оформления живого, когда

один пол без другого не обеспечивает устойчивое размножение своего вида. Таким образом, можно по-видимому утверждать, что двоичность тоже можно признать одним из наиболее важных условий устойчивого существования, функционирования и эволюции любых природных систем.

Такая двоичность давно выявлена эмпирически и применяется в практике, например, в работе различных технических устройств. Она обеспечивает им устойчивость и разного рода энергетическую выгоду их работы. В информатике для этого применяют, например, систему битов – двоичного кодирования сообщений. Двоичность используют и в мысле-деятельности, – в диалектике [10]. Все эти применения двоичности, в конечном счёте, основываются на энергетической выгоде по сравнению с использованием любых других вариантов. Например – в кибернетике, где используют выбор только из двух, а не из большего числа вариантов.

Заметим, что сама идея целостности систем природы восходит к двоичности или к дуализму разного типа как к *«...простому и гениальному способу, которым природа строит свой бесконечно совершенный, беспредельно многообразный мир, базируясь на этом простом законе»* [5]. Двоичность поэтому тоже можно отнести к важному закону природы, то есть к её инварианту.

Аналогичные подходы известны с древнейших времён. Они есть, например, в *«Древнекитайской книге перемен И-Цзинь»* [11]. В ней переменные (эволюция) рассматриваются как квантованные скачки, приводящие к образованию новых систем, но только в том случае, когда система попадает на «уместное» (по видимому это устойчивое разрешённое квантованием) состояние. В противном случае эволюция будет продолжаться до тех пор, пока это, наконец, не произойдёт.

Итак, как нам кажется, теперь уже можно с уверенностью утверждать, что математическая

зависимость, общая для энергий всех природных систем и логарифмов их свойств – геометрическая прогрессия со знаменателем два – с полным правом и по многим причинам может тоже претендовать на роль единого для природы Всемирного Инварианта, действующего в природе в широком интервале, от минус до плюс бесконечности в обе стороны от условной целостной системы, принятой за нуль. Инвариантом является также двоичность энергий и свойств объектов природы.

9.5. Выводы

Показано, что Всемирный закон квантования энергий в природе обусловлен не квантованием материальных её носителей а, наоборот, квантование носителей обусловлено совместным действием законов кибернетики: самоорганизации процессов, снабжающих систему энергией и эволюции по закону геометрической прогрессии. Сбой этих законов под влиянием среды рано или поздно превращает систему скачком в другую систему, более устойчивую в новых условиях. Таким образом, время устойчивого существования систем определяется двоичными законами организации их энергетики.

Цитированная литература

1. Панин Ю.С. Дихотомия – основа бинальной парадигмы Естествознания. // Тез. Межд. науч. Конгр. 2004.
2. Василенко С.Л. Математические пропорции взаимодействия целого и его частей // Академия Тринитаризма.– М.:Эл.№77-6567, публ.15248.2009. <http://www/trinitas.ru/rus/doc/0232/012a/02322040.htm>.
3. Оше А.И, Оше Е.К. Квантование энергий природных систем. // Математические методы анализа цикличности...2008. С.196-201.

4. Оше А.И., Оше Е.К. Квантование масс природных систем// Там же. С.201-206.; Квантование мировых констант. Там же. С.206-210.
5. Оше А.И., Пинигин С. Всемирный инвариант природы. Там же. С.210-218.
6. Шевелёв И.Ш. Метаязык живой природы. – Кострома: Воскресенье.2000. 352 с.
7. Гринченко С.Н. – Системная память живого. М.:– ИПИ РАН 2004. С.483-486.
8. Алфёров С.А. Встреча с Шевелёвым // Академия тринитаризма. М. Эл. № 77-6567. Публ. 13666. 15.08.2006.
9. Оше А.И., Шарапов И.П. Системное рассмотрение ритмов Солнца. // 3 Междунар. Конф. «Циклы» Ставрополь.2002. Ч.2.С.50-52.
10. Шуцкий Ю. Китайская классическая книга перемен И-ЦЗИН. Москва: Товарищество. 1993. 500 с., С.26-37.

10. СОГЛАСОВАННОСТЬ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

10.1. Взаимобусловленность свойств каждой системы

Ещё в 1826г. Н. Г. Лобачевский утверждал: *«Но нельзя же сомневаться в том, что силы все производят одни: движение, скорость, время, массу, даже расстояния и углы. С силами всё находится в тесной связи. И там есть прямая зависимость. Например, величина притягательной силы выражается массой, разделённой на квадрат расстояния. Теперь спрашивается: как же расстояние производит эту силу? Как эта связь между столь разнородными предметами существует в природе? Этого, вероятно, мы никогда не постигнем. Но когда верно, что силы зависят от расстояния, то линии могут быть в зависимости с углами. По крайней мере разнородность здесь одинакова»*. Эти мысли привели Лобачевского к созданию системной геометрии, без которой теперь не

обойтись современной технике, которая включает двухтысячелетнюю геометрию Эвклида в лишь как частный случай. Позже, независимо от него, И. П. Шарапов высказал предположение, что любая природная система является целостным обладающим эмерджентностью взаимообусловленным сочетанием всех фундаментальных её характеристик: состава, строения и функций с их энергетикой, обеспечивающей и определяющей их [1]. В случае, когда энергии квантованы, такое же квантование, но в логарифмическом выражении, очевидно должны претерпевать и все свойства природной системы, включая даже те, которые на первый взгляд представляются разнородными и в явном виде не связанными ни с энергией, ни между собой. Такие, например как геометрические размеры, конструкция и строение, плотность, цвет, частоты излучений и т. д. Поэтому все эти свойства у любой природной системы при правильной их стандартизации должны согласовываться между собой по числу входящих в них квантов, а при правильном выборе общего для них нуля отсчёта просто совпадать друг с другом. В таком случае количество этих квантов энергии должно служить у любых систем единой количественной их характеристикой, которая отличает их на целое число квантов от квантов всех других систем. В этом случае становится возможным сравнивать разные сравнивать друг с другом по числу содержащихся в них квантов энергии и соответствующих им логарифмов их свойств [2]. Очевидно, что тогда и законы самоорганизации и эволюции энергетических процессов тоже должны проявлять себя одинаковым способом в любых, в том числе в кажущихся разнородными, свойствах у любого материального объекта. И все они должны отличаться на целое число квантов от свойств систем, обладающих другой энергией. Как нам кажется, теперь уже можно утверждать, что выявление связи между разными, в том числе разнородными, свойствами в каждой природной системе представлявшееся

Лобачевскому неразрешимым, теперь уже, через определение чисел квантов, становится возможным.

