

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ

© 2010 И. В. Зарапина, Н. В. Шель, Е. Ю. Копылова, В. И. Вигдорович

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 12.04.2010 г.

Аннотация. Изучена диффузия водорода через стальную мембрану (Ст3) из этиленгликолевых растворов HCl (0,01—0,99 моль/л), содержащих 0,1, 2 и 10 масс. % воды в присутствии стимуляторов наводороживания (гидроарсенат натрия и пиридин). Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной $H^r_{\text{адс}}$ и подповерхностной $H^s_{\text{адс}}$.

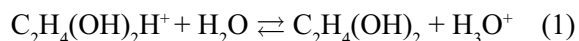
Ключевые слова: сталь, мембрана, этиленгликоль, вода, ионы водорода, гидроарсенат натрия, пиридин, диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы теории и практики наводороживания металлов широко изучаются в нашей стране и за рубежом. Но многие аспекты этой проблемы в настоящее время только обозначены. Вместе с тем, наводороживание металлов, вызывая их специфическую хрупкость и широкую потерю механических характеристик, приводит к огромным материальным потерям, экономическим затратам и экологическим проблемам.

Многочисленные работы по изучению водородопроницаемости проводились преимущественно в водных растворах электролитов и частично обобщены в [1, 2]. Однако исследования в подобных условиях не позволяют выявить влияние природы растворителя, в полной мере учесть закономерности и условия латеральной диффузии атомов водорода, определяемые различной природой адсорбированных частиц системы, и, прежде всего, молекул растворителя. Напротив, при изменении соотношения компонентов смешанного сольвента такая возможность появляется.

Ранее в работах [3—5] изучено влияние ряда факторов на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой. Использование смешанного растворителя за счет основных свойств воды по отношению к этиленгликолю посредством взаимодействия



позволило целенаправленно менять природу доноров протонов (объемная сольватация), с учетом, по крайней мере, трех вариантов: разряд $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$ ($C_{\text{воды}}$ до 0,1 масс. %); параллельный разряд $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$ и H_3O^+ ($C_{\text{воды}}$ — 0,2...5,0 масс. %); разряд H_3O^+ ($C_{\text{воды}}$ — 10 и более масс. %).

Влияние природы поверхностной сольватации также регулировалось составом растворителя: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2,\text{адс}}$ (содержание воды в объеме жидкой фазы до 0,1 масс. %); соадсорбция $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2,\text{адс}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (содержание воды в объеме жидкой фазы 2 и 10 масс. %); адсорбция только H_2O (содержание воды в объеме жидкой фазы больше или равно 50 масс. %).

Одновременно было изучено влияние на кинетику и механизм реакции выделения водорода ряда стимуляторов наводороживания, в частности, гидроарсената натрия [6] и пиридина [7].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния состава смешанного этиленгликоль-водного растворителя и природы стимуляторов наводороживания на диффузию водорода через стальную мембрану из кислых хлоридных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовался этиленгликоль квалификации «ч.д.а.». Смешанные водно-этиленгликолевые растворители получено введением в условно безводный (у.б) этиленгликоль рассчитанного количества бидистиллята с после-

дующим насыщением их сухим хлороводородом. Содержание HCl контролировали титрованием щелочью предварительно разбавленных водой проб в присутствии фенолфталеина.

Использованы растворы состава x М HCl + $(1-x)$ М LiCl, где x : 0,01—0,99 моль/л. Хлорид лития перед использованием предварительно высушивали при 110 ± 5 °С в воздушном термостате. В качестве стимуляторов наводороживания использовали гидроарсенат натрия ($C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 0,5$ —10 ммоль/л) и пиридин ($C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 0,5$ —10 ммоль/л) классификации «х.ч.» без дополнительной очистки.

Диффузию водорода через вертикальную мембрану из стали (Ст3) площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм изучали по методике [8] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». В поляризационную часть ячейки вводили рабочий раствор, а в диффузионную — точно фиксированный объем перманганата калия. Продолжительность экспериментов, проводимых при потенциале коррозии 2—8 часа (комнатная температура).

СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В РАСТВОРЕ

Гидроарсенат-ионы. Гидроарсенат — ионы при наличии достаточной исходной концентрации C_{H^+} протонируется по реакциям:



Для водных сред в изотермических условиях (25 °С) выражения $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{HAsO}_4^{2-}} / C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ и $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} / C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ равны соответственно $1,05 \times 10^{-7}$ и $5,98 \times 10^{-3}$ [9]. Таким образом, в растворе одновременно могут присутствовать два вида мышьяксо-держащих частиц (МСЧ), различающихся, возможно, по адсорбционной способности, стимулированию диффузии водорода в металл, воздействию на кинетику восстановления ионов водорода в различной сольватной форме и скорости собственного восстановления на катоде в качестве доноров протонов.

