

УДК 620.193

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНОДНОЙ ИОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ПО МЕХАНИЗМУ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

© В.И. Вигдорович, М.В. Вигдорович

Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. A Mathematical Model of Metal Anodic Ionisation Via Parallel Reactions. The kinetic factor is introduced which defines kinetics of each partial reaction and is a global characteristic of the process. It is to be obtained by further experiments. A set of partial differential equations is derived for the rates of partial reactions proceeding in parallel to each other in anodic ionisation of a metal. Boundary conditions are considered for the case of two-stage partial reactions with a two-electron transfer.

Наличие параллельных электродных реакций (ПР) определяет особенности многих электрохимических процессов, являющихся объектами пристального внимания [1-4]. К ним, в частности, часто относится ионизация металлических электродов в растворах электролитов, протекающая по механизму комплексообразования. При наличии в растворе анионов кислот одного типа участие поверхностно-активных частиц Cl^- и ионных двойников H^+Cl^- приводит к различиям в структуре поверхностно-активных комплексов (ПАК), в которых они играют роль внутрисферных лигандов [3].

Однако присутствие ионных ассоциатов в двойном электрическом слое для протекания ПР вовсе не обязательно. Наличие различий в энергетической активности адсорбционных центров ведет к образованию ПАК с различными лигандными числами и для лигандов единой природы. Такая картина, в частности, реализуется при ионизации меди и цинка в хлоридных растворах, когда лигандная структура различных ПАК соответствует строению устойчивых комплексных ионов, существующих в объеме раствора ($CuCl_2$, $CuCl_3^{2-}$ [5], $ZnCl_4^{2-}$, $ZnCl_6^{4-}$ [6]). В этом случае порядок анодной реакции по аниону соответствует лигандному числу возникающих ПАК.

Пусть протекающий процесс представлен двумя параллельными реакциями, скорости которых y_1 и y_2 . В каждой из этих реакций участвует исследуемое поверхностно-активное вещество А (молекулы или ионы), текущая концентрация которого C_A . ПР реализуются на долях поверхности θ_1 и θ_2 , причем $\theta = \theta_1 + \theta_2 \leq 1$, где θ — доля поверхности, на которой протекает весь процесс.

Рассмотрим подход к оценке ряда кинетических характеристик и механизма ПР на основании экспериментально определяемых макроскопических кинетических параметров процесса — общего порядка W по веществу А и тафелевского наклона B_a соответствующего участка его стационарной анодной поляризационной кривой. Принято, что других поверхностно-активных частиц, помимо молекул растворителя, в растворе нет. Роль последних будет рассмотрена ниже.

Средняя скорость процесса равна

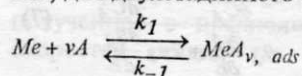
$$y = \langle y \rangle = \int_0^{\theta} y(\sigma) d\sigma = y_1 \theta_1 + y_2 \theta_2. \quad (1)$$

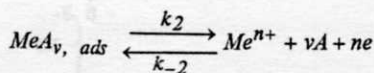
Предполагается, что относительные вклады реакций в общую скорость процесса соизмеримы. Из уравнения (1), в частности, следует:

$$y_1 = \partial y / \partial \theta_1, \quad y_2 = \partial y / \partial \theta_2. \quad (2)$$

В общем случае W и B_a являются функциями концентрации и потенциала:

$W = W(C_A, E)$, $B_a = B_a(C_A, E)$. Действительно, вклады ПР с различными порядками по веществу А могут меняться с концентрацией. Это является причиной зависимости W от C . Вообще, наличие кинетических особенностей, изменение активности реагентов или механизма процесса отражается на величинах W и B_a . Например, соизмеримость скоростей последовательных стадий даже в случае единственной электродной реакции приводит к отсутствию тафелевского участка ($B_a \neq const$). Так, для двухстадийного процесса





кинетическое уравнение имеет вид

$$y = C_A^{\nu} \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} \exp\left(-\frac{\alpha n E F}{RT}\right)},$$

а наклон в разных точках поляризационной кривой в полулогарифмических координатах описывается выражением

$$\frac{\partial E}{\partial \ln y} = \frac{RT}{\alpha n F} \left[1 + \frac{k_2}{k_{-1}} \exp\left(\frac{\alpha n E F}{RT}\right) \right]$$

и, следовательно, зависит от потенциала электрода (α — анодный коэффициент переноса, остальные обозначения общепринятые).

