

УДК 620.193

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$, СОДЕРЖАЩИХ $(NH_2)_2CS$.

© 2005 В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова, О. В. Алехина

Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина

Поступила в редакцию 22.03.05

Параллельно изучено влияние тиомочевина (0,5-10 мМ) на кинетику РВВ на железе и его диффузию через стальную мембрану из этиленгликолевых (содержащих 2 и 10 мас.% H_2O) и водных растворов HCl (0,10-0,99 моль/л) с постоянной ионной силой, равной 1. Наличие в растворах 0,5 мМ $(NH_2)_2CS$ повышает перенапряжение водорода, последующий рост ее концентрации не влияет на кинетику РВВ. Зависимость потока диффузии водорода через мембрану от содержания тиомочевина проходит через максимум.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] изучено влияние $(NH_2)_2CS$ на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) на железе и диффузию водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны из условно-безводных этиленгликолевых ($C_{H_2O}^{исх} \leq 0,15$ мас.%) растворов с составом фоновой электролита $xM HCl + (1-x) M LiCl$. Показано, что тиомочевина (ТМ) снижает перенапряжение водорода ($d\eta/dlgC_{TM} < 0$). Замедленной в присутствии (1-10)мМ $(NH_2)_2CS$ является стадия разряда, т.е. Θ_H не превышает 0,1. В $10^{-3} M$ растворах HCl поток диффузии водорода через стальную мембрану i_H возрастает в присутствии 1 мМ тиомочевина. Последующее увеличение ее концентрации не изменяет i_H . В 0,05 М растворах хлористого водорода картина существенно усложняется, в том числе появляется и влияние продолжительности эксперимента. Поток диффузии водорода через мембрану i_H возрастает с повышением C_{TM} (двухчасовые опыты), либо зависимость $i_H = f(C_{TM})$ проходит через максимум ($C_{TM}^{max} = 1 - 3$ мМ) с увеличением длительности экспериментов вдвое и четверо.

Согласно [2], в чисто водных средах $(NH_2)_2CS$ в концентрации 0,03-5,0 мМ замедляет на углеродистой стали катодную и анодную реакции: первую – при низких, вторую

– при более высоких C_{TM} . Одновременно добавки $(NH_2)_2CS$ затормаживают диффузию водорода через стальную мембрану [3].

Исследования, проведенные с использованием систем $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$ [4] и $C_2H_5OH-H_2O-HCl$ [5], показали, что рост содержания воды в растворителе от 0,1 до 2 и 10 мас.% изменяет его физико-химические характеристики, форму существования сольватированных протонов ($RONH_2^+ \rightarrow H_3O^+$, где $RONH_2$ – молекула спирта), кинетику, а в ряде случаев и механизм РВВ.

В связи с изложенным, важно было выяснить, насколько общими являются наблюдаемые закономерности. В частности, каково влияние состава смешанного растворителя системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ на рассматриваемые процессы в отсутствие и присутствии тиомочевина, способной изменять кинетику РВВ и закономерности диффузии водорода через мембрану.

С этой целью в настоящей работе использованы растворы $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$ с исходной концентрацией воды – 2, 10 и 100% и постоянной ионной силой, равной 1. Фоновая соль – $LiCl$, хорошо растворимая в изученных условиях и содержащая поверхностно – неактивный катион. Состав электролита позволял поддерживать постоянной концентрацию поверхностно-активного на

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$, СОДЕРЖАЩИХ $(NH_2)_2CS$.

железе хлорид-иона и, тем самым, более надежно оценивать влияние $C_{H_{sol}^+}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы растворы состава $x M HCl + (1-x) M LiCl$, полученные насыщением растворителей сухим хлористым водородом с последующей оценкой $C_{H_{sol}^+}$ титрованием щелочью и введением сухого хлористого лития до постоянства ионной силы. Кинетика РВВ ($C_{HCl} = 0,01 - 0,99 M$) исследована на железе армо при комнатной температуре с использованием потенциостата П5827м в двух экспериментальных сериях (измерения относительно водного насыщенного хлоридсеребряного и равновесного водородного электрода в том же растворе, водородная атмосфера). Получены кинетические параметры РВВ при постоянных потенциале (E) и перенапряжении (h). Обратимость водородного электрода (свежеплатинированная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Наличие равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, армированный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель – полиэтиленполиамин), предварительно зачищали наждачной бумагой различных номеров, обезжиривали ацетоном и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая платина.

Диффузию водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью $3,63 \text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм изучали по методике [6] в полном соответствии с [7] в двухкамерной ячейке типа Деванатхана, выполненной из стекла "Пирекс". В фоновые растворы вводили тиомочевину квалификации "х.ч." в концентрации $0,5 - 10,0 \text{ мМ}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетика РВВ на железе

Растворы с 2 мас.% воды. Особенностью этих систем является то, что за счет основных свойств воды по отношению к этиленгликолю [4 в результате сдвига равновесия

$C_2H_4(OH)_2H^+ + H_2O \rightleftharpoons C_2H_4(OH)_2 + H_3O^+$ (1) вправо исходная концентрация воды понижается до 1,6-1,9 мас.%, в зависимости от C_{H^+} , а в растворе появляются две формы

сольватированного протона - H_3O^+ (60-65%) и $C_2H_4(OH)_2H^+$ (остальное) [4]. Физико-химические параметры системы рассмотрены в [4, 5]. Там же приведена предложенная одним из авторов методика расчета концентрации ионов водорода в различной сольватной форме в подобных растворах.

Поверхность железа в рассматриваемых средах сольватирована преимущественно молекулами спирта, т.к. полная пересольватация, согласно [8], с заменой спирта водой наблюдается лишь в средах, содержащих 50 и более мас.% H_2O .

В присутствии 1 мМ тиомочевины наблюдаются следующие кинетические закономерности РВВ (рис. 1а):

- имеет место экспоненциальная зависимость плотности катодного тока (i_K) от потенциала электрода;

- скорость процесса при $E = \text{const}$ возрастает с увеличением C_{H^+} , а значение $d \lg i_K / d \lg C_{H^+}$ близко к 1;

- величина $dE / d \lg C_{H^+}$ заметно ниже $2,3RT / aF$ (таблица) при $\alpha = 0,5$.

Особенностью исследуемых растворов является пониженная величина $dE / d \lg i_K$ (рис. 1а, таблица).

Пятикратное увеличение концентрации тиомочевины качественно не изменяет картины (рис. 1б и таблица). Несколько возрастает величина $dE / d \lg i_K$ и снижается $d \lg i_K / d \lg C_{H^+}$, значение $dE / d \lg C_{H^+}$ остается неизменным ($0,070 \pm 0,004 \text{ В}$).

Последующее увеличение C_{TM} вдвое также практически не влияет на кинетические параметры РВВ в изученном интервале концентрации C_{H^+} ($0,10-0,99 \text{ моль/л}$, рис. 1в.). Общая сводка кинетических параметров РВВ приведена в таблице.

Введение $0,5 \text{ мМ}$ $(NH_2)_2CS$ в $0,9 \text{ М}$ раствор HCl повышает перенапряжение водорода на $0,03 - 0,04 \text{ В}$. Однако с последующим ростом C_{TM} до 10 мМ величина η остается неизменной (рис. 2).