Учитывая равновесия реакций (2) и (3) и материальный баланс по мышьяку с учетом электро-нейтральности, имеем [9]:

$$\left(C_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{HA}}^0 \cdot C_{\text{H}^+} - K_w \right) \cdot \left[C_{\text{H}^+}^2 + K_a^I (C_{\text{H}^+} + K_a^{II}) \right] + C_1 \cdot C_{\text{H}^+} + 2C_{\text{H}^+} \cdot K_a^{II} = 0 \quad (4)$$

где $C_1 = C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} + C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} + C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$, K_a^I и K_a^{II} — кон-

станты кислотности мышьяковой кислоты по первой и второй ступени электролитической диссоциации. Используя (4), при известных для водных сред K_a^I и K_a^{II} [10] нетрудно рассчитать распределительные диаграммы всех частиц в зависимости от исходных концентраций $C_{\text{H}^+}^0$ и $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}^0$ [6, 10].

Согласно таким диаграммам (рис. 1), при минимальной исходной концентрации HAsO_4^{2-} (0,5 мМ) и $C_{\text{H}^+}^0 \leq 1$ мМ основной мышьяксо-держащей частицей в растворе является H_2AsO_4^- (рис. 1а). Примерно, на порядок ниже $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ и исчезающе мала $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$. С ростом $C_{\text{H}^+}^0$ до 10 мМ содержание мышьяковой кислоты быстро возрастает, а

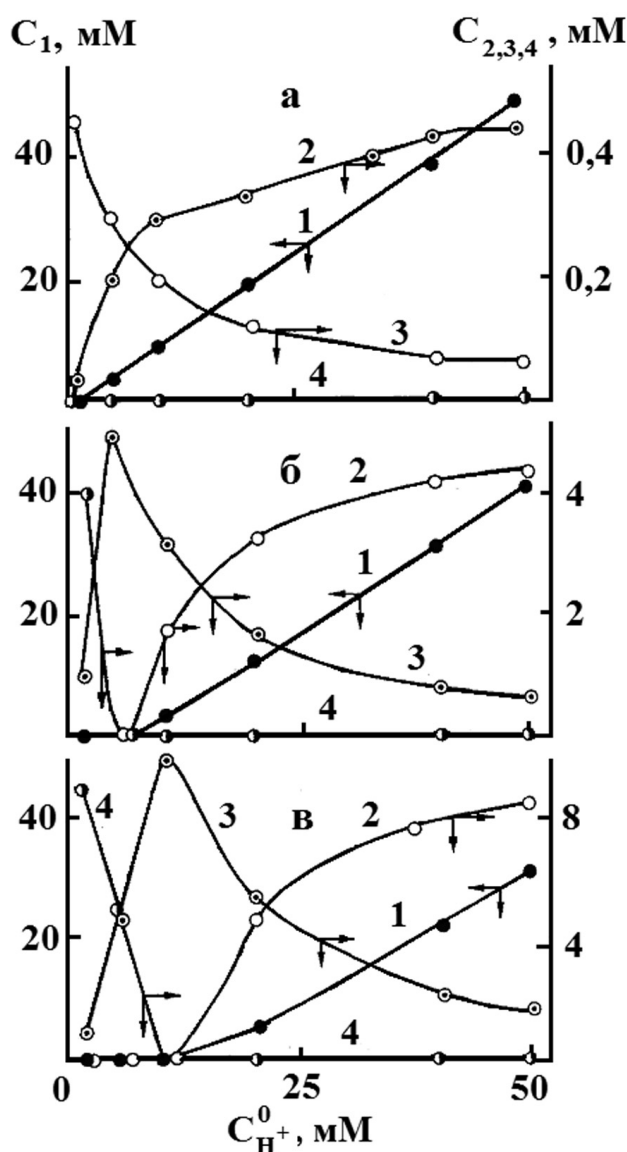


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации ионов водорода (1), H₃AsO₄ (2), H₂AsO₄⁻ (3), HAsO₄²⁻ (4) от исходной концентрации H₃O⁺ в растворе одноосновной сильной кислоты. ΣAs, ммоль/л: а — 0,5; б — 5; в — 10

гидроарсенат-иона, напротив, снижается. Равенство $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ и $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ достигается при C_{H^+} , равной 7 мМ ($C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ близка к нулю).