10.2. Согласованность квантов по данным Гринченко

Для изучения согласованности разных свойств у одной и той же природной системы полезными оказались работы, в которых одновременно определялось число квантов разных свойств у одной и той же системы [4, 6]. В работе С.Н.Гринченко [4] приведены данные для времени системной эволюции (в *сек.*) и для геометрических размеров тех же самых природных систем (в *см.*), определённые в широком диапазоне (от планкеона до Вселенной). Данные для размеров взяты из работы [5], где при расчетах опирались на установленную там геометрическую прогрессию со знаменателем, равным натуральному логарифму «*e*», возведённому в степень «*e*». Десятичный логарифм величины этого кванта равен 1,1804. Он близок к учетверённой величине кванта 0,3010, которая равна 1,204, то есть отличается от него только на 1,7 %. В таблице 1 приведены вычисленные по данным работ [4] и [5] числа квантов по 0,3010, содержащихся в логарифмах расчётного времени изменения системной памяти (в *сек.*) и в геометрических размерах у одних и тех же природных систем (в *см.*). Из данных, приведённых в таблице 1, можно видеть, что в широком диапазоне величин у всех изученных объектов природы наблюдается квантование логарифмов свойств, близкое к целочисленному. Кроме того, как можно видеть из данных последнего столбца, практически для всех исследованных систем наблюдается в первом приближении постоянство разности этих квантов, то есть синхронность их изменений в широком диапазоне исследованных систем. К сожалению, автор не даёт ссылок на работы, из которых взяты используемые им данные, что затрудняет количественную их проверку. К тому же некоторые, использованные им

усреднённые размеры живых систем иногда сомнительны. Например, размер 4.5м трудно признать средним для вируса и кита. Это вносит некоторую ошибку в интересующую нас разность чисел квантов размеров и времени памяти. Результаты исследования приведены в таб.1.

Таб.1.Числа квантов логарифмов размеров и системной памяти.

Название природной системы	Число квантов размеров	Число квантов памяти	Их разность
Мегагалактика	+91 + 0,07	+103 + 0,33	12
Галактика	+75 + 0,37	+88 + 0,36	13
Солнечн. система	+56 – 0,22	+6+0,04	12
Биосфера Земли	+32 + 0,25	+44 + 0,51	12
Биогеоценоз	+20 + 0,50	+33 – 0,25	13
Организмы	+ 9 – 0,26	+21 – 0,03	12
Ткани	+ 1 – 0.14	+13 + 0,12	12
Клетки	– 3 + 0,06	+ 9 + 0,20	12
Митохондрии	– 15 + 0,19	– 3 +0,45	12
Хромосомы	– 19 + 0,27	– 6 – 0,34	13
Атом водорода	– 27 + 0,43	– 14 – 0,32	13
Атомное ядро	– 38 – 0,27	– 26 – 0,08	12
Протон	– 42 – 0,05	– 30 – 0,00	12
Электрон	– 50 – 0,13	– 38 + 0,15	12
Планкеон	– 109 + 8	– 97 + 0,33	12

Как можно видеть из таблицы, в 73% исследованных систем наблюдается целочисленное их квантование с квантом 0,3010 и постоянная разность между параметрами памяти и размеров, которая в $\frac{3}{4}$ случаев равна 12-ти квантам. Системы с нецелым числом квантов, что связано по-видимому с неточностью использованных для определения квантования величин, имеют разность квантов, равную 13. Полученные данные демонстрируют, что квантование всех этих разнообразных систем и их свойств является результатом действия законов кибернетики (самоорганизации и эволюции), управляющими и временем жизни, и размерами природных систем.

Итак, на основании проведённого исследования можно, как нам кажется, утверждать, что, несмотря на невысокую точность данных, таблицы 1, в широком диапазоне исследованных систем и их свойств наблюдается в первом приближении синхронность разнородных их свойств, на что указывает постоянство разности чисел квантов размеров и квантов времени системной памяти у одинаковых систем. Она равна 12 квантам со среднеарифметической ошибкой, не превышающей 2,5% от шага 0,3010. В этих данных можно увидеть подтверждение сделанного ранее предположения о том, что все свойства каждой природной системы действительно объединяются через единый, описывающий их квант, то есть объединяет их «как бы в один кулак», но отличает их на целое число квантов от квантов других систем. Поэтому для разных свойств достаточно знать только число её квантов. Эти данные, несмотря на невысокую их точность, подтверждают предположение Шарапова о единстве совокупности свойств у целостной природной системы.

10.3. **Согласованность квантов по данным Чирковой**

Полученный вывод подтверждается также и обработкой данных приведённых в работе Э.Н.Чирковой [6], где даны экспериментально определённые электромагнитные частотные (в кГц) и размеры (в ангстремах) разных генных структур человека. В таблице 2 приведены логарифмы этих двух параметров, поделённые на шаг 0,3010, то есть дано число содержащихся в них этих самых квантов.

Таб. 2. Кванты частот излучений и размеров генных структур

Генная структура человека	Число квантов частот	Число квантов размеров	Разность этих квантов
ДНК растян. хромос.	31,48	+2,33	33,81
Хромос. макс. активн.	39,45	- 6,55	32,90
Соматические клетки	41,12	- 8,96	32,16
Ядро соматич. клеток	43,10	- 10,96	32,14
Хромос. мин. активн.	42,87	- 10,96	31,91
Митох. клеток печени	44,96	- 12,70	31,81
Суперспирализ. генов	44,51	- 12,70	31,81
Петля хромосом	46,60	- 14,60	32,00
ДНК мембран. компл.	49,29	- 16,60	32,69
Ген, кодирующ. белок	49,79	- 17,20	32,59
Линкерн. уч. хромос.	51,58	- 18,90	32,68
Рибосома	51,03	- 19,08	31,95
Нуклеосома	51,99	- 19,79	32,20

Из приведённых здесь данных можно увидеть, что в 70% случаев здесь тоже наблюдается практически целочисленное их квантование с шагом квантования, равным целому числу 0,3010. Для них разность квантов

равна примерно 32 с точностью до 0,12%. Остальные данные, те, которые относятся к сильно физиологически изменённым состояниям, не имеют стабильной частоты и стабильного размера, не имеют и целочисленных квантов. И только у этих структур разность между числом квантов частот и геометрических размеров не равна 32.

Таким образом, установлено, что и в случае точно измеренных параметров генных структур человека тоже наблюдается синхронность изменения разных их свойств, выражающаяся в постоянстве разности чисел квантов у логарифмов частот и геометрических размеров генных систем.

То, что разнородные свойства генных структур, такие, как частотные их характеристики и геометрические размеры в широком их диапазоне отличаются друг от друга на постоянное число квантов, означает, что они несут в себе одинаковую кибернетическую информацию, не зависящую от конкретных свойств системы, но отличающую всю эту систему на целое число квантов от других свойств природных объектов. Поэтому разные системы при одинаковой их стандартизации и выборе общего для них нуля отсчёта можно охарактеризовать единым числом – числом содержащихся в них квантов энергии.

10.4. Выводы

Рассмотренные выше примеры демонстрируют единство для квантования всех, в том числе и разнородных, свойств у каждой целостной природной системы, выраженное в едином числе квантов содержащихся в них. Кроме того, несмотря на многообразие разных свойств у одной и той же системы, все они изменяются синхронно, отличаясь на целое число квантов от свойств всех других природных систем. Таким образом, подтверждается предположение Шарапова о том, что каждая природная система характеризуется собственным набором квантов

своих свойств. Таким образом, теория природных систем, разработанная Шараповым И.П., оказывается доказанной.