Растворы с 10 мас.% H_2O . В этих средах протон практически полностью существует в форме ионов гидроксония, а поверхность стали находится в условиях смешанной сольватации молекулами обоих компонентов смешанного растворителя. Можно лишь предпо-

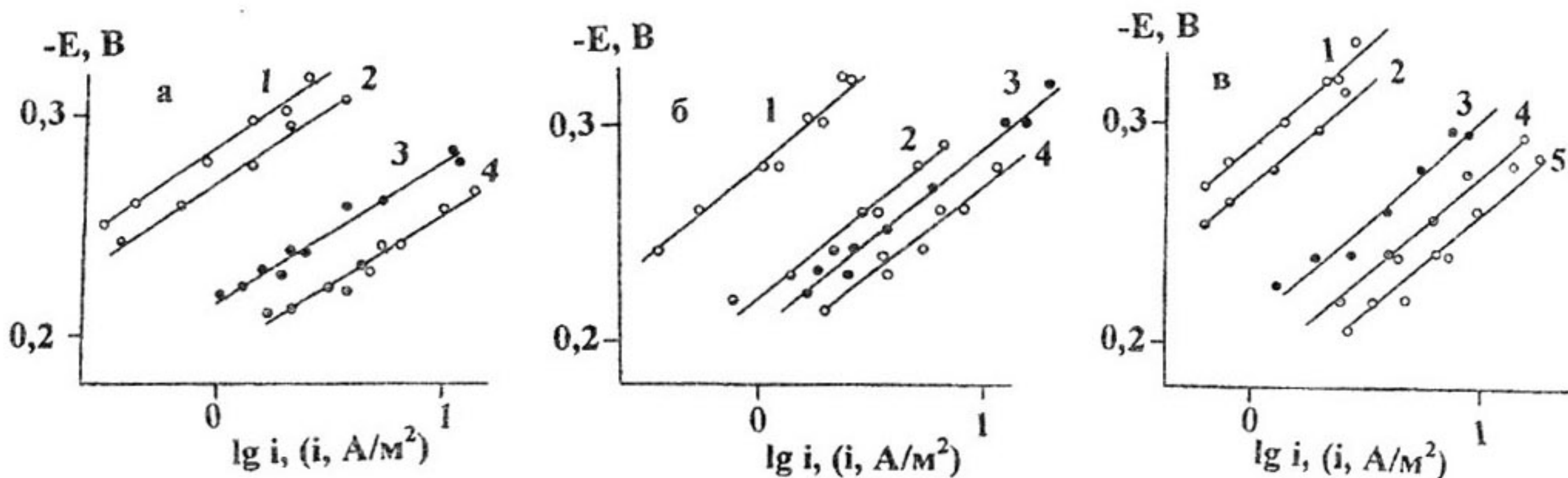


Рис. 1. Поляризационные кривые железа в этиленгликолевых растворах с составом электролита x М HCl + (1- x) М LiCl и исходной концентрацией H₂O, равной 2 мас.%, содержащих 1 (а), 5 (б) и 10 (в) мМ тиомочевины. x : 1-0,05; 2-0,1; 3-0,5; 4-0,9. Водородная атмосфера, комнатная температура.

Таблица

Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы C₂H₄(OH)₂ – H₂O – HCl с составом электролита x М HCl + (1- x) М LiCl в присутствии тиомочевины. Водородная атмосфера, комнатная температура

C _{H2O} , мас. %	C _{TM} , ммоль/л	dE/dlgi _k , В	dE/dlgC _{H+} , В	(∂lg i _k /∂lg C _{H+}) _E	dη _H /dlgi _k , В	dη _H /dlgC _{H+} , В	(∂lg i _k /∂lg C _{H+}) _η
2	0	0,110	0,100	1,0	0,110	0,066	0,50
	0,5	0,100	0,80	0,80	0,100	0,065	0,6
	1	0,070	0,070	1,0	0,070	-	-
	5	0,090	0,065	0,80	0,090	0,020	0,3
	10	0,090	0,100	1,0	0,090	0,60	0,5
10	0	0,105	0,050	0,50	0,100	0,030	0,3
	0,5	0,100	0,085	0,70	0,105	0,055	0,5
	1	0,100	0,080	0,90	0,100	0,035	0,4
	5	0,100	0,080	0,90	0,100	0,035	0,4
	10	0,100	0,080	0,90	0,100	0,050	0,5
100	0	0,105	0,070	0,90	0,100	0,040	0,5
	0,5	0,105	0,110	1,0	0,100	0,030	0,3
	1	0,110	0,100	1,0	0,110	0,040	0,4
	5	0,120	0,095	0,80	0,115	0,050	0,5
	10	0,110	0,095	0,90	0,110	0,080	0,7

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ
МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ C₂H₄(ОН)₂-H₂O-HCl, СОДЕРЖАЩИХ (NH₂)₂CS.

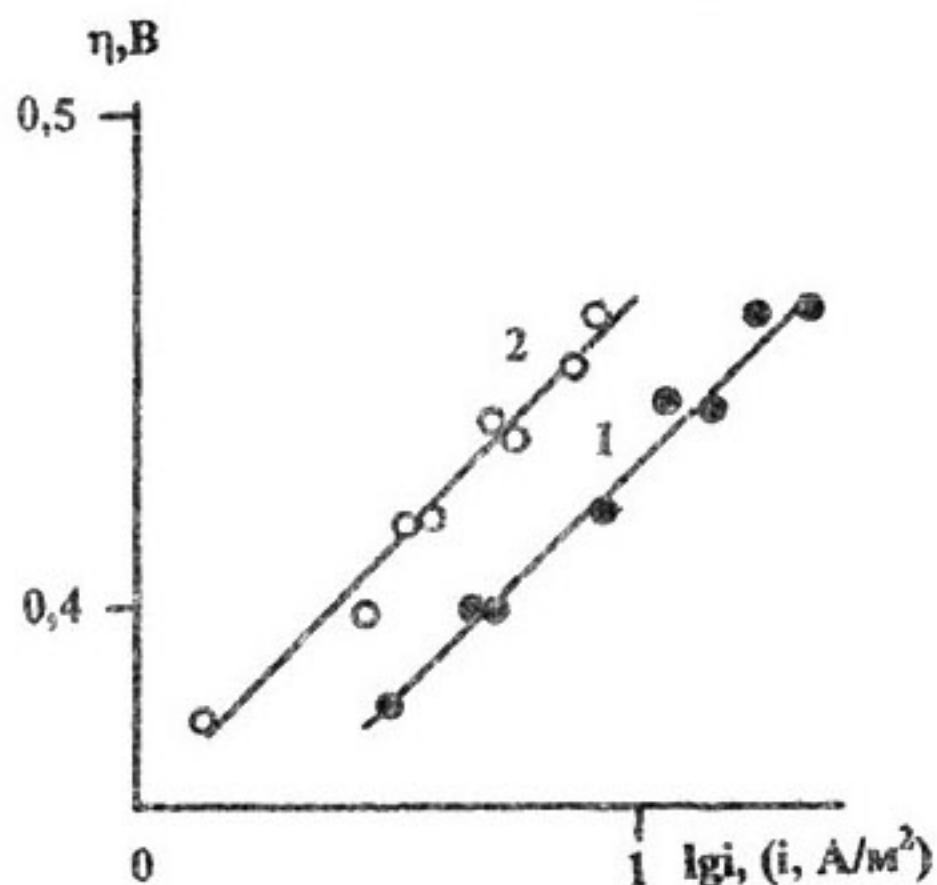


Рис. 2. Влияние тиомочевины на перенапряжение водорода на железе в этиленгликолевых растворах с составом электролита 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl и исходным содержанием воды 2 мас.%. Концентрация ТМ, мМ: 1- отсутствует, 2 - 0,5...10мМ. Водородная атмосфера, комнатная температура.