Десятикратное повышение содержания гидроарсената натрия заметно меняет картину (рис. 1б): начиная с $C_{\text{H}^+} > 5$ мМ, зависимость $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ от C_{H^+} существенно проявляется, а функция $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = f(C_{\text{H}^+})$ проходит через максимум (5 мМ HCl). До $C_{\text{H}^+} \leq 1$ мМ анион HAsO_4^{2-} остается основной мышьяксодержащей частицей. Концентрации H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} равны между собой при $C_{\text{H}^+} \approx 1,5$ мМ, когда $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ много меньше содержания заряженных форм мышьяксодержащих частиц. Последующий рост исходной концентрации HAsO_4^{2-} вдвое качественно не изменяет характера зависимости в координатах $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$, C_{H^+} (номер указывает на то, что речь идет об исходном содержании частиц) (рис. 1в).

В этиленгликолевых растворах соответствующие константы кислотности K_a^I и K_a^{II} неизвестны. Ситуация усугубляется тем, что в нивелирующих растворителях, каким является $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, сила незаряженных кислот линейно зависит от $1/\epsilon$ [11]. Так как диэлектрическая проницаемость спирта $\epsilon = 37,7$ [12], то при переходе от воды к этиленгликолю K_a^I , вероятно, снижается на полтора — два порядка. Вместе с тем, K_a^I катионных кислот (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) практически не зависит от природы спирта и величины его ϵ [11]. Таким образом, в этиленгликоле K_a^I и K_a^{II} должны сближаться по сравнению с водой, протонирование H_2AsO_4^- усиливаться, а мышьяк, очевидно, в большей мере находится в виде H_3AsO_4 . Это тем более вероятно, что кислотные свойства этиленгликоля выражены слабее, чем воды [2].

Ионы пиридиния. Закономерности адсорбции $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в кислых средах на ртути и, в меньшей мере, на железе обобщены в обзоре [13]. Там же рассмотрено влияние $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ на кинетические параметры парциальных электродных реакций при коррозии Fe. Адсорбция пиридина на Hg происходит преимущественно на отрицательно заряженной поверхности в виде катионов пиридиния, образующихся в результате его протонирования:



Отношение $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+} / C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}$ порядка 10^4 [11]. Это вытекает из следующих соображений. В водных растворах pK_a пиридина (20 °C) равен 5,23 [14], и действительно зависимость:

$$1/K_a = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] / [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] [\text{H}^+], \quad (6)$$

откуда

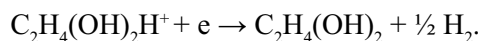
$$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] / [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] = 1,7 \times 10^5 [\text{H}^+] \quad (7)$$

и в присутствии C_{H^+} в пределах $1,0—10^{-2}$ моль/л отношение концентрации ионов пиридиния к непротонированной молекулярной форме пиридина составляет $1,7 \times 10^5—1,7 \times 10^3$. Следовательно, в них $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ практически отсутствует.

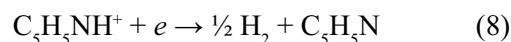
Однако при переходе от водных к этиленгликолевым растворам картина может существенно измениться в связи с влиянием природы растворителя на основность пиридина. В частности, для реакции (1) величина константы равновесия:

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}]$$

равна 3,2 (20 °C, [14]). Данные по pK_a пиридина в этиленгликолевых и этиленгликоль — водных средах в литературе отсутствуют. В связи с этим K_a оценивали из величин предельных токов реакции:



Исходили из следующих соображений и допущений. Предварительно было экспериментально показано, что предельный катодный ток $i_{\text{пред}}$ реакции разряда ионов гликоля, характеризующихся аномальной подвижностью [2, 15] за счет эстафетного механизма передачи протона, имеет диффузионную природу. Постулировано, что аномальная подвижность громоздкого иона пиридиния отсутствует, и вкладом реакции:



в этой области потенциалов в $i_{\text{пред}}$ можно пренебречь. Тогда величина $i_{\text{пред, H}^+}$ пропорциональна $C_{\text{H}^+}^{\text{равн}}$, в присутствии пиридина снижается в результате (5). Одновременно, при введении в раствор пиридина, из реакции (5) следует:

$$C_{\text{H}^+}^{\text{равн}} = C_{\text{H}^+}^{\text{исх}} \times i_{\text{пред}} / i_{\text{пред}}^0.$$

$$C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{равн}} = C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{исх}} - C_{\text{H}^+}^{\text{исх}} \times (1 - i_{\text{пред}} / i_{\text{пред}}^0).$$

Подставляя соответствующие величины в (6), можно получить pK_a . Статистическая обработка экспериментальных данных, частично в качестве примера приведенных на рис. 2, по методике малых выборок [16] с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$ и τ_α по Стьюденту 2,365 привела к $pK_a = 2,67 \pm 0,05$ для условно безводных (у. б.) сред.