Не вводя на начальном этапе рассмотрения каких-либо ограничений, выразим кинетические параметры W и B_a через независимые переменные C_A и E , различая адсорбционные свойства участков поверхности θ_1 и θ_2 . Из самых общих соображений имеем:

$$W = \frac{d \ln y}{d \ln C_A} = \frac{\partial \ln y}{\partial \ln C_A} + \frac{\partial \ln y}{\partial \theta_1} \frac{d \theta_1}{d \ln C_A} + \frac{\partial \ln y}{\partial \theta_2} \frac{d \theta_2}{d \ln C_A} = \frac{C_A}{y} \left(\frac{\partial y}{\partial C_A} + \frac{\partial y}{\partial \theta_1} \frac{d \theta_1}{d C_A} + \frac{\partial y}{\partial \theta_2} \frac{d \theta_2}{d C_A} \right).$$

С учетом (1) и (2)

$$W = \frac{C_A}{y} \left(\frac{\partial y}{\partial C_A} + y_1 \frac{d \theta_1}{d C_A} + y_2 \frac{d \theta_2}{d C_A} \right) = \frac{C_A}{y_1 \theta_1 + y_2 \theta_2} \left(\theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial C_A} + \theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial C_A} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d C_A} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d C_A} \right). \quad (3)$$

Аналогично для тафелевского наклона получаем

$$\frac{1}{B_a} = \frac{d \ln y}{d E} = \frac{1}{y_1 \theta_1 + y_2 \theta_2} \left(\theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial E} + \theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial E} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d E} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d E} \right). \quad (4)$$

Предполагая, что реакции, протекающие на участках θ_1 и θ_2 , независимы [7], в результате факторизации уравнений (3) и (4) получаем:

$$y_1 \theta_1 W = C_A \left(\theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial C_A} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d C_A} \right),$$

$$y_2 \theta_2 W = C_A \left(\theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial C_A} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d C_A} \right) \quad (5)$$

$$\frac{1}{B_a} y_1 \theta_1 = \theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial E} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d E},$$

$$\frac{1}{B_a} y_2 \theta_2 = \theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial E} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d E}. \quad (6)$$

Сочетание (5) и (6) дает:

$$\frac{W B_a}{C_A} = \frac{\theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial C_A} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d C_A}}{\theta_1 \frac{\partial y_1}{\partial E} + 2 y_1 \frac{d \theta_1}{d E}} = \frac{\theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial C_A} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d C_A}}{\theta_2 \frac{\partial y_2}{\partial E} + 2 y_2 \frac{d \theta_2}{d E}}. \quad (7)$$

Введем понятие кинетического фактора $\Phi(C_A, E)$, определив его как

$$\Phi(C_A, E) = \frac{W(C_A, E) B_a(C_A, E)}{C_A}.$$

Он играет определяющую роль в описании каждой из реакций, протекающих параллельно, и может быть определен экспериментально из серии анодных поляризационных кривых, характеризующих процесс в целом. С учетом $\Phi(C_A, E)$ приведем систему уравнений (7) к виду:

$$\Phi(C_A, E) \frac{\partial y_1}{\partial E} = \frac{\partial y_1}{\partial C_A} + 2 \frac{y_1}{\theta_1} \left(\frac{d \theta_1}{d C_A} - \Phi(C_A, E) \frac{d \theta_1}{d E} \right) \quad (8a)$$

$$\Phi(C_A, E) \frac{\partial y_2}{\partial E} = \frac{\partial y_2}{\partial C_A} + 2 \frac{y_2}{\theta_2} \left(\frac{d \theta_2}{d C_A} - \Phi(C_A, E) \frac{d \theta_2}{d E} \right). \quad (8b)$$

Уравнения (8) описывают протекание двух параллельных реакций с общим реагентом A . Для их решения в области концентраций $(0, C_A^{max})$ и в области потенциалов (E^{min}, E^{max}) активного анодного растворения металла необходимо поставить граничные условия по C_A и E , найти θ_1 , θ_2 и их производные по тем же аргументам из каких-либо модельных предположений.