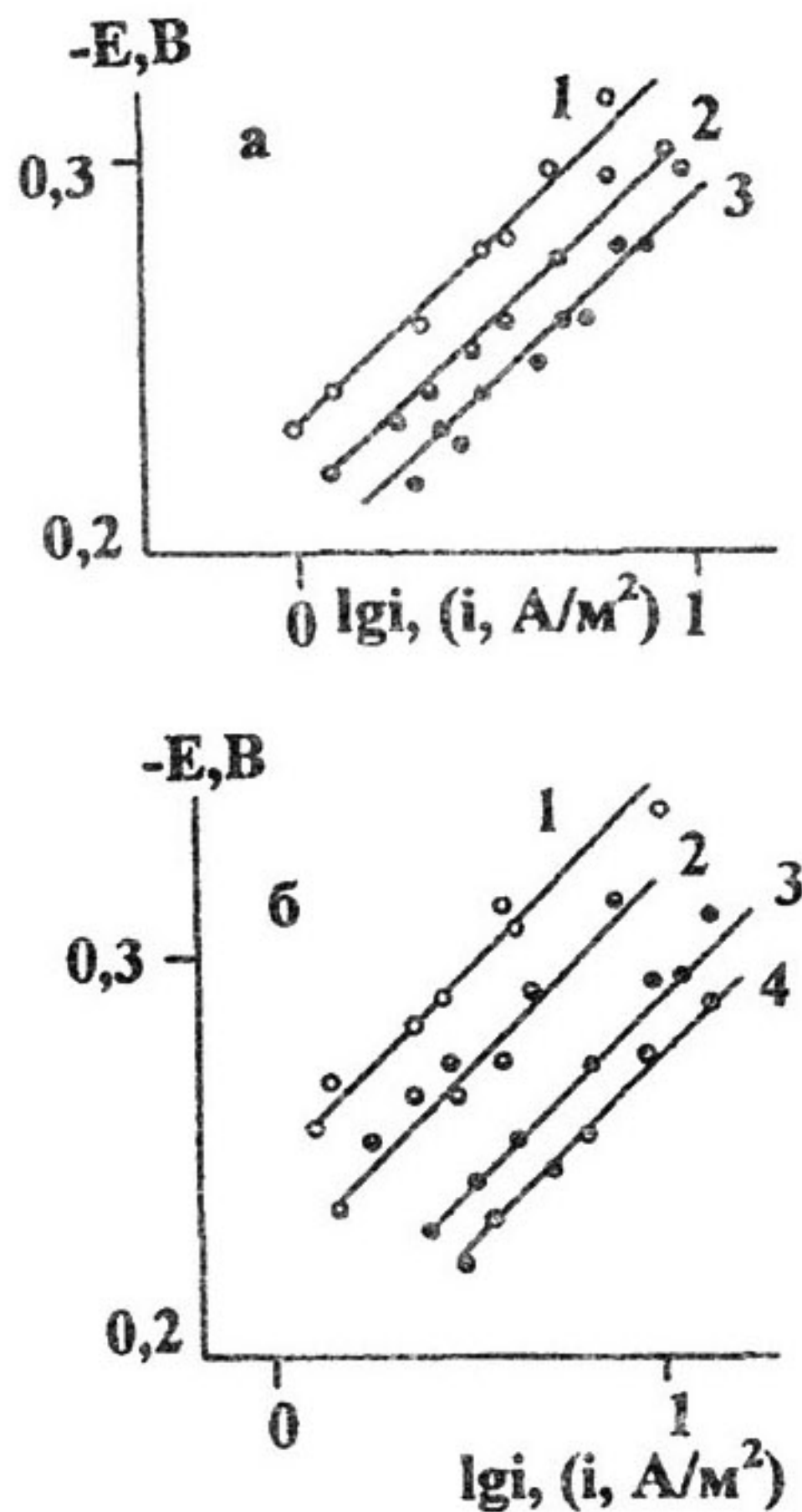
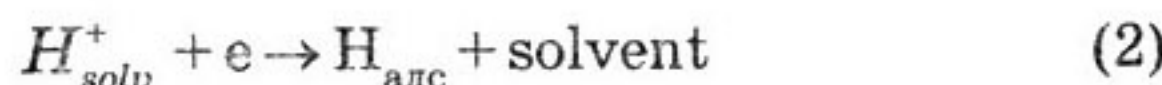


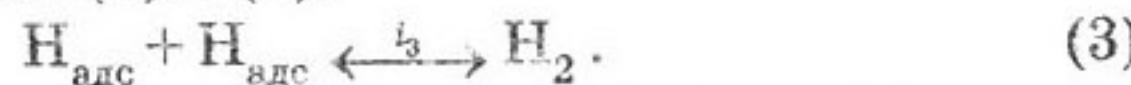
Рис. 3. Поляризационные кривые железа в этиленгликолевых растворах с составом электролита x М HCl + (1-x) М LiCl и содержанием 10 мас.% воды в отсутствие (а) и в присутствии 1мМ тиомочевины (б). Водородная атмосфера, комнатная температура. а. x: 1 - 0,1; 2 - 0,5...0,9; 3-0,99. б. x: 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3-0,9; 4-0,99.

ложить, что доля поверхности железа, занятая водой (поверхностная сольватация), в этом случае существенно повышена по сравнению со средами, содержащими 2 мас.% H₂O.

В отсутствие ТМ величины кинетических параметров РВВ близки к требованиям замедленной рекомбинации (рис. 3а, таблица). Ранее подобный вывод был сделан в [7]. Введение 1мМ (NH₂)₂CS в растворы HCl с постоянной ионной силой заметно изменяет кинетические параметры РВВ (рис. 3б, таблица). Исходя из их величин, следует полагать, что в присутствии ТМ на значительной части активных центров (АЦ) поверхности РВВ лимитирует реакция Фольмера:



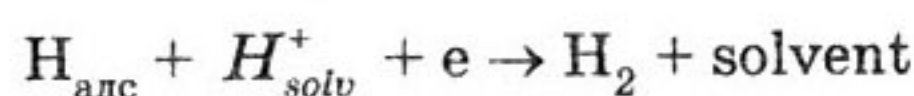
На возможность протекания реакции выделения водорода с замедленным разрядом на одних АЦ и с лимитирующей рекомбинацией – на других указано в [9]. Очевидно, это приводит к изменению эффективных кинетических параметров процесса, которые становятся промежуточными между величинами, характерными для замедленных реакций (2) и (3):



Подобная картина, видимо, и реализуется в присутствии 1мМ (NH₂)₂CS (таблица).