Из (7) следует, что в 1,0 М и близким к ним растворам HCl в у. б. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ пиридин протонирован практически нацело, в 0,1 и 0,01 М средах доля протонированной формы составляет соответственно 98 и 82 %.

Для оценки корректности методики была предпринята попытка получить pK_a пиридина в кислых

хлоридных средах для сопоставления с литературными данными. Полученная величина pK_a в 10^{-3} и 5×10^{-3} молярных растворах HCl (состав электролита x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl) равна $2,78 \pm 0,05$, что несколько ниже, чем приводимая в [14]. Но тем не менее, и в этом случае равновесие (8) нацело сдвинуто вправо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворы, содержащие гидроарсенат-ионы.

В условно безводных этиленгликолевых растворах (до 0,1 масс. %) характер зависимости $i_H = f(C_{H^+})$ представлен на рис. 3. На кривой 1 рост исходной концентрации ионов водорода ($C_{H^+}^0$) от точки А к В вызывает резкое повышение величины i_H . Равновесные концентрации $C_{H^+}^A$ и $C_{H^+}^B$ равны соответственно $\approx 10^{-5}$ и $\approx 10^{-4}$ ммоль/л. Последующий рост $C_{H^+}^0$ вдвое приводит к появлению минимума на зависимости $i_H = f(C_{H^+}^0)$. Дальнейшее увеличение $C_{H^+}^0$ при преобладающей (среди МСЧ) и практически постоянной $C_{H_3AsO_4}$ вызывает увеличение i_H .

Для 0,5 ммоль/л Na_2HAsO_4 зависимость $i_H = f(C_{H^+}^0)$ имеет качественно тот же вид (рис. 3, кривая 2).

Связь величины i_H с $C_{HAsO_4^{2-}}^0$ при $C_{H^+}^0 = const$ носит сложный характер и определяется, при прочих равных условиях, соотношением $C_{H^+}^0 / C_{HAsO_4^{2-}}^0$ (рис. 4). В растворах с C_{HCl}^0 , равной 0,05 mM ($C_{H^+}^0 \gg C_{HAsO_4^{2-}}^0$) при продолжительности эксперимента $t \leq 4$ часов, наблюдается максимум (рис. 4, кривая 1).

Увеличение продолжительности эксперимента до 8 часов смещает максимум на зависимости $i_H = f(C_{HAsO_4^{2-}}^0)$ в область существенно меньших величин $C_{HAsO_4^{2-}}^0$.

При введении 2 масс. % воды в этиленгликолевые растворы HCl, зависимость $i_H = f(C_{HAsO_4^{2-}}^0)$ при $C_{H^+}^0 = const$ также проходит через максимум.

Увеличение концентрации воды до 10 масс. % H_2O приводит к более сложной зависимости потока твердофазной диффузии от концентрации кислоты при различной начальной концентрации $HAsO_4^{2-}$ (рис. 5). Рост концентрации $C_{H^+}^0$ до 0,1 моль/л обуславливает значительное увеличение i_H , как в отсутствии гидроарсенат-ионов, так и в присутствии их. Последующее повышение концентрации кислоты в 5 раз приводит к появлению минимума на зависимости $i_H = f(C_{H^+}^0)$. Дальнейший рост $C_{H^+}^0$ вновь облегчает диффузию водорода в металл. Для $C_{HAsO_4^{2-}}^0 = 10$ mM зависимость $i_H = f(C_{H^+}^0)$ имеет аналогичный вид. Отличие заключается лишь в отсутствии минимума в интервале концен-