На рис. 1 схематически показан вид анодных поляризационных кривых (I и II), которые, если бы они могли быть получены экспериментально, характеризуют ионизацию металла для каждой из параллельных реакций в отдельности. Кривая III схематизирует суммарную анодную поляризационную кривую для всего процесса в целом, соответствующего уравнению (1).

Если рассматривается обратимая система, связанная с ионизацией металла в растворе собственных ионов, то для каждой из

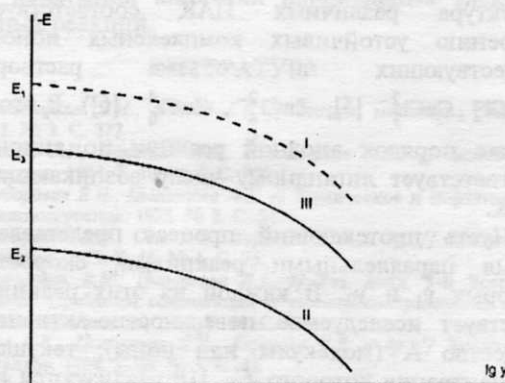


Рис. 1. Схематическое представление семейства анодных поляризационных кривых. I и II — для парциальных реакций. III — суммарная поляризационная кривая (аналог экспериментально получаемой анодной поляризационной кривой).

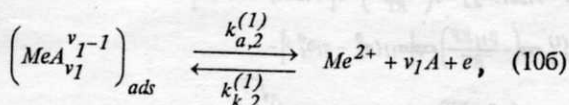
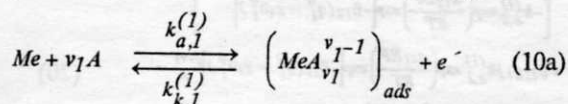
параллельных реакций характерен свой равновесный потенциал (E_1 и E_2), определяемый равенством скоростей ионизации и разряда. В условиях реализации ПР экспериментально может быть обнаружена величина E_3 , удовлетворяющая соотношению $E_1 < E_3 < E_2$ (рис. 1). Одновременно должен существенно различаться ход катодных поляризационных кривых (на рис. 1 отсутствуют).

В условиях коррозии металла E_i является потенциалом свободной коррозии и соответствует протеканию также только одной из возможных реакций анодной ионизации (E_1 или E_2) или реализации их параллельно (E_3) в соответствии с (1). Ход катодной поляризационной кривой в этом случае описывает кинетику катодного восстановления деполаризатора и при постоянстве состава системы не зависит от природы сопряженных процессов и возможности или невозможности их одновременной реализации.

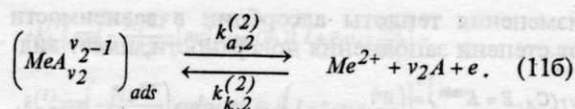
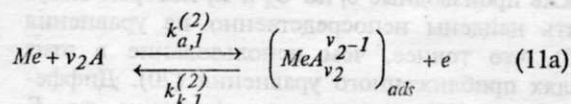
Из общих соображений следует, что граничное условие при $C_A = 0$ может быть записано в виде

$$y_1(C_A = 0, E) = y_1^{min}, \quad y_2(C_A = 0, E) = y_2^{min}, \quad (9)$$

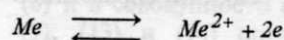
где величины y_1^{min} и y_2^{min} равны нулю, если парциальные реакции протекают с участием вещества А. Одна из этих величин может быть отличной от нуля функцией потенциала, когда соответствующая реакция — фоновая и протекает без участия активного вещества А. Что касается граничных условий по E , то для их оценки необходимо рассмотреть конкретную модельную реакцию схему. Пусть первая из двух парциальных реакций является двухстадийной (возможное участие молекул растворителя не рассматривается, т.к. не позволяет получить принципиально важных дополнительных результатов, но существенно усложняет аналитические зависимости):