Цитированная литература

1. Шарапов И.П. – Метагеология. – М.: Наука.1989. С.131, 187.
2. Оше А.И. Природа Всемирного Инварианта природы // Математические методы анализа цикличности в геологии. 2008. М.: Воентехиниздат. Т.14. С. 218 – 222..
3. Лобачевский Н.И. Воображаемая геометрия. // Казанский Вестник. 1832. Часть 35. С. 577 – 596;
4. Гринченко С.Н. Системная память живого. –М., 2004.: ИПИРАН С.487.
5. Жирмунский А.В., Кузьмин В.И. – Критические уровни в развитии природных систем. – Л.: Наука. 1990. 223 с.
6. Чиркова Э.Н. Современная гелиобиология. – М.:Гелиос. 2006. 517с

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для преодоления тупиковых ситуаций в современной науке, обусловленных длительным преобладанием в ней аналитических приёмов мышления, приведшей к её дифференциации и разобщению учёных из-за узкой специализации, внимание направлено на возможности системно-интегративной стратегии мышления с выявлением инвариантов, действующих в природе. Такой подход позволил установить количественную корреляцию многих энергетических законов природы. Так, установлен единый закон квантования энергий и логарифмов обусловленных ими разных свойств природных систем с шагом, равным логарифму двух. Это подтвердило разработанную Шараповым теорию природных систем и теорию единства квантования энергий и обусловленных ими логарифмов всех свойств у каждой природной

системы и отличие их от свойств других систем. Нам удалось обнаружить, что устойчивое существование исследованных нами квантов энергий разных природных систем есть результат действия двух двоичных энергетических законов: самоорганизации противоположно направленных процессов и их эволюции по закону геометрической прогрессии со знаменателем два. Это по-новому ставит вопрос о длительности существования природных систем, её связи со сбалансированностью и частотой ритмов, о границах области их функционирования и приёмах управления ими, а также о принципиальном сходстве и отличиях Живого Мира от Косного.

Эти законы способны объяснить всё многообразие систем и свойств Мира. Они позволяют избавить учёных от множества используемых ими в настоящее время разнообразных понятий, формулировок и формул, часто дублирующих друг друга и запутывающих науку. А инварианты упрощают картину мира и объясняют при этом некоторые, не поддававшиеся объяснению явления и позволяют выявлять пробелы знаний в науке о природе.

12. НОВАЯ СИСТЕМНАЯ ПАРАДИГМА (Принципы постановки научных исследований)

Несмотря на значительные успехи современных наук, полученных главным образом с превалированием аналитической стратегии исследований, ряд фундаментальных вопросов не только не решён, но, наоборот, только всё более запутывается и приводит к тупиковым ситуациям. К ним относится, например, важный для изучения природы вопрос о том, как совместить постоянно наблюдаемые изменения в природе с устойчивым весьма длительным неизменным её существованием и постоянством её законов.

Нет ответа на вопрос о причинах разнообразных ритмов в природе и их согласованности. Безуспешны пока многочисленные теоретические попытки создания единой теории поля, не выявляя прежде их системную основу. Поэтому целесообразной казалась попытка использовать новые возможности альтернативной, то есть системно-интегративной стратегии исследований и поиск инвариантов в природе. Как показала наша работа, требуется сформулировать следующие, на наш взгляд обязательные, приёмы проведения исследований, игнорировать которые ни в коем случае нельзя:

1. Исследовать только наиболее общие, твёрдо установленные и проверенные экспериментальные факты, а не частные правила и формулы. Особое доверие при этом уделять константам.

2. Изучать надо свойства только целостных индивидуальных, исключив из рассмотрения данные, относящиеся к смесям, запутывающим результаты. Пример тому – неудача построения теории химического катализа, который строили на изучении свойств смеси анодных и катодных актов, протекающих одновременно и в одном месте. Наш опыт показал, что как только вместо смеси исследовать по отдельности её составляющие, ошибки и нестыковки исчезают и выявляются неизвестные ранее законы.

3. Следует рассматривать все природные системы как термодинамически открытые, объединённые с законами кибернетики.

4. Надо правильно стандартизировать свойства изучаемых систем, чтобы сделать их сопоставимыми друг с другом для выявления их взаимосвязей. Например, надо правильно учитывать влияние свойств среды.

5. Любую природную систему следует рассматривать как целостное обладающее эмерджентностью устройство – единство взаимообусловленных состава, строения и

функций с определяющей их энергодинамикой, осуществляющей обмен ресурсами со средой, где ведущую роль выполняет энергообеспечение, а остальное согласуется с ним в процессе эволюции.

6. Энергообеспечение природных систем должно включать противоположно направленные энергетические процессы, самоорганизованные в замкнутый контур. Только это способно обеспечить любой природной системе устойчивость существования с однонаправленными во времени и пространстве ритмичным функционированием. Устойчивое функционирование и поддержание постоянства параметров системы («гомеостаз»), с автоматическим сохранением его через частоту ритмов («адаптация») при изменении внешних условий. Этот подход снимает, прежде всего, противоречие между процессами в природных системах и длительной стабильностью их существования.

7. Необходимо учитывать квантование энергий процессов в природе с квантом, равным логарифму двух, что образует общую для них бесконечную в обе стороны единую лестницу «разрешённых» значений энергий.

8. Точно такое же квантование проявляют производные от энергий логарифмы всех свойств природных систем. Таким образом, проявляется их единство и синхронность с изменениями энергией и их квантованием.

9. Квантование с шагом, равным логарифму двух, указывает на эволюционные скачки в природе с устойчивым результатом закона геометрической прогрессии со знаменателем два, отображающего скачкообразную последовательные изменения по маршруту последовательного деления на две части или парной сборки частей с образованием квантованных устойчивых состояний.

10. Совместное действие закона самоорганизации двоичной энергетики с законом двоичной геометрической прогрессии обеспечивают одновременно и энергетически выгодную скачкообразную эволюцию природных систем, и устойчивость её результата, если он завершается попаданием на «разрешённые», то есть квантованные, значения энергий. В противном случае эволюция будет продолжаться путём непрерывного разрушения этих систем до тех пор, пока этого, наконец, не произойдёт. Совместное действие этих законов указывает на единство закона энергетической эволюции.

11. Скачкообразная эволюция систем природы может происходить по линейному маршруту и/или по нескольким параллельным маршрутам, если для этого в природе одновременно существуют соответствующие разные условия. Поэтому она может останавливаться одновременно на разных разрешенных её ступенях. В этом случае становится понятным столь широкое разнообразие существующих в природе систем с едиными принципами их организации.

Можно предполагать, что сопряжение и взаимокompенсация законов самопроизвольного функционирования косной и живой природы обеспечивают устойчивость всей природы в целом. Таким образом, природа в целом представляется нам единой системой, ритмично и однонаправлено изменяющейся, оставаясь при этом устойчивой в целом в постоянных условиях, но скачкообразно эволюционирующей при изменении этих условий в соответствии с законом энергетической эволюции.



**СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
АГАТЫ ИВАНОВНЫ ОШЕ**

1	Шарапова (Оше) А.И. Создание мембран из анионитов и катионитов для электродиализа. Дипломная работа. ЛГУ. Химфак. 1952.
2	Григоров О.Н., Куликова К.Ф., Шарапова (Оше) А.И. Получение и применение мембран из ионитов для электродиализа. Доклады АН СССР. Т. ХСIV. № 3.1954. С.501-503.
3	Оше А.И., Кабанов Б.Н., Сербина В.А. Исследование структурно-механических свойств активной массы цинкового электрода. Отчёт ДСП. Инст. физич. химии АН СССР.1956. 56 с.
4	Оше А.И., Багоцкая И.А. Влияние диффундир. атомарного водорода на его перенапряж. на железе и нанесен. на него гальван. осадках. ЖФХ.1958. Т. 32. № 6. С.1379-1388.
5	Оше А.И. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость диффузии электролит. водорода через железо. ЖФХ.1958. Т.32. №7. С.1622-1631.
6	Оше А.И. Проникновение в железо электролитич. водорода и влияние его на перенапряжение водорода. Автореферат канд. дисс.1958.М: ИФХ АН СССР. 11с.
7	Оше А.И. Проникновение в железо электролитич. водорода и влияние его на перенапряжение водорода. Дисс. канд. хим. н. 1958.М.:ИФХ АН СССР.1958.150с.
8	Багоцкая И.А., Оше А.И. Влияние диффунд. атомарного водорода на потенц. поляриз. железа и нанесённых на него гальв. осадков. Тр. 4 Всес. Совещ. по эл.-хим.1959.МИФХ АН С.32-35.
9	Багоцкая И.А., Ковба Л.Д., Оше А.И. Исслед. влияния диффундир. атомарного водорода на кинетику электролитического выделения его. Ч.1. ЖФХ.1960.Т.34.№7. С.1499-1507.

10	Багоцкая И.А., Ковба Л.Д., Оше А.И. Исследование влияния диффундир. атом. водорода на кинетику электролитич. выделения его. Ч.2. ЖФХ.1960.Т.34.№7. С.1508-1515.
11, 12	Оше А.И., Багоцкий В.С. О механизме восстановления фазовых слоёв оксида цинка на цинковом электроде. ЖФХ 1961.Т.35.№7. С.1641; №10.С.2252.
13	Оше А.И., Астахов И.И., Никитина З.Я., Багоцкий В.С. Изменение структуры отрицательного электрода серебряно-цинкового аккумулятора при его работе. Журнал прикладн. химии.1961.Т.34. №10.С.2254-2260.
14	Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма работы цинкового электрода в серебряно-цинковом аккумуляторе. Отчёт ДСП. М:ИФХ АН СССР.1961.С.39.
15	Тихомирова В., Оше А.И., Багоцкий В., Лукьянычева. О состоянии адсорбированного на платине кислорода. Докл. АН СССР.1964. Т.159. №3.С.644-647.
16	Оше А.И., Тихомирова В., Багоцкий В.С. Ионизация кислорода на окисленном платиновом катоде в кисл. растворе. Электрохимия.1965.Т.1. Вып. 6. С.688-691.
17	Оше А.И., Кулявик Я., ПоповаТ., Кабанов Б.Н. Применение вращ. дискового электрода с кольцом для изучения механизма пассивации металлов. Электрохимия.1966.Т.2.№12.С.1485-1487. Юб. конкурс ИЭЛ АН СССР.05.02.1967.65 с.
18	Оше А.И. Новые методы изучения механизма пассивации металлов. Юб. конкурс ИЭЛ АН СССР.05.02.1967.65с.
19	Оше А.И. Исслед. механизма процесса окисления серебра в его оксид и закись. Всес. конф. эл.-химии. 1967. Киев. С.68.
20	Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исслед. механизма коррозии цинка с пом. вращ. диск. электрода с кольцом. Электрохимия. 1968. Т.4. №3. С.260-264.

21	Оше А.И. Применение хроноамперометрии исследования кинетики анодного окисления серебра. Электрохимия.1968. Т.4. №10.С.1214-1217.
22	Оше А.И., Кудрявцева Н. Эффект Тиндаля для док-ва коллоид. частиц в конц. цинкат. растворах щёлочи. Отчёт ДСП. ИФХ АН СССР. 1968. 7 с.
23	Оше А.И., Ловачёв В.А., Егоров В., Кабанов Б.Н. Кинетика анодного окисления никеля. 2 Межвуз. конф. Анодоокисление металлов.1968. Казань С.368-369.
24	Оше А.И., Оше Е.К. Применение метода ФЭП для исслед. ан. поведения никеля в серной кислоте. Там же. 1968. С.369.
25	Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма коррозии цинка с пом. вращ. диск. электрода с кольцом. Защита мет. 1968. Т.4.№3.С.260-264;
26	Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма коррозии мет. с пом. вращ. диск. электрода с кольцом. Там же. 1968. Т.5.С.524.
27	Оше А.И., Ловачёв В.А. Определение замедленной стадии окисления пассивн. никеля потенциостатической хроноамперометрией. Электрохим.1969. Т.5. №11.С.1386- 1389.
28	Оше А.И., Ловачёв В.А. Прим.осциллополярграфии к иссл. кинетики проц. в фазов. окислах на поверхн. серебр. и никелевых эл-дов. 4 Всес.Совещ. по полярографии.1969. Алма-Ата. С.88.
29	Оше А.И, Ловачёв В.А., Кабанов Б.Н. Изучение пути реакции анодного растворения пасс. никеля методом вращающ. диск.-кольц. электрода. Эл-химия.1969. Т.5.№11. С.1383-1385.
30	Кабанов Б.Н, Попова Т, Оше А.И, Кулявик . Определение состава комплексов цинка в цинкатных растворах КОН потенциометрическим методом. Электрохимия 1969. Т.5. №8.С. 974-977.

31	Ловачёв В., Оше А.И., Кабанов Б. Влияние рН раствора на пассивацию никеля. Эл-химия. 1969. Т.5. №8. С.958.
32	Ловачёв В.А., Оше А.И., Кабанов Б.Н. О стехиометрическом составе окисла на пассивном никеле. Эл-химия.1969.Т.5. №10.С.1206-1210.
33	Архангельская, Оше А.И., Касьян Т., Пряхин О.Р., Домников А.А. Влияние анодного окисления поверхности цинка на перенапряжение водорода на ней в растворах КОН. 2 Симпоз. Двойной эл. слой и адсорбция на тв. эл-дах. 1970. Тарту. С. 76-93.
34	Оше А.И., Ловачёв В.А. Исследование ан. окисления никеля в обл., предшествующей основной пассивации. Электрохимия. 1970. Т.6. №9. С. 1418-1423.
35	Оше А.И., Оше Е.К., Розенфельд И. Разупорядочение поверхностных окислов на никеле и его пассивация. Электрохимия.1971. Т.7№10. С.1419-1422.
36	Оше А.И., Оше Е.К. Прим. метода ФЭП для исслед. анодн. поведения никеля в серной кислоте. Электрохимия.1971. Т.7. №10. С.1370.
37	Галушко В.П., Пряхин О.Р., Оше А.И. Опред. с пом. потенциостат. хроноамперометрии замедленной стадии анодного окисления кадмия в КОН Пути разв. и достиж. в обл. прикл. эл-хим. Л-д: Хим.1971.С.148.
38	Оше А.И., Рождественская З., Левицкая С.А. Исследование анодн. окисления цинка в 10 н. растворе КОН с помощью вращающегося дискового электрода. Эл-химия.1971.Т.7. №5. С.742-745.
39	Касьян Т, Оше А.И., Архангельская. Отриц. дифференц-эфф. на цинке и пасс. цинковых электродов в щелочн. ИТ. Журн. прикл. химии. 1972.Т.45.С.207-209