Увеличение C_{ТМ} до 5 и 10мМ (рис. 4) не изменяет качественной картины. Кинетические параметры РВВ соответствуют требованиям замедленного разряда. Введение 0,5мМ (NH₂)₂CS, как и в средах с 2 мас.% H₂O, повышает перенапряжение водорода, а последующий рост C_{ТМ} до 20 раз его не изменяет (рис. 5).

Водные растворы. Их особенностью, прежде всего, является тот факт, что и ионы водорода, и поверхность металла сольватированы молекулами воды. В чисто водных средах независимо от отсутствия или наличия в рабочих растворах тиомочевины РВВ на железе протекает с замедленной реакцией (2). В подобных условиях практически невозможно оценить природу стадии РВВ, обуславливающей рекомбинацию H_{адс} с удалением H₂ в газовую фазу, т.к., помимо (3), сток атомов водорода может протекать посредством электрохимической десорбции:



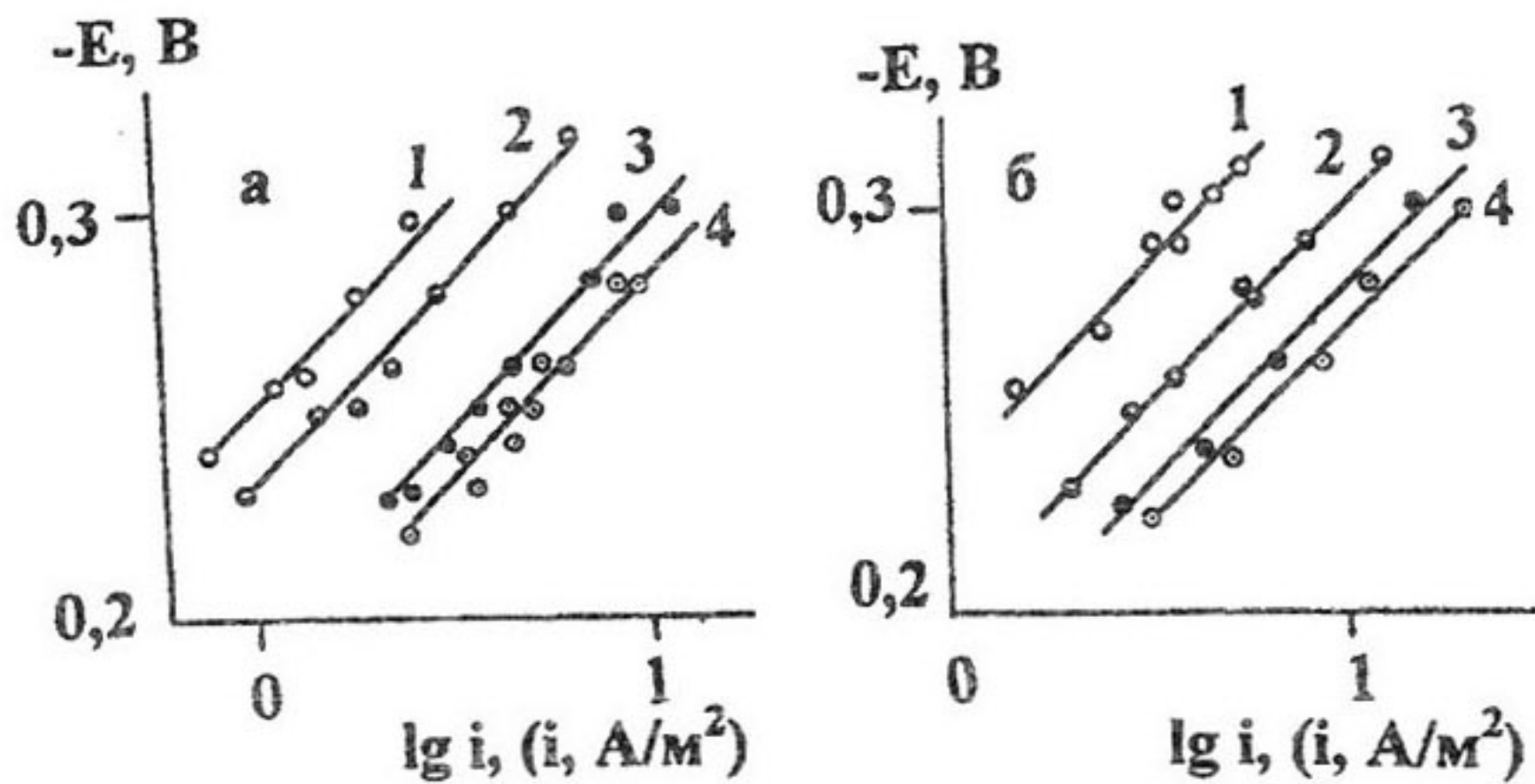


Рис. 4. Поляризационные кривые железа в этиленгликолевых растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl и содержанием 10 мас.% воды. C_{TM} : а - 5мМ; б - 10мМ. x : 1 - 0,2; 2 - 0,5; 3 - 0,9; 4 - 0,99. Водородная атмосфера, комнатная температура.