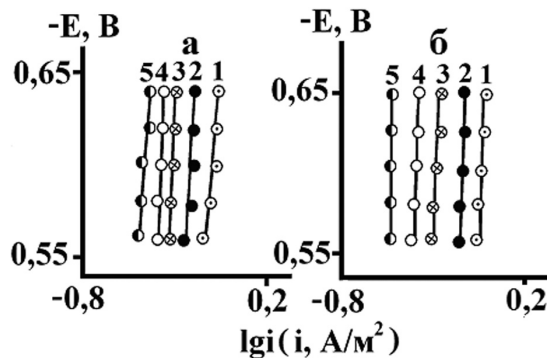


Рис. 2. Зависимость предельных диффузионных токов на железе в этиленгликолевых растворах, содержащих 50 масс.% воды, от концентрации пиридина. Состав электролита: *a* — 10^{-3} M HCl + 0,999 M LiCl; *b* — 5×10^{-3} M HCl + 0,995 M LiCl. Комнатная атмосфера, неподвижный электрод. $C_{\text{пиридина}}$, mM: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 10

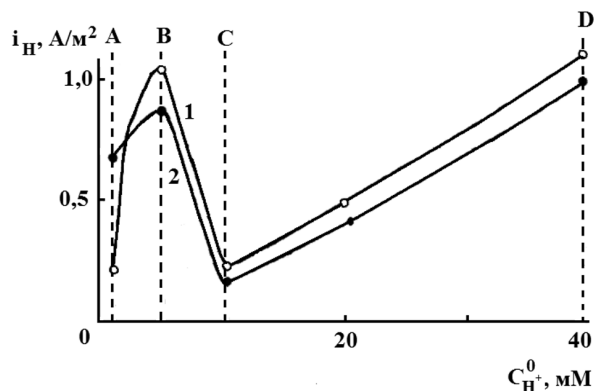


Рис. 3. Влияние исходной концентрации ионов водорода на величину потока диффузии через стальную мембрану из у.б. этиленгликолевых растворов с составом электролита x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl + y mM Na_2HAsO_4 . y , ммоль/л: 1 — 10; 2 — 0,5. Водородная атмосфера, комнатная температура

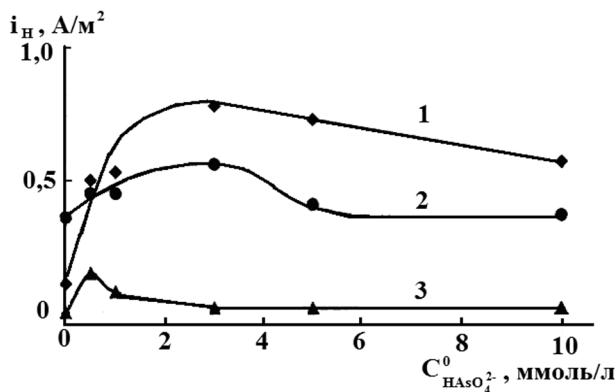


Рис. 4. Влияние исходной концентрации ионов водорода на величину потока диффузии через стальную мембрану из у.б. этиленгликолевых растворов. Состав фонового электролита: 0,05 M HCl + 0,95 M LiCl. Продолжительность опытов, ч: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 8. Водородная атмосфера, комнатная температура

траций HCl 0,05—0,1 моль/л (рис. 5, кривая 3). Возможно, это связано с тем, что преобладающей и постоянной в растворе остается концентрация мышьяковой кислоты, а $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ и $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ незначительны.

Растворы, содержащие пиридин. В условно безводных средах протонированная форма пиридина является выраженным стимулятором наводороживания (рис. 6).

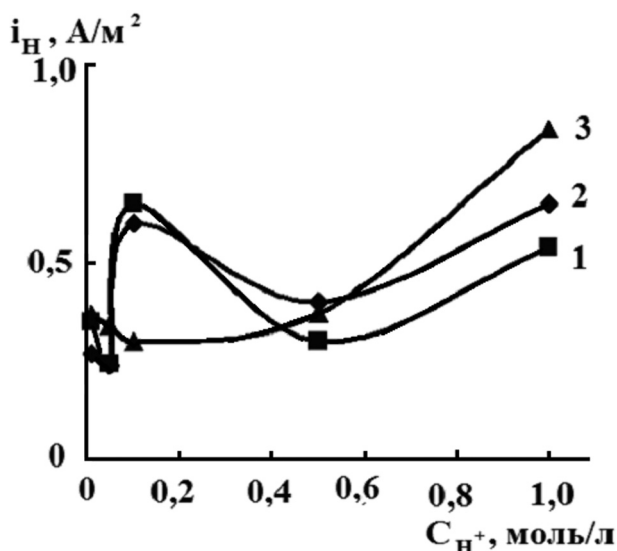


Рис. 5. Зависимость потока твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов с 10 масс. % H₂O и составом электролита x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl от концентрации кислоты при разной концентрации $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}^0$, ммоль/л: 1 — 0,0; 2 — 0,5; 3 — 10,0