40	Пряхин О.Р., Оше А.И. Определение потенц. хроноамперометрией замедленной стадии анодн. окисления кадмия в крепких растворах КОН. Прикл. вопросы биол. и химии. Днепропетр.1972. С.57.
41	Галушко, Оше А.И., Завгородняя Е., Подольская Н. Исследование состава анодных плёнок на кадмии методом катодного восстановления. Там же. 1972.С.1217-1220.
42 43 44	Оше А.И, Колотыркин Я., Новаковский В. Теория коррозии и защиты металлов в материалах, представл. корроз. организ-ями стран-членов СЭВ. Отчёты Координац. центра по коррозии. 1972,1973,1974гг.
45	Пряхин О., Галушко, Оше А.И. Реакция анодного растворения кадмия в крепких р-рах КОН. Ч.1.Укр. хим. журнал.1973. Т.39. №11. С.1115-17.
46	Пряхин О, Галушко В., Оше А.И. Механизм анодного растворения кадмия в крепких растворах КОН. Ч.2. Укр. хим. журнал.1973. Т.39№12.С.1212.
47	Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма коррозии металлов с помощью дискового электрода с кольцом. Новые методы исследования корр. мет.1973.С73-79.
48	Оше А.И. Исследование кинетики анодного окисления пассивных металлов с помощью потенциостатической хроноамперометрии. Там же. 1973.С.80-88.
49	Оше А., Оше Е., Розенфельд И. Дефектность поверхн. оксидов никеля и кинетика его окисления. Конф. Меры защиты металлов от коррозии. Ростов/Дон. 1973. С150.
50	Оше А.И. Исследование кинетики окисления металлов методом потенциостатической хроноамперометрии. НИФХИ им. Карпова. Доклад 05.04.73.
51	Попов В., Оше А.И., Бартенев В.Я. Разраб. програмн. устройств на основе тв-фаз. интегр. дискр. действия.Отчёт ДСП. ВНИИТ. 1975. 45 с.

52	Оше А.И. Теория границ работоспособности ХИТ. ВНИИТ. 25.10.1975.
53	Оше А.И. Область работоспособности ХИТ. Контроль и приёмы управления ею. Там же.1976. 28.09.1976.
54	Оше А.И. Самоорганизация процессов в природе. Сб. работ по экологии. Казань:1975. С.131
55	Оше А.И. Самоорганизация энергетики в живых системах. Инст. философии АН СССР 1975.2.04.75.
56	Пряхин, Оше А.И., Похмелкина Н. Исслед. природы замедленной стадии анодн. окисл. кадмия. Укр. хим. журнал. 1976. Т.42. №12. С.1254.
57	Оше А.И, Ильин Б.И, Филонов и др.
58	Изготовл. датчиков времени (ИДД). Диагностика работы
59	ИДД. Контроль работоспособности ИДД. Инстр. ДСП для ЭЦ-4 ВНИИТ и зав. Сатурн.1976-1977.
60	Урусов, Лотменцева Т., Оше А.И. Электрод для отведения биопотенциалов. А.С.№2510446. Приоритет 25.06.77.
61	Урусов, Ильина, Мишина, Оше А.И. Способ определения биопотенциалов. А.С.№2628429. Приор. 05.06.1978.
62	Оше А.И., Лазутин, Филонов. Приставка, запрещ. неправильное направление тока. Диодный мост, обеспеч. правильную полюсовку. А.С. №2007/78.С. №2008/78.Приор.28.11.1978.
63	Оше А.И., Филонов В. Диодный мост, обеспечивающий правильную полюсовку. А.С.№2008/78.Приор. 28.11.1978.
64	ОшеА.И., Филонов, Ильин, Альмухамедов С. Способ контроля качества интегратора дискретного действия. А.С. 793185.Приор. 31.07.78.
65	Оше А.И., Филонов, Гришанов И, Ильин Б.И. Влияние электрохимических параметров на предельные эксплуатационные характеристики ТИДД. 9 Всес. Конф. по молекул. электронике. 1978. Ереван.

66	Оше А.И., Урусов К.Х. Система для измерения биопотенциалов стенок кровеносных сосудов. Всес. Мед.-техническое Общ-во.1979.Конкурс 05.11.79.
67	Урусов К., Оше А.И., Мишина М. Система для измерения биопотенциалов в раневых областях. Там же.1979.06.11.79.
68	Оше А.И., Клименто, Ильин, Филонов Способ формовки электродов ИДД. А.С.№838784.Приор.03.09.1979
69	Оше А.И., Осинина Л.В. Зависимость характеристик ТИДД от диф. диффуз. стадии электродной реакции. Электротехпром. ХИФИТ. 1979.В4.С8-10.
70	Оше А.И. Зависимость характеристик ТИДД от тока обмена электродной реакции. Там же.1979.В.5.С.4-6.
71	Лидоренко Н.С., Оше А.И. Корреляция между уровнем Ферми электродов и станд. потенциалами электродов второго рода. Междунар. электротехн. общество. МЭО-30.1979.
72	Оше А.И., Гришанов, Ильин Б., Альмухамедов. Способ определения области работы интегратора дискретного действия (ИДД). А.С. №2628429/10 ДСП. Приоритет от 21.12.1979.
73	Лидоренко Н.С., Оше А.И. О стандартных потенц. электродов, содержащих соли серебра и собственном разупорядочении этих солей. Докл. АН СССР. 1980.Т.250. №3. С.658-661.
74, 75	Оше А.И. Технология и изготовления и контроля качества ИДД. Инструкции для ЭЦ-4 ВНИИТ и завода «Сатурн». 1980.
76	Урусов, Ильин, Мишина, Оше А.И. Устройство для измерения биопотенциалов. А.С.№921320.Приоритет 25.07.1980.
77	Урусов, Ильин, Оше А.И. и др. Устройство для измерения биопотенциалов. А.С.№2962200.Приоритет 07.05.81.

78, 79, 80	Урусов К.Х, Оше А.И, Мишина, Лотменцева. Разработка технологич. документации на изготовление ЭПР, ЭПС, ЭПО и ЭВ. Разраб. документации на производство БПМ-01,-02,-03. Их поверка. ТУ. Пат. формуляр. Паспорт и ТУ на эл-ды, ТЭО, КУ, Токсикологич. закл. 1982.
81 82 83	Оше А.И., Урусов К.Х., Мишина М.И. Инструкции на изготовление биопотенциалометра (БПМ). Диагностика и поверка БПМ. ФШ25 201 00016, ФШ25 201 00017. От 1982 и 1983гг.
84	Оше А.И., Бороздина Н.Н. Дискретность значений стандартных электродных потенциалов. 6 Всес. конф. по эл-химии.1982.Т.2.С.74.
85	Оше А., Урусов. Абс. потенциалы и нулевые точки. Там же.1982.Т.2.С75.
86	Урусов, Мишин, Лотменцева Т.Н., Оше А.И. Биопотенциалометр БПМ-01 и БПМ-2. Там же.1982. Т.3. С.324.
87	Оше А.И. Разупорядочение и обратимость хлорсеребряных электродов. 3 Обл. конф. Эл-хим. и корр. мет. Тамбов. 1982. с. 65.
88	Оше А.И. Электрохимическая модель живого. ИЭЛАН Методолог. семинар 8.12.1983.
89	Оше А.И. Интегративные исследования в электрохимии и эл. хим. биологии. Химия и мировоззр. Мет. Сов. АН.1.02.83.
90	Оше А.И. Полупроводниковый механизм саморегуляции метаболизма. 2 Всес. конф. Необратимая термодинамика. 1984. Черновцы.Т.2. С.323-327.