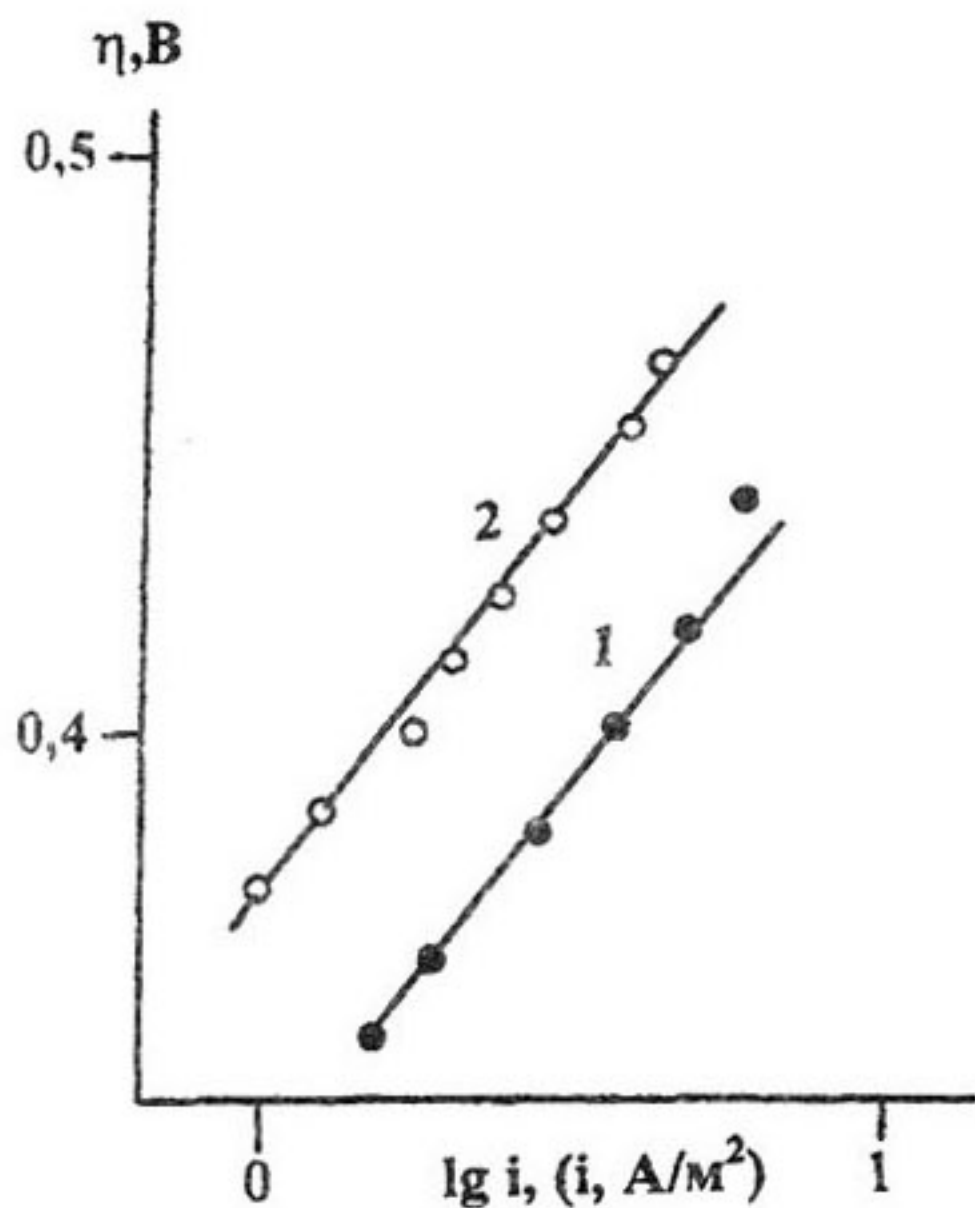


Рис. 5. Влияние тиомочевины на перенапряжение водорода на железе в этиленгликолевых растворах с составом электролита 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl и исходным содержанием воды 10 мас.%. Концентрация ТМ, мМ: 1- отсутствует, 2 - 0,5...10мМ. Водородная атмосфера, комнатная температура.

Однако, согласно [10-15], на железе в области небольших катодных поляризаций реализуется процесс (3), правда, авторы принимают, что стадии (2) и (3) протекают с измеримыми скоростями, доказывая это наличием линейной зависимости между i_H и $i_3^{0,5}$, проходящей через начало координат. На это указывает и тот факт, что в отсутствие ТМ в растворах с 2 и 10 мас.% воды в этиленгликоле замедленной является ста-

дия рекомбинации и лишь с появлением $(NH_2)_2CS$ в растворах HCl наблюдается сравнительно постепенный переход от замедленной реакции (3) к лимитирующей стадии (2).

Диффузия водорода через стальную мембрану. Введение 0,5 мМ тиомочевины в этиленгликолевые растворы HCl с 2 мас.% воды (исходная концентрация) повышает поток диффузии водорода через мембрану i_H (рис. 6). Последующий рост C_{TM} приводит к появлению максимума на зависимости $i_H = f(C_{TM})$. Причем качественный вид функции не зависит

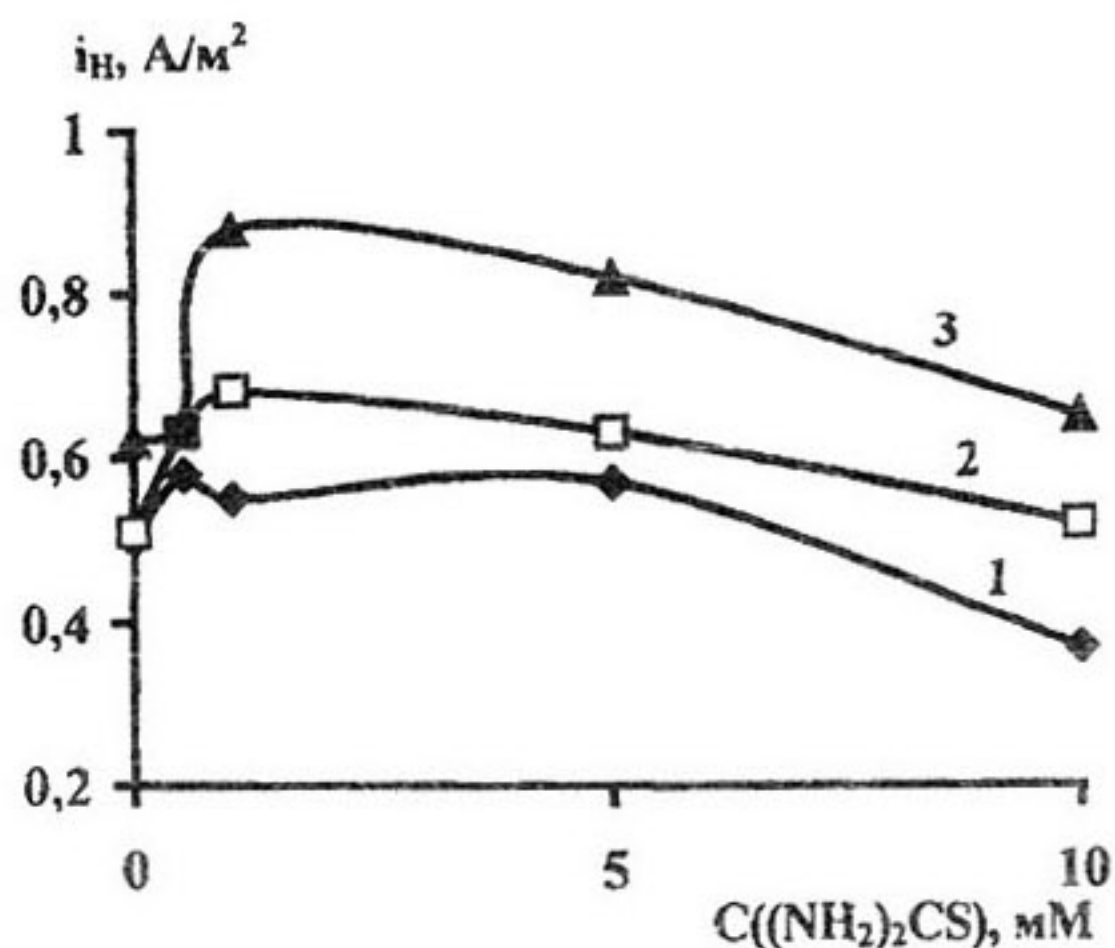


Рис. 6. Влияние тиомочевины и C_{H^+} на поток диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны из этиленгликолевых растворов с исходным содержанием воды 2 мас.%. Состав электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl. x : 1 - 0,05; 2 - 0,5; 3 - 0,9. Воздушная атмосфера, комнатная температура. Продолжительность эксперимента - 2ч.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФфуЗИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$, СОДЕРЖАЩИХ $(NH_2)_2CS$.