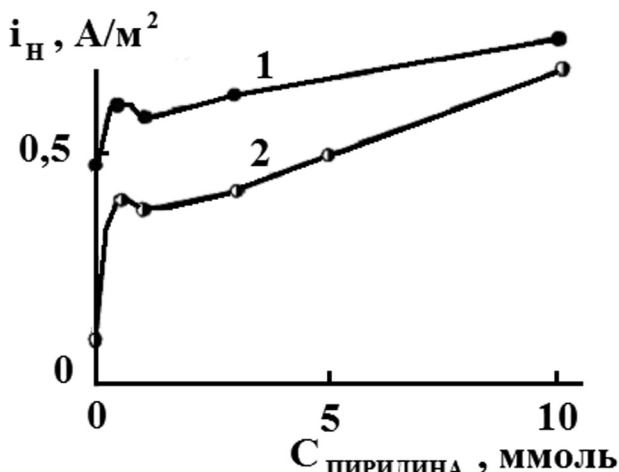


Рис. 6. Влияние концентрации ионов пиридиния на диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану при $E_{\text{кор}}$ ее входной стороны из условно безводных этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой. C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,1. Комнатная температура, атмосфера — воздух

Однако функция $i_{\text{H}} = f(C_{\text{пиридиния}})$ достаточно сложна, и ее вид не связан с кислотностью среды. Наличие 0,5 мМ $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ приводит к резкому возрастанию потока твердофазной диффузии. Затем i_{H} несколько снижается с увеличением $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ вдвое, и далее наблюдается его систематическое повышение, симбатное $C_{\text{пиридиния}}$. Существенно, что с ростом продолжительности эксперимента i_{H} снижается при $C_{\text{H}^+} = \text{const}$ и $C_{\text{пиридиния}} = \text{const}$ (рис. 7).

В растворах с 2 масс. % воды и $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+} = \text{const}$ поток твердофазной диффузии снижается с ростом кислотности (рис. 8а), хотя, из самых общих соображений [1, 17], можно было прогнозировать обратную картину.

С повышением $C_{\text{H}_2\text{O}}$ до 10 масс.% наблюдается независимость i_{H} от C_{H^+} (рис. 8б). Отсутствие связи величины i_{H} с кислотностью можно объяснить, в первом приближении, лимитирующим процесс массопереносом. Вместе с тем снижение i_{H} (рис. 8а) не коррелирует ни с ростом скорости РВВ, ни с наличием диффузионных ограничений.

В условиях поверхностной сольватации преимущественно молекулами спирта (2 масс. % воды) функция $i_{\text{H}} = f(C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+})$ проходит через максимум

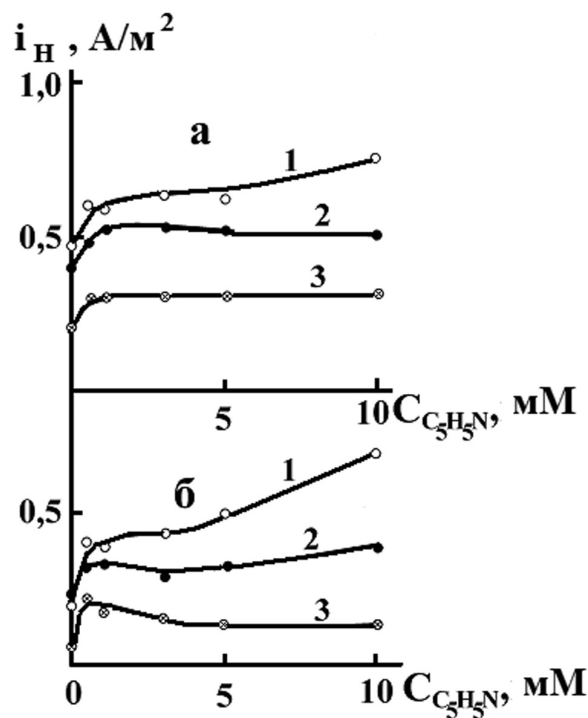


Рис. 7. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану в условно безводных этиленгликолевых растворах от концентрации пиридина при $E_{\text{кор}}$. Состав электролита: а — 0,99 M HCl + 0,01 M LiCl; б — 0,10 M HCl + 0,90 M LiCl. Продолжительность эксперимента, ч: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 8. Комнатная температура, воздушная атмосфера