91	Оше А.И. Квантование термодинамических свободных энергий. Черновцы. Гос. Унив. Каф. физ. химии. 2.09.84.
92	Оше А.И. Принципиальная модель живого как самоорганиз. эл-хим. системы. Отдел теоретических проблем АН СССР.12.06.1984.
93	Оше А.И. Применение модели ЭХГ к решению вопросов медицинской кибернетики. Инст. матем. АН СССР. Отд. кибернетики. 9.09.84.
95, 96	Оше А.И., Зайденман А.И. Работы н.-техн. общ-ва «Молекулярная электроника». Отчёт №202183 за 1984 и 1985г.г.
97	Оше А.И., Минаев В.И. Влияние температуры на роль омического напряж. в эл-хим. ячейке. Электротех. пром. ХИФИТ.1984 В.2.С.1-3.
98	Оше А.И., Минаев В.И. Влияние плотности тока на роль омич. напряж. в эл-хим. ячейке. Там же. 1984. Вып.1. С.1-4.
99	Оше А.И., Белонучкин. Метод испытаний БМП и ИДД на надёжность. Методики и акты испытаний 1984.
100	Оше А.И. Биохимич. генератор-основа системного анализа живого. Мехмат МГУ. Каф. теорет. мех. 25.4.84.
101	Оше А.И., Урусов К.Х. Электрохимическая модель метаболизма. Электромагнитные поля в биосфере. 1984.Т.2С.133.

102, 103	Оше А.И., Зайденман И.А. Обзор работ по теме «Двойной слой и кинетика электродн. процессов». Отчёты ВНИИТ за 1984 и за 1985 г.г.
104	Оше А.И., Ильин Б., Филонов К. Способ контроля качества ИДД. А.С.№ 921320 и 7931. 1985.
105	Оше А.И. Электрохимическая модель живого. Инст. философии АН СССР. 03.04.1985.
106	Оше А.И., Савва В.И. Некоторые ошибки, допускаемые в интегративных исследованиях. Киев. Совещ. по методол. 16.01.1986.
107	Оше А.И., Капустина Н.И., Шарапов И.П. Дедуктивно-синтетич. подход к определению живого. Инст. филос. АН СССР. Докл. 20.02.86.
108	Оше А.И. Регуляция эл-хим. реакций полевыми эффектами в полиэлектrolите. 5 Обл. н.-т. конф. Эл-х. Тамбов.1986.С.71-74.
109	Урусов К.Х., Оше А.И. Периодические явления на мембранных ионитовых электродах. Там же.1986. Тамбов. С.74-77.
110	Урусов КХ., Оше А.И. Периодические явления на мембранных электродах. 37 Межд. эл-хим. конф. Вильнюс. 1986.С.421.
111	Урусов К.Х., Оше А.И., Мишина М.И. Прибор для сканирования биопотенциалов кровеносных сосудов, в ранах и в полости рта. Конф. Медиц. метрология. Менделеево. 10.12.1986.

112	Урусов К.Х. Оше А.И. Переменнотоковые преобразователи на мембранных электродах. X Конф. Молекул. электроника. Краснодар. 1986. Т.3. С.55-56.
113	Лидоренко Н.С., Савва В И, Оше А.И. Управл. каталит. активностью апротонных электролитов на основе законов термодинами. Там же. 1986. Секция 6. Доклад № 44.
114	Урусов К., Оше А.И., Лотменцева Т.Н., Мишина М.И. Применение биопотенциалометрии в медицине. Там же. 1986. Т.1. С.52-54.
115	Оше А.И., Урусов К.Х. Электрохимические преобразователи с полевыми эффектами. Там же. 1986.Т.3.С.53-55.
116	Капустина Н.И, Оше А.И., Шарапов И.П. Тонкость системного анализа и парадокс средней... Всес. конф. Системн. анализ. М. 1986.С.71.
117	Оше А.И. Электродинамическая модель самоорганизации метаболизма. Выч. Центр СО АН СССР. Новосибирск. 6.06.86
118	Оше А.И. Возможн. созд. безопасных ЛТХЭ на основе электрохим. теории взрыва. Теор. семинар. ВНИИТ 07.12.86.
119 120	Оше А.И., Зайденман И.А. Работы научно-технического общ-ва «Молекулярная электроника». Отчёты за 1984 и 1985 гг.

121	Оше А.И., Зайденман И.А. Работа научно-технического общества «Молекулярная электроника». Отчёт за 1986 г.
122 123 124	Урусов К.Х., Мишина М.И, Лотменцева Т.Н. Оше А, И., Смирнов. Прибор и метод измерения биоэлектрич. потенциалов кровеносных сосудов, в ранах и в полости рта. 3 Всес. конф. Измерения в медиц. и их метрология. ВНИФТРИ. Менделеево.08.11.86.
125	Оше А.И. Влияние эл-акт. примесей на работу ХИТ. ВНИИТ. Докл. 9.02.87.
126	Оше А.И. Действие хлорида на пассивацию лития. Отчёт ДСП. 01.11.87.
127	Никольский, Томасевич, Оше А.И. = Без озвучивания названия = А.С. ДСП. №281942. Приоритет 09.11.87.
128	Оше А.И. Сп. обеспеч. безоп. разряда ЛТХЭ на основе эл-хим. теории взрыва. Отчёт ВНИИТ. 1987. ДСП. 09.11.87. 52с.
129	Томасевич Г.Е, Оше А.И. Обеспечение взрывобезопасности разряда при корроз. разрушении. Доклад. Теор. семинар ВНИИТ. 4.09.87.
130	Оше А.И. Границы безопасности работы ХИТ и приемы управления ими. Отчёт ВНИИТ.1987. 54 с.
131	Оше А.И. Управление работой ХИТ через эл.-акт. примеси. Доклад и отчёт. ВНИИТ. 19.11.1987.

132	Оше А.И. Взрывоопасность разряда ЛТХЭ. Т.О.Обзор.1988г.45с.
133	Оше А.И. Приёмы контроля и обеспечения взрывобезопасности разр. ЛТХЭ. Т.О. А-1813 и В-2763.1989. 142 с.
134	Оше А.И. Неразрушающий контроль токовременных пределов безопасного разряда ЛТХЭ. ДСП МГО КВАНТ ЭМП. 1990. 42с.
135	Оше А.И. Некоторые физико-химические характеристики электролитов для литиевых ХИТ. Рецензия на дисс. Тимофеевой Н.В.1987.
136	Оше А.И. ХИТ, управляемые электрохимич. полевыми эффектами. Перспективы научно-технического и экономического развития. МГО КВАНТ ЭМП.1990.С.111-114.
137	Оше А.И. Системное рассмотрение токо-временных границ разряда ХИТ. Там же, 1990. С.115-116.
138	Томасевич Г.Е., Оше А.И. Тепловой эффект разряда ЛТХЭ. Там же. 1990. С.117-119.
139	Оше А.И. Влияние примесей на реакционную способность электродов в ХИТ. Там же. 1990. С.119-120.