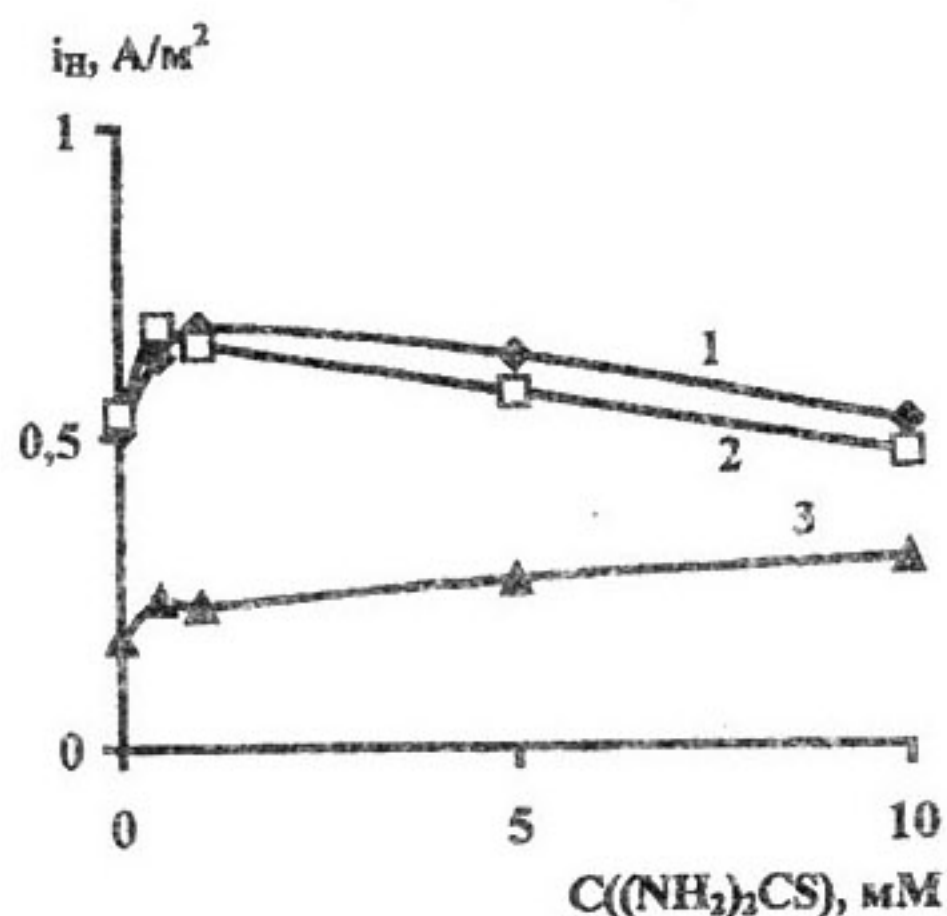


Рис. 7. Влияние концентрации тиомочевины и исходного содержания воды в растворителе на поток диффузии водорода через стальную мембрану из растворов с составом электролита 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl. Исходное содержание воды в растворителе, мас. %: 1 - 2; 2 - 10; 3 - 100. Воздушная атмосфера, комнатная температура. Продолжительность эксперимента - 2ч.

от C_{H^+} в интервале концентрации хлористого водорода (0,10-0,99 моль/л). В присутствии 10 мМ $(NH_2)_2CS$ величина i_H приближается к потоку диффузии в соответствующем фоновом растворе (рис. 6). С ростом C_{H^+} ($C_{TM} = const$) i_H возрастает, что удовлетворительно коррелирует с величиной $d \lg i_K / d \lg C_{H^+}$ РВВ (таблица).

Подобная картина, характеризующаяся наличием максимума в координатах i_H , C_{TM} , наблюдается и в этиленгликолевых средах с 10 мас. % H_2O , и в чисто водных растворах (рис. 7). Причем максимум имеет место в интервале (0,5 - 1,0) мМ ТМ, а величины i_H в присутствии (2 - 10) мас. % H_2O в этиленгликоле во всей изученной области концентраций близки ($C_{TM} = const$, рис. 7). Ниспадающий участок зависимости $i_H = f(C_{TM})$ в богатых этиленгликолем средах продолжается до 10 мМ $(NH_2)_2CS$. В водных растворах он быстро сменяется повышением i_H с возрастанием C_{TM} , хотя абсолютная величина потока диффузии водорода через мембрану существенно ниже, чем в растворах с (90 - 98) мас. % $C_2H_4(OH)_2$ (рис. 7, кривые 1 - 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление кинетических закономерностей РВВ на железе и потока диффузии водорода через стальную мембрану (Ст.3)

показывает, что возрастание C_{H^+} увеличивает скорости РВВ и i_H . Однако на этом связь между рассматриваемыми процессами заканчивается. В самом деле:

- введение 0,5 мМ $(NH_2)_2CS$ повышает перенапряжение водорода и одновременно увеличивает поток диффузии водорода через мембрану, что, на первый взгляд, является взаимоисключающим;

- рост C_{TM} сверх 0,5 мМ не изменяет кинетики РВВ, но существенно сказывается на величине i_H ;

- переход в присутствии тиомочевины от богатых этиленгликолем к чисто водным растворам практически не изменяет кинетики РВВ (таблица), однако заметно влияет на величину i_H ($C_{TM} = const$).

Можно полагать, что атомы Н и молекулы $(NH_2)_2CS$ способны адсорбироваться на одних и тех же активных центрах (АЦ) в сравнительно широком интервале $\Delta \Delta H_{адс}$, что приходится учитывать, т.к. для железа характерна энергетическая неоднородность АЦ. На одних из них, характеризующихся интервалом теплот адсорбции $\Delta H_{адс,1} - \Delta H_{адс,2}$, РВВ, видимо, протекает в условиях замедленного разряда, на других (в области $\Delta H_{адс,2} - \Delta H_{адс,3}$) процесс лимитирует стадия рекомбинации. С учетом такого подхода следует полагать, что молекулы $(NH_2)_2CS$ адсорбируются на вторых АЦ, подавляя на них разряд ионов водорода независимо от их сольватной формы (H_3O^+ , $C_2H_4(OH)_2H^+$). Тогда РВВ протекает исключительно (или с наибольшим вкладом) с лимитирующей стадией (2), а кинетические параметры процесса отвечают требованиям замедленного разряда.

Подобный подход позволяет объяснить и наблюдавшееся ранее [7] влияние добавок воды в этиленгликолевых растворах HCl на изменение природы лимитирующей стадии. Видимо, молекулы $C_2H_4(OH)_2$ и H_2O адсорбируются на единых с адатомами водорода активных центрах. Причем вновь на железе на одних АЦ РВВ протекает с замедленной стадией (2), на других - реакцией (3). Если молекулы растворителя блокируют первые - процесс катодного восстановления ионов водорода протекает с кинетическими параметрами, характерными для замедленной

рекомбинации, если – вторые, то замедленным становится разряд. Когда не блокируются ни те, ни другие АЦ, либо блокируются молекулами растворителя или вводимыми в раствор добавками, приблизительно, в равной мере – кинетические параметры РВВ принимают промежуточные значения.

Для интерпретации экспериментальных фактов, согласно которым $C_{TM} > 0,5\text{мМ}$ на железе не изменяет кинетики РВВ (рис. 2 и 5), но существенно сказывается на потоке диффузии водорода через стальную мембрану, следует учесть следующее.

Водород на металлах, согласно показанному в [16, 17] и позднее иным путем в [18], может адсорбироваться в двух формах – надповерхностной H^r и подповерхностной H^s . В [7] высказано предположение, что форма H^r ответственна за протекание стадии (3), а H^s – за реакцию абсорбции водорода металлом (4):



Между этими формами устанавливается сложное равновесие [16, 17]



графический вид изотермы которого, по расчетным данным [16, 17], представлен в [7].