а вторая отличается от нее лишь стехиометрическим коэффициентом в первой квазиравновесной стадии и, следовательно, связана с образованием поверхностного адсорбционного комплекса иной природы:



Исходя из схемы (10), (11), концентрация реагирующих частиц не входит в уравнение материального баланса процесса



и, следовательно, равновесный потенциал не зависит от C_A .

Для вывода кинетических уравнений постулируем следующее:

- (а) массоперенос не лимитирует скорость процесса;
- (б) концентрация фонового электролита высока, и влиянием ψ_1 -потенциала на кинетические закономерности процесса можно пренебречь;
- (в) сорбционные явления в ходе процесса исчерпываются реакциями (10), (11);
- (г) концентрация промежуточных реакционно-способных частиц постоянна (вследствие стационарности процесса, описываемого уравнениями (8));
- (д) в катодных реакциях участвуют незакомплексованные ионы металла.

С учетом вышесказанного, скорости соответствующих стадий анодного (j_a) и катодного (j_k) процессов парциальных реакций могут быть записаны в виде [8]:

$$j_{a,1}^{(i)} = k_{a,1}^{(i)} (1 - \theta_i) C_A^{\nu_i} \exp\left(\frac{\alpha_{i1} EF}{RT}\right) \exp(-\beta_{i1} q_i(\theta_i)) \quad (12a)$$

$$j_{k,1}^{(i)} = k_{k,1}^{(i)} \theta_i \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_{i1}) EF}{RT}\right) \exp((1 - \beta_{i1}) q_i(\theta_i)) \quad (12b)$$

$$j_{a,2}^{(i)} = k_{a,2}^{(i)} (1 - \theta_i) \exp\left(\frac{\alpha_{i2} EF}{RT}\right) \exp(-\beta_{i2} q_i(\theta_i)) \quad (12в)$$

$$j_{k,2}^{(i)} = k_{k,2}^{(i)} \theta_i \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_{i2}) EF}{RT}\right) \exp((1 - \beta_{i2}) q_i(\theta_i)), \quad (12г)$$

где i означает номер парциальной двухстадийной реакции ($i = 1$ соответствует реакции (10), $i = 2$ — реакции (11)), $q_i(\theta_i)$ — функция, выражающая изменение энергии адсорбции в зависимости от степени заполнения поверхности, α и β — истинные коэффициенты переноса ($\alpha + \beta = 1$). В общем случае функция $q(\theta)$ неодинакова на различающихся участках поверхности, т.е. $q_1(x) \neq q_2(x)$.

Рассмотрим граничные условия по оси потенциалов. Для первой реакции уравнение для скорости анодного процесса при $E = E^{min}$, полученное в предположении соизмеримости скоростей стадий по методу [9] с учетом

изменения теплоты адсорбции в зависимости от степени заполнения поверхности, имеет вид

$$y_1(C_A, E = E^{\min}) = C_A^{\nu_1} \frac{k_{a,1}^{(1)} k_{a,2}^{(1)} (1 - \theta_1)^2 \exp[-(\beta_{11} + \beta_{12}) q_1(\theta_1)]}{k_{k,1}^{(1)} \theta_1 \exp[\alpha_{11} q_1(\theta_1)] + k_{a,2}^{(1)} (1 - \theta_1) \exp[-\beta_{12} q_1(\theta_1)]} \quad (13a)$$