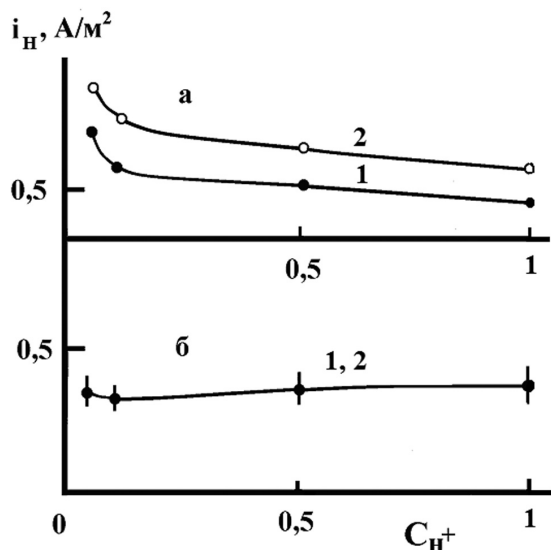


Рис. 8. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану (Ст3) от исходной концентрации C_{H^+} в этиленгликолевом растворе с 2 (а) и 10 (б) масс. % H_2O . $C_{\text{пиридиния}}$, мМ: 1 — 1; 2 — 10. Комнатная температура, атмосфера — воздух

(3 мМ $C_5H_5NH^+$) (рис. 9а). Рост величины $\theta_{\text{воды}}$ (10 масс. % H_2O) слабо влияет на абсолютную величину i_H , в целом, несколько понижая ее (рис. 9б). Максимум зависимости i_H от $C_{C_5H_5NH^+}$ смещается в область меньших концентраций катионов пиридиния (1 мМ $C_5H_5NH^+$). В области $0,5 \text{ мМ} \leq C_{C_5H_5NH^+} \leq 3 \text{ мМ}$ повышение кислотности стимулирует абсорбцию водорода. При $C_{C_5H_5NH^+} \geq 5 \text{ мМ}$ отсутствует связь i_H с C_{H^+} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует учитывать, что, как уже отмечалось выше, на железе существуют две формы адсорбированного водорода [2, 18, 19]: надповерхностная — H^r и подповерхностная — H^s . Подчеркнем, что H^s — именно адсорбированный водород. Его не следует отождествлять с возможным третьим, адсорбированным видом таких частиц. Обе адсорбированные формы находятся в равновесии, но зависимость соотношения поверхностных концентраций участников процесса имеет необычный вид. Построенная по данным [18], она приведена в [4]. Там же постулировано, что форма H^r ответственна за поверхностную диффузию и кинетику стадии рекомбинации, а H^s — за диффузию в металл (абсорбция). Им соответствуют, в терминах двумерной концентрации, θ_H^r и θ_H^s . Это может привести, по крайней мере, к двум эффектам:

1. Наличие параллельно адсорбирующихся с атомами водорода частиц смещает равновесие

$$\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s$$

Сдвиг его вправо, при прочих равных условиях, когда

$$\theta_H^r + \theta_H^s = \text{const},$$

увеличивает i_H , влево — снижает поток твердофазной диффузии водорода. Подобный эффект должен иметь место и при отсутствии постоянства $\Sigma \theta_H^i$, если соответствующим образом изменяется соотношение θ_H^s/θ_H^r . Рост указанного соотношения стимулирует i_H , обратный характер изменения — его уменьшает.

2. Частицы, адсорбирующиеся с атомами водорода на одних и тех же активных центрах, снижают θ_H^r . Соответственно изменяется и θ_H^s . Однако, согласно [20], изменения θ_H^r и θ_H^s могут происходить непропорционально, т. к. отношение θ_H^s/θ_H^r , согласно [18], является функцией статистической суммы состояний системы, связанной с определенным заполнением поверхности адсорбатом. Тогда, независимо от характера изменения скорости РВВ, i_H может как возрастать, так и уменьшаться под влиянием одних и тех же факторов.