140	Оше А.И. Влияние типа разупорядоч. окисноникел. электрода на его кинетические параметры. Там же. 1990. С.153-154.
141	Оше А.И. Коррозия анодов в источниках тока. 7 Обл. конф. корр. металлов в неводн. и смеш. р-рах. 1991. Тамбов. С.81.
142	Томасевич Г.Е., Оше А.И. Термический эффект анодного растворения лития в тионил-хлоридном растворителе. Там же. 1991. С.82-83.
143	Зайденман И.А, Оше А.И., Урусов. Биомембранный генератор. Биофизика. 1991. Т.36. №3. С.455-458.
144	Оше А.И. Электрохимическая модель процессов в живых системах. Соврем. пробл. изуч. и сохр. биосферы. 1992. С-Пб. Т.2. С217.
145	Оше А.И. Анализ распространённых методологических ошибок в электрохимии, химии и биологии. Инст. филос. АН. Секция «Основания и конструкция научного знания». 08.04.92.
146	Оше А.И., Капустина Н.И. Электрохимич. самоорганизация как системная основа живого. Журнал «Гипотеза». 1992. №1. М: Томов С.34-44.
147	Шарапов И.П., Оше А.И. Самоorganiz. энергетики прир. систем как основа их ритмов и устойчивости. Матем. методы анализа цикличности. 1996. В.7. С.31-35.

148	Оше Е.К., Оше А.И. Станд. потенц. эл-дов, содерж. соли серебра и зонная структ. этих солей. Электрохимия.1997.Т.33. №5. С.523-528.
149	Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганиз. энергетики прир. систем как основа их ритмов и устойчивости. Бюлл. МОИП 1997 Т.72. В.4. С.76.
150	Оше А.И., Шарапов И.П. Системная парадигма энергетики Солнца. Актуальн. пробл. эколог.2001.В.2.С61-65.
151	Оше А.И., Шарапов И.П. Системное рассмотрение ритмов Солнца. 3 Междунар. конф. Циклы. Ставроп. 2001.Ч.2.С.50-52.
152	Шарапов И.П., Оше А.И. Ритмы Земли как результат самоорганизации её энергетики. 4 Междунар. конф. Циклы. Ставрополь.2002.Ч.3. С.182-184.
153	Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганизация энергетики природных систем как основа их ритмов и устойчивости. ЖРФМ. 2002. №1-12. С.29-32.
154	Шарапов И.П., Оше А.И. Самоорганизация энергетики природных систем как основа их ритмов и устойчивости. Бюллетень МОИП. 2002. С.157.
155	Оше Е.К., Оше А.И. Системный кластерный анализ электрохимических данных. Вестник Тамбовск. Гос. Унив. 2002.Т.2.В.7.С.263-267.
156	Оше А.И., Капустина Н.И. Электрохимическая самоорганизация как системная основа живого. ЖРФМ. 2004. №1-12. С.2-18.

157	Оше А.И. Системный подход к природным объектам через рассмотрение самоорганизации их энергетики. Матем. методы анализа циклич. МГОУ.2004.Ч.2.С.17-19.
158	Оше Е.К., Оше А.И. Квантование энергий как основа квантования свойств природных объектов. Там же. 2004. С.19-23.
159	Оше А.И., Капустина Н.И. Эффективность системной парадигмы в биологии и других науках. Там же. 2004. С.23-27.
160	Оше А.И., Томасевич Г. Новые вопросы, вытекающие из системной парадигмы. Там же. 2004. С.27-30.
161	Оше А.И. Системное рассмотрение природных объектов через самоорганизацию их энергетики. Бюлл. МОИП. 2004. Вып.71.
162	Капустина Н.И., Оше А.И. Применение положений системной парадигмы для понимания экологич. совместим. техники и технол., как механизма управл. рацион. природопользованием. 1 Междунар. конф. Экология и природопользование. 2005. С.55-59.
163	Оше А.И., Капустина Н.И., Оше Е.К. Опыт построения новой научной системной парадигмы. 5 Междунар. конф. Циклы. 2005.Ставрополь. С174-181.
164	Оше А.И., Оше Е.К. Системная парадигма и квантование мировых констант. Мат. методы анализа цикличности. 2006.С.190.

165	Оше А.И., Оше Е.К. Системная парадигма и квантование мировых констант. Бюллетень МОИП. 2006. С.78.
166	Оше А.И., Оше Е.К. Системная корреляция химических и физических констант. 18 Менделеевский Съезд. Тезисы докладов. 2007. Т.2. С.437.
167	Шарапов И.П., Оше А.И., Оше Е.К. Ритмы Земли как результат самоорганизации её энергетики. Сайт в интернете www.ka2.ru/sharapov.html 2007.23р.
168	Оше А.И. Инварианты в природе и природа инвариантов. Сайт в интернете www.ka2.ru/sharapov.html 24.10.2007.75р.
169	Оше А.И. Инварианты в природе и природа инвариантов. ЖРФМ. 2007. № 1-12. С.2-38.
170	Оше А.И., Капустина Н.И. Шарапов И.П. – системно мыслящий учёный. МГУ. Кафедра геологии. Доклад. 25.03.08.
171	Оше А.И. Поиск инвариантов в природе на основе системного подхода Шарапова И.П. МГОУ. Юбилей столетия дня рождения Шарапова. 21.03.08.
172	Оше А.И. Воспоминания о Шарапове И.П. его дочери. Матем. методы анализа цикличности. 2008. С.165-167.
173	Оше А.И. Квантование масс планет Солнечной системы. Там же. 2008. С.167-169.
174	Оше А.И., Оше Е.К., Капустина Н.И., Томасевич Г. Инварианты в природе и природа инвариантов (поиск на основе теории систем И.П.Шарапова). Там же. 2008. С.169-174.

175	Оше А.И., Оше Е.К. Симбиоз энергодинамики с кибернетикой. Там же. 2008. С.174-179.
176	Оше А.И., Оше Е.К. Стыковка электрохимии с другими науками. Там же. 2008. С.179-185.
177	Оше А.И., Капустина Н.И., Оше Е.К. Самоорганизация энергетики в живых системах. Там же. 2008. С. 185-191.
178	Оше А.И., Оше Е.К. Самоорганизация энергетики в неживой природе. Там же. 2008. С.191-196.
179	Оше А.И., Оше Е.К. Квантование энергий природных систем. Там же. 2008. С.196-201.
180	Оше А.И., Оше Е.К. Квантование масс природных систем. Там же. 2008. С.201-206.
181	Оше А.И., Оше Е.К. Квантование мировых констант. Там же. 2008. С.206-210.
182	Оше А.И., Пинигин С. Всемирный инвариант природы. Там же. 2008. С.210-218.
183	Оше А.И. Природа Всемирного инварианта. Там же. С.218-221.
184	Оше А.И. Приложение. Там же. С.221-222.
185	Оше А.И. Инварианты в природе и природа инвариантов. Бюллетень МОИП за 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