Аналогично, для второй реакции справедливо уравнение

$$y_2(C_A, E = E^{\min}) = C_A^{\nu_2} \frac{k_{a,1}^{(2)} k_{a,2}^{(2)} (1 - \theta_2)^2 \exp[-(\beta_{21} + \beta_{22}) q_2(\theta_2)]}{k_{k,1}^{(2)} \theta_2 \exp[\alpha_{21} q_2(\theta_2)] + k_{a,2}^{(2)} (1 - \theta_2) \exp[-\beta_{22} q_2(\theta_2)]} \quad (13b)$$

Найдем величины θ_1 , θ_2 и их производные по C_A и E , используя для этого вытекающие из (12) уравнения для скорости парциальных реакций [10] (индекс i опущен в целях упрощения преобразований):

$$y = 2 \left[\frac{k_{a,1}(1 - \theta) C_A^{\nu_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_1 q(\theta)] - k_{k,1} \theta \exp\left(-\frac{\beta_1 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_1 q(\theta)]}{k_{a,2}(1 - \theta) C_A^{\nu_2} \exp\left(\frac{\alpha_2 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_2 q(\theta)] - k_{k,2} \theta \exp\left(-\frac{\beta_2 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_2 q(\theta)]} \right] \quad (14a)$$

$$y = 2 \left[\frac{k_{a,1}(1 - \theta) C_A^{\nu_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_1 q(\theta)] - k_{k,1} \theta \exp\left(-\frac{\beta_1 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_1 q(\theta)]}{k_{a,2}(1 - \theta) C_A^{\nu_2} \exp\left(\frac{\alpha_2 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_2 q(\theta)] - k_{k,2} \theta \exp\left(-\frac{\beta_2 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_2 q(\theta)]} \right] \quad (14b)$$

Решая уравнения (14) относительно θ , имеем:

$$\begin{aligned} & k_{a,1}(1 - \theta) C_A^{\nu_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_1 q(\theta)] - \\ & k_{k,1} \theta \exp\left(-\frac{\beta_1 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_1 q(\theta)] = \\ & = k_{a,2}(1 - \theta) C_A^{\nu_2} \exp\left(\frac{\alpha_2 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_2 q(\theta)] - \\ & k_{k,2} \theta \exp\left(-\frac{\beta_2 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_2 q(\theta)] \end{aligned} \quad (15)$$

Представим $q(\theta)$ по формуле Тейлора с точностью до слагаемых 1-го порядка:

$$q(\theta) = q^0 + \frac{\partial q}{\partial \theta} \bigg|_{\theta=\theta_0} (\theta - \theta_0) \quad (16)$$

Здесь q^0 — значение $q = q(\theta^0)$, а θ^0 — некоторое значение степени заполнения, подходящее для конкретного случая ($\theta^0 = 0$ при малых заполнениях, $\theta^0 = 0,5$ — при средних, $\theta^0 = \theta_{\max}$ — при значительных). Отметим, что лэнгмюровской адсорбции соответствует условие $\partial q / \partial \theta = 0$, т.е. энергия адсорбции не зависит от степени заполнения. Вводя обозначения

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} \bigg|_{\theta=\theta_0} = g(\theta^0) = g$$

$$A_1 = k_{a,1} C_A^{\nu_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_1 (q^0 - g \theta^0)] \quad (17a)$$

$$A_2 = k_{k,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 EF}{RT}\right) \exp[-\alpha_1 (q^0 - g \theta^0)] \quad (17b)$$

$$A_3 = k_{a,2} C_A^{\nu_2} \exp\left(\frac{\alpha_2 EF}{RT}\right) \exp[-\beta_2 (q^0 - g \theta^0)] \quad (17c)$$

$$A_4 = k_{k,2} \exp\left(-\frac{\beta_2 EF}{RT}\right) \exp[\alpha_2 (q^0 - g \theta^0)] \quad (17d)$$