Введение тиомочевины, видимо приводит к тому, что Θ_H^r не превышает 0,1, что характерно для замедленного разряда. Одновременно адсорбция $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, вероятно, смещает равновесие (5), причем характер влияния тиомочевины зависит от Θ_{TM} . Сдвиг его вправо обуславливает рост i_H , влево – вызывает обратный эффект. Такой подход позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемые экспериментальные факты.

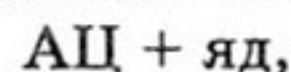
Возможно и иное объяснение наблюдаемых закономерностей, базирующееся на теории активных ансамблей [19-21]. Однако, обычно интерпретируемые этой теорией закономерности относят к адсорбционному докристаллическому состоянию катализаторов, когда атомы, входящие в состав поверхностных активных центров, располагаются в миграционных ячейках, отделенных друг от друга геометрически и энергетически [19]. Принято [20], что каталитически активные частицы попадают в миграционные ячейки в соответствии с

законом флуктуации Пуассона-Смолуховского. Общая активность А слоя катализатора выражается уравнением:

$$A = \frac{r_n}{n!} Z^0 (\rho\Theta)^n e^{-\rho\Theta}, \quad (6)$$

где Z^0 – суммарное количество миграционных ячеек, r_n – удельная активность единицы ансамбля состоящего из n -атомов, $\rho = \Delta/\delta$ – средний размер области миграции (ячейки), выраженный в единицах атомных площадей d (для железа $\sim 10^{-15} \text{см}^2$), Δ – суммарная площадь ячеек миграции, Θ – степень заполнения поверхности (ячеек миграции) каталитически активными фрагментами в составе ПАЦ.

Как указывается в [21], методы теории активных ансамблей распространяются и на поверхности с кристаллическими слоями. Попадание в состав АЦ миграционной ячейки чужеродных частиц приводит к образованию смешанного ансамбля:



и потере каталитической активности. Применительно к нашему случаю максимальная каталитическая активность, с учетом:

$$i_k = i_3 + i_H,$$

где i_k – скорость посадки $\text{H}_{адс}$ по реакции (2), наблюдается при i_H , равной нулю, а ее снижение описывается разностью $i_k - i_H$. Тогда в простейшем случае блокировки поверхности изменение активности катализатора передается уравнением:

$$\frac{i_k - i_H}{i_k} = 1 - \frac{\beta C_{\text{я}}}{Z^0}, \quad (7)$$

β – коэффициент, характеризующий вероятность отравления ансамбля частицей яда при ее попадании в общую площадь миграции, Z^0 – определено ранее, $C_{\text{я}}$ – концентрация «яда» в объеме раствора.

Пусть $\beta/Z^0 = \gamma$ – коэффициент отравления, который можно рассматривать как эмпирическую константу [21]. Из (7) имеем:

$$1 - \frac{i_H}{i_k} = 1 - \gamma C_{\text{я}}$$

и

$$i_H = \gamma C_{\text{я}} i_k, \quad (8)$$

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$, СОДЕРЖАЩИХ $(NH_2)_2CS$.

Очевидно, что в этом случае зависимость i_H от C_Y (при $i_K = const$) выражается прямой линией и при:

1. $C_Y \rightarrow 0, i_H \rightarrow 0$ (точнее i_H стремится к той величине i_H^0 , которая реализуется при данных условиях в отсутствие «яда»).

2. $\gamma C_Y \rightarrow 1; i_H \rightarrow i_K$, т.е. при $i_K = const$ теоретически можно допустить, что молизация с выделением газообразного H_2 вообще не существует. Иначе говоря, по второму условию возможен случай, когда весь адсорбированный водород уходит в металл. Рассмотрим два возможных варианта.

1. Частицы яда затормаживают процесс (4) и увеличивают i_H за счет повышения степени заполнения АЦ в миграционных ячейках адсорбированным атомарным водородом, скорость молизации которого замедляется в результате адсорбции яда с образованием смешанного ансамбля (7).

2. Адсорбирующиеся частицы стимулятора наводороживания (СН) выступают в роли каталитического яда для реакции (3) и катализатором параллельного с ней процесса (4). В рамках рассматриваемого вопроса величина i_3 и характер ее связи с концентрацией СН не имеют значения.

Рассмотрим первый случай. Согласно [20], вероятность попадания частиц яда в миграционную ячейку, как и катализатора, передается уравнением (6). Причем внедрение такой частицы в пустую ячейку ведет к бесполезной затрате яда. Для оценки активности катализатора можно записать

$$A = A_0 e^{-\gamma C_Y},$$

где A и A_0 - активность катализатора соответственно в присутствии и в отсутствие яда. В рассматриваемом случае, когда протекают параллельные реакции (3) и (4), имеем

$$\begin{aligned} i_k - i_H &= i_k e^{-\gamma C_Y}, \\ i_H &= i_k (1 - e^{-\gamma C_Y}), \end{aligned}$$

или

$$i_H / i_k = 1 - e^{-\gamma C_Y}.$$

Если $\gamma = const$, то

1. $\gamma \rightarrow 0; i_H / i_k \rightarrow 0$
2. $\gamma \rightarrow \infty; i_H / i_k \rightarrow 1$

В рамках второго варианта вновь учтем, что зависимость активности катализатора от C_K описывается уравнением (6). Примем, что $r_n, n, Z^0, \rho = const$, а $\Theta = k_2 C_K$ (потенциал элект-

трода = const). C_K - концентрация каталитически активных частиц в объеме раствора, k_2 - коэффициент пропорциональности. Если A выразить через i_H , то уравнение (6) принимает вид (яд для одной реакции, как отмечалось выше, может быть катализатором для другой, т.е. в рассматриваемых случаях $C_K = C_Y$):

$$i_H = k_1 (k_3 C_Y)^{k_4} e^{-k_3 C_Y},$$

где $k_1 = \frac{r_n}{n!} Z^0; k_3 = k_2 \rho$.

При $n = 2$ окончательно получаем:

$$i_H = k C_Y^2 e^{-k_3 C_Y}.$$

В общем случае имеем:

$$i_H = k C_Y^n e^{-k_3 C_Y}, \tag{9}$$

где n - число частиц (атомов, фрагментов молекул), образующих поверхностный адсорбционный центр.

Используем для получения соответствующих теоретических зависимостей уравне-

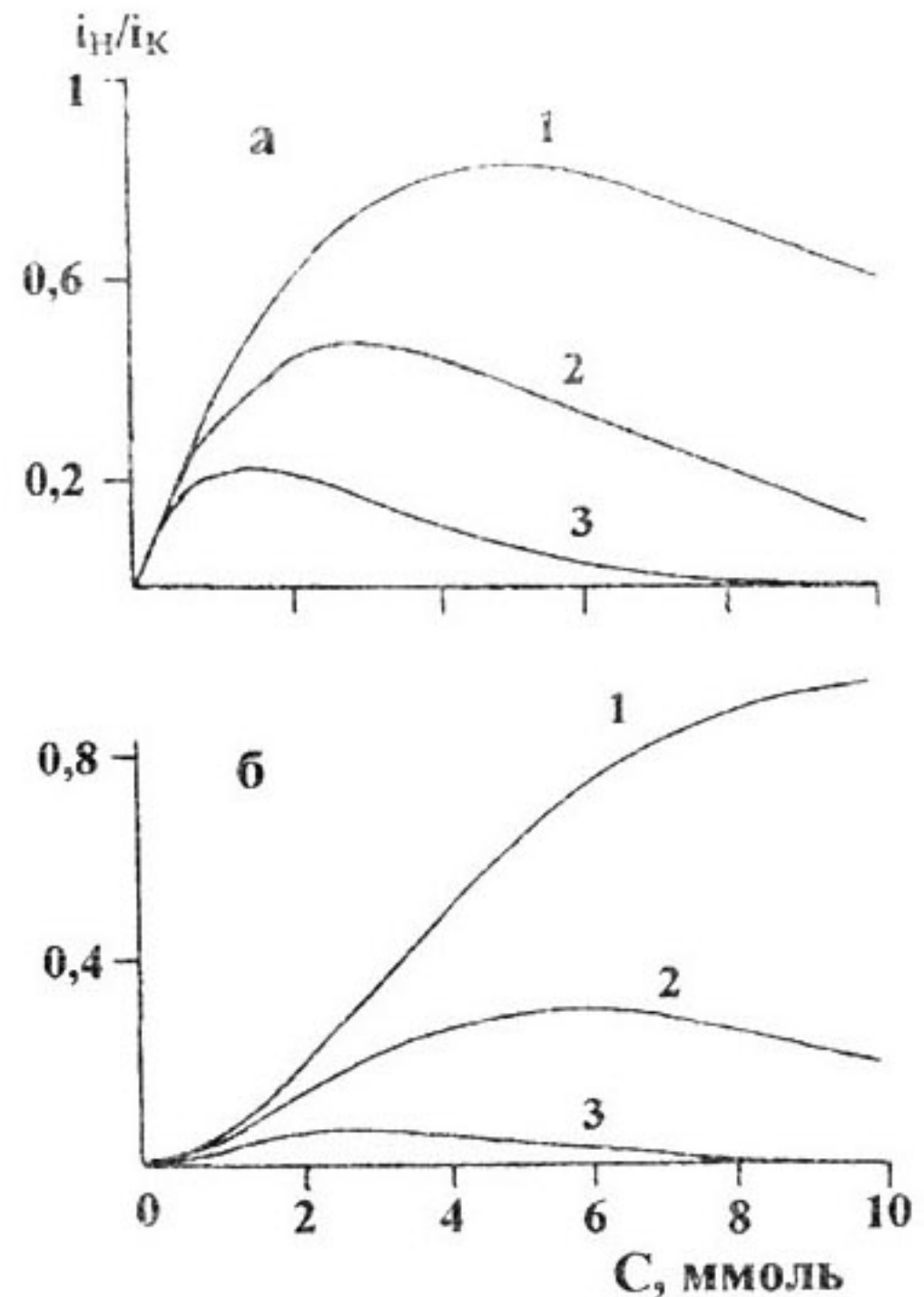


Рис. 8. Связь величины i_H / i_K с концентрацией каталитического яда (стимулятора наводороживания) для n , равных 1(а) и 2(б), рассчитанная по уравнению (10).

а. $K_5, л \cdot ммоль^{-1} = 4,5 \cdot 10^2; K_3, л \cdot ммоль^{-1}: 1 - 200; 2 - 350; 3 - 700$.

б. $K_5, л^2 \cdot ммоль^{-2} = 7 \cdot 10^4; K_3, л \cdot ммоль^{-1}: 1 - 200; 2 - 350; 3 - 700$.

ние (9), переписав его в виде:

$$i_H / i_k = k_5 C_a^n e^{-k_3 C_a} \quad (10)$$

Расчеты по уравнению (10) удовлетворительно передают характер наблюдаемых на практике зависимостей $i_H = f(C_{TM})$, показанных на рис 6 и 7. Они проводились для n , равных 1, 2 и 3, так как, согласно [20], за исключением сравнительно редких случаев из экспериментальных данных следуют подобные целочисленные величины числа частиц, образующих АЦ. Примеры результатов подобных расчетов для n , равного 1 и 2, приведены на рис. 8.

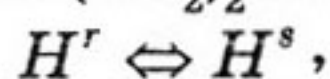
Таким образом, оба предлагаемых подхода позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности. Вероятнее всего следует учитывать оба рассмотренных эффекта.

ВЫВОДЫ

1. Введение 0,5 мМ тиомочевины повышает перенапряжение водорода на железе в этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой, содержащих 2 – 10 мас.% H₂O. Последующий рост концентрации (NH₂)₂CS не изменяет кинетику РВВ.

2. Молекулы тиомочевины, адсорбируясь на железе, способствуют протеканию РВВ в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 2 – 10 мас.% H₂O, в условиях замедленного разряда.

3. Экспериментально наблюдаемый характер зависимости $i_H = f(C_{TM})$ в этиленгликолевых и водных растворах, проходящей через максимум, может быть интерпретирован с учетом влияния (NH₂)₂CS на сдвиг равновесия,



либо в рамках теории активных ансамблей, при рассмотрении тиомочевины в качестве каталитического яда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Алехина О.В. // Вестник Тамбовского университета им. Г.Р. Державина. Серия: естественные и химические науки. 2003. Т. 8. № 5. С. 791 – 796.

2. Филько А.И. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Изд-во МГПИ им. В.И. Ленина. 1960. С. 63-92.

3. Балезин С.А., Соловей Д.Я. // Ученые записки МГПИ им. В.И. Ленина. 1951. Т. 63. С. 151-160.

4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Журн. физич. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2968-2970.

5. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Бердникова Г.Г. // Журн. физич. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 841-845.

6. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. С. 441.

7. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Цыганкова Л.Е. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437-1445.

8. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Данилова Т.С. // Химия и химическая технология. 1976. Т. 19. № 10. С. 1557-1561.

9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия М.: Высшая школа. 1984. 519с.

10. Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2463-2470.

11. Pickering H. W., Iyer R. N // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 11. P. 3512.

12. Iyer R.N., Zamanzadeh M., Pickering H.W. // Corrosion. 1990. V. 46. № 6. P. 46.

13. Abd Elhamid M.H., Ateya B.G., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 4. P. 158.

14. Abd Elhamid M.H., Ateya B.G., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 6. P. 2258.

15. Abd Elhamid M.H., Ateya B.G., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 8. P. 2959.

16. Хориути Д., Тоя Т. Хемосорбция водорода. // Поверхностные свойства твердых тел. (Под ред. М.М. Грина). М.: Мир. 1972. С. 3-103.

17. Тоя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.

18. Вигдорович М. В., Кузнецов А.М. // Проблемы химии и химической технологии. (Материалы докладов X-й межрегиональной научно-технич. конф.) Тамбов. Изд-во ТГУ. 2003. С. 14-18.

19. Сокольский Д. В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа. 1981. 215 с.

20. Кобозев Н.И. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т. 3. С. 3-60.

21. Лебедев В.П. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т. 3. С. 61-142.