– Введение	3
1. Методология поиска инвариантов	
1.1. Стратегия и тактика поиска инвариантов	5
1.2. Представления о природных системах Шарапова И.П.	7
1.3. Выводы	9
2. Энергодинамика природных систем	
2.1. Недостаточность начал классической термодинамики	10
2.2. Возможности энергодинамики на примере электрохимии	12
2.3. Теория границ (области) работоспособности ХИТ	16
2.4. Энергодинамика самоорганизации	17
2.5. Выводы	19
2.6. Приложение к Главе 2 (копии ранее опубликованных авторских научных статей)	
2.6.1. Оше А.И., Багоцкий В.С. О механизме катодного восстановления фазовых слоёв окиси цинка на цинковом электроре. // ЖФХ, 1961, Т. XXXV, № 7, стр. 1641-1642.	24
2.6.2. Оше А.И., Тихомирова В.И., Багоцкий В.С. Ионизация кислорода на окисленном платиновом катоде в кислых растворах. // Электрохимия, 1965, Т. 1, вып. 6.	29
2.6.3. Оше А.И., Кабанов Б.Н. Исследование механизма коррозии металлов с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. // Сб. «Новые методы исследования коррозии металлов». – М., 1973, стр. 73-79.	37
2.6.4. Оше А.И. Исследование кинетики анодного окисления пассивных металлов с помощью потенциостатической хроноамперометрии // То же, стр. 80- 88	48

2.6.5. Оше А.И. Применение хроноамперометрии к исследованию кинетики анодного окисления серебра. // Электрохимия, 1968, Т. IV, вып. 10, стр. 1214-1217.	63
2.6.6. Оше А.И., Ловачёв В.Л. Определение замедленной стадии процесса окисления пассивного никеля с помощью хроноамперометрии. // Электрохимия, 1969, Т. V, вып. 11, стр. 1386-1389.	72
2.6.7. Оше А.И., Ловачёв В.Л. Исследование анодного окисления никеля в области потенциалов, предшествующей «основной» пассивации никеля. // Электрохимия, 1970, Т. VI, вып. 9, стр. 1419-1423.	80
2.6.8. Оше А.И., Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Разупорядоченность поверхностных окислов на никеле и его пассивация. // Электрохимия, 1971, Т. VII, вып. 10, стр. 1419-1422.	90
2.6.9. Оше А.И., Осинина Л.В. Зависимость характеристик от диффузионной стадии электродной реакции. // Электротехническая промышленность, 1979, 4 (67), стр. 8-10.	99
2.6.10. Оше А.И., Минаев В.И. Влияние плотности тока на роль омического напряжения в электрохимической ячейке. // Электротехническая промышленность, 1984, вып. 1 (94), стр. 1-3.	108
2.6.11. Оше А.И., Минаев В.И. Влияние температуры на роль омического напряжения в электрохимической ячейке // Электротехническая промышленность, 1984, вып. 2 (95), стр. 1-2.	115
2.6.12. Оше А.И. Системное рассмотрение токо-временных границ работоспособности ХИТ. // Конференция «Перспективы научно-технического и экономического развития», 15-19.10.1990. МГО «КВАНТ ЭМП». Тезисы докладов, стр. 115-116.	121
2.6.13. Urusov K.Kh., Oshe A.I. Periodic Phenomena on Membrane Elektrodes.	125

3. Самоорганизация энергетики живого	
3.1. Определение живой материи	128
3.2. Фундаментальные свойства живого	130
3.3. Модель метаболизма (био-ЭХГ)	133
3.4. Реализация метаболизма в био-ЭХГ	136
3.5. Субклеточный уровень метаболизма	140
3.6. Выводы	141
3.7. Приложение к Главе 3	
3.7.1. Оше А.И. ХИТ, управляемые электрохимическими полевыми эффектами. // Конференция «Перспективы научно-технического и экономического развития». М., 15- 19.10.1990. Тезисы докладов, стр. 111-112	144
3.7.2. Оше А.И. Влияние примесей на реакционную способность электродов в ХИТ. // Там же, 119-120	147
3.7.3. Зайденман И.А., Оше А.И., Урусов К.Х. Биомембранные преобразователи энергии – топливные элементы, «вывернутые наизнанку». // Биофизика, 1991, Т. 36, вып. 3 (Биофизика клетки), стр. 455-458	151
3.7.4. Оше А.И., Капустина Н.И. Электрохимическая самоорганизация как системная основа живого. // Журнал «Гипотеза», 1992, № 1, стр. 34-48	160
4. Самоорганизация энергетики неживых систем	
4.1. Аналогия законов энергетики живых и косных систем	184
4.2. Связь через эволюцию живой и неживой материи	187
4.3. Практическая польза модели самоорганизации	189
4.4. Выводы	141
5. Энергетические корреляции разных наук	
5.1. Методология выявления корреляций	192
5.2. Электрохимия и химия [1-4,7,8]	194
5.3. Электрохимия и физика полупроводников [5-9]	196
5.4. Польза корреляции энергий разных наук [8,13,14]	203
5.5. Выводы	205

5.6. Приложение к Главе 5	
5.6.1. Оше Е.К., Оше А.И. Стандартные потенциалы электродов, содержащих соли серебра и зонная структура этих солей. // Электрохимия, 1997, Т. 33, № 5, стр. 523-528	207
5.6.2. Оше А.И., Оше Е.К. Системная корреляция химических и физических констант веществ. // 18 Менделеевский съезд, М., апрель 2007. Тезисы докладов. Т.2, стр. 437	222
6. Квантование энергий	
6.1. Методология выявления квантов	224
6.2. Квантование стандартных электрохимических потенциалов	227
6.3. Квантование энергий других процессов	229
6.4. Выводы	232
7. Квантование масс природных систем	
7.1. Экспериментальные данные	235
7.2. Обсуждение результатов	237
7.3. Выводы	241
8. Квантование мировых констант	
8.1. Постановка вопроса	242
8.2. Кластерный анализ конвенционных констант	244
8.3. Кластерный анализ стандартизованных констант	245
8.4. Выводы	247
9. Природа всемирного инварианта природы	
9.1. Нематериальность причины квантования энергий	248
9.2. Геометрическая прогрессия и самоорганизация – причина квантов	249
9.3. Эволюция и время существования природных систем	251
9.4. Двоичность в природе	253
9.5. Выводы	256

10. Согласованность свойств природных систем	
10.1. Взаимообусловленность свойств каждой системы	257
10.2. Согласованность квантов по данным Гринченко .	259
10.3. Согласованность квантов по данным Чирковой ...	262
10.4. Выводы	263
11. Заключение	264
12. Новая системная парадигма (Принципы постановки вопросов и методы их решения)	265
Список научных трудов Агаты Ивановны Оше	269÷286

Энциклопедия Русской Мысли

Том 11

Агата Ивановна Оше,

кандидат химических наук,

лауреат Премии Русского Физического Общества (2005г.)

«Поиск единства законов природы (инварианты в природе и их природа)»

Издательство Русского Физического Общества

«Общественная польза»:

141002, Моск. обл., г. Мытищи, ул. Б. Шарাপовская, 3

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. листов 18,5.

Тираж 100 экз. Цена свободная. Заказ № 2.

Типография Русского Физического Общества:

Моск. обл., г. Сергиев Посад, ул. Кукуевская набережная, 6.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ РУССКОЙ МЫСЛИ

ТОМ 11

А. И. Оше

**ПОИСК ЕДИНСТВА
ЗАКОНОВ ПРИРОДЫ**

(Инварианты в природе и их природа)

$$Lg 2 = 0,3010$$

*Всемирный инвариант
природы*

Москва

«Общественная польза»

2010