и подставляя (16) в (15), получаем:

$$\begin{aligned} & A_1(1 - \theta) \exp(-\beta_1 g \theta) - A_2 \theta \exp(\alpha_1 g \theta) = \\ & = A_3(1 - \theta) \exp(-\beta_2 g \theta) - A_4 \theta \exp(\alpha_2 g \theta) \end{aligned} \quad (18)$$

Предполагая, что справедливы соотношения

$$\beta_1 g \theta < 1, \alpha_1 g \theta < 1, \beta_2 g \theta < 1, \alpha_2 g \theta < 1,$$

т.е. ограничивая тем самым скорость изменения энергии адсорбции g при заполнении поверхности (ограничение это довольно слабое, т.к., например, $g < 1/(\alpha \theta) \propto 10$ — реальная величина), экспоненты в (18) можно разложить по формуле Тейлора и оставить члены 1-го порядка по θ :

$$A_1 - A_1 \beta_1 g \theta - A_1 \theta - A_2 \theta = A_3 - A_3 \beta_2 g \theta - A_3 \theta - A_4 \theta.$$

Отсюда имеем

$$\theta = \frac{A_1 - A_3}{A_1(1 + \beta_1 g) + A_2 - A_3(1 + \beta_2 g) - A_4} \quad (19)$$

Случай равенства нулю знаменателя в (19) не рассматривается, т.к. он требует выполнения специальных условий. Константы A_i , вообще говоря, существенно различны, т.к. отвечают разным стадиям и разным реакциям.

Подставляя A_1 , A_2 , A_3 и A_4 в уравнение (19) и восстанавливая индекс i , получим следующую изотерму адсорбции:

$$\begin{aligned} \theta_i = & \left[\frac{k_{a,i}^{(1)} \exp\left(\frac{\alpha_{i1} EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)] C_A^{\nu_i} -}{-k_{k,i}^{(1)} \exp\left(-\frac{\beta_{i1} EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i1}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)]} \right] \times \\ & \left[\frac{(1 + \beta_{i1} g_i) k_{a,i}^{(1)} \exp\left(\frac{\alpha_{i1} EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)] C_A^{\nu_i} -}{-(1 + \beta_{i2} g_i) k_{a,i}^{(1)} \exp\left(\frac{\alpha_{i2} EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i2}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)] +} \right. \\ & \left. + k_{k,i}^{(1)} \exp\left(-\frac{\beta_{i1} EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i1}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)] - \right. \\ & \left. - k_{k,i}^{(1)} \exp\left(-\frac{\beta_{i2} EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i2}(q_i^0 - g_i \theta_i^0)] \right]^{1/\sqrt{-1}}, i = 1, 2. \end{aligned} \quad (20)$$

Лэнгмюровский случай соответствует $g_i \equiv 0$, $i = 1, 2$.

Для решения уравнений (8) нужно знать также производные θ_i по C_A и E , которые могут быть найдены непосредственно из уравнения (15), что точнее, чем использование в этих целях приближенного уравнения (20). Дифференцируя (15) как неявную функцию по E , найдем производную $d\theta_i/dE$:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i}{dE} = \frac{F}{RT} & \left[k_{a,i}^{(i)} C_A^{\nu_i} \exp\left(\frac{\alpha_{i1}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}q_i(\theta_i)] \alpha_{i1} - \right. \\ & k_{a,i}^{(i)} \exp\left(\frac{\alpha_{i2}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i2}q_i(\theta_i)] \alpha_{i2} (1-\theta_i) + \\ & \left[k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i1}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i1}q_i(\theta_i)] \beta_{i1} - \right. \\ & \left. k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i2}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i2}q_i(\theta_i)] \beta_{i2} \right] \theta_i \times \\ & \times \left[k_{a,i}^{(i)} C_A^{\nu_i} \exp\left(\frac{\alpha_{i1}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}q_i(\theta_i)] \left(1 + (1-\theta_i)\beta_{i1} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) - \right. \\ & k_{a,i}^{(i)} \exp\left(\frac{\alpha_{i2}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i2}q_i(\theta_i)] \left(1 + (1-\theta_i)\beta_