Кроме того, для объяснения наблюдаемых явлений учтем высокую вероятность энергетической неоднородности активных центров (АЦ), приняв,

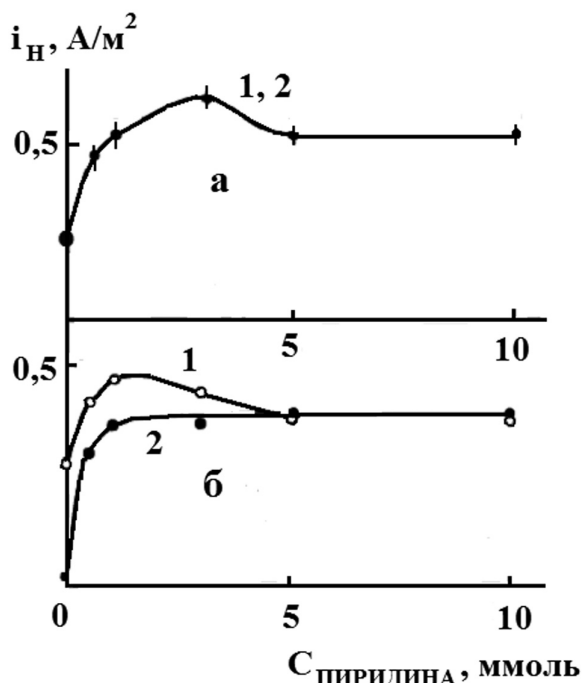
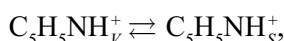
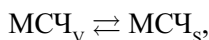
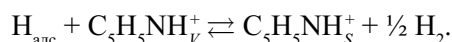
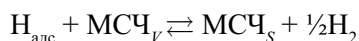


Рис. 9. Влияние концентрации ионов пиридиния на диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану при $E_{\text{ее}}$ ее входной стороны из этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, содержащих 2 (а) и 10 (б) масс. % H_2O . C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,1. Комнатная температура, атмосфера — воздух

что кинетика адсорбции МСЧ и катионов пиридиния является функцией природы и, безусловно, величины $\Delta H_{\text{адс}}$ адсорбционных центрах. Представляется очевидным, что энергия активации адсорбции на центрах с большой $\Delta H_{\text{адс}}$ мала. Тогда они быстро «отравляются» при посадке частиц стимулятора. На оставшиеся свободные АЦ в результате реакции разряда садятся атомы Н, определяя соответствующие величины θ_{H} и i_{H} . Напротив, на менее активных центрах равновесие:



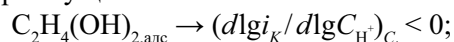
где v и s — индексы частиц в объеме раствора и на поверхности металла, устанавливается гораздо медленнее, и, в первом приближении, возможно, имеет вид:



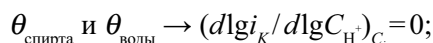
Иначе говоря, первоначально занимающие такие АЦ ад — атомы Н вытесняются частицами стимулятора. Тогда θ_{H} , равная $\theta_{\text{общ}} - \theta_{\text{стимулятора}}$, а соответственно и i_{H} должны уменьшаться во времени до достижения стационарного состояния, что и наблюдается экспериментально.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно постулировать, что величина i_{H} является функцией природы молекул растворителя, участвующих в поверхностной сольватации, в частности:

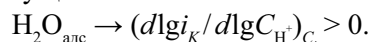
- преимущественно



- сравнимые величины



- преимущественно



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.

2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. М.: Радиотехника, 2009. 328 с.

3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2968—2970.

4. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.

5. Шель Н.В., Зарипина И.В., Копылова Е.Ю. и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2008. Т. 14. № 4. С. 917—927.

6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 836—843.

7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарипина И.В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 9. С. 7—14.

8. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—446.

9. Справочник химика. М.: — Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.

10. Вигдорович В.И. Копылова Е.Ю., Брюске Я.Э. // Вестник ТГУ. 2002. Т. 7. № 1. С. 153—157.

11. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.

12. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. // М.: Химия, 1967. 192 с.

13. Антропов Л.И., Погребова И.С. // Итоги науки и техники. 1972. Т. 2. С. 27—112.

14. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: — Л.: Химия, 1964. 179 с.

15. Вигдорович В.И. Автореф. дисс... докт. химич. наук. М. 1990. 48 с.

16. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского // Л.: Химия, 1971. 424 с.

17. Кудрявцев В.Н., Балакин Ю.П., Ваграмян А.Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 5. С. 477—481.

18. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 3—103.

19. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—710.

20. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719—729.

Зарипина Ирина Вячеславовна — старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: Irina-Zaripina@mail.ru

Шель Наталья Владимировна — профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Zaripina Irina V. — senior lecturer of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: Irina-Zaripina@mail.ru

Shel Natalya V. — professor of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Копылова Елена Юрьевна — старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Kopylova Elena Yu. — senior lecturer of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Вигдорович Владимир Ильич — профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich Vladimir I. — professor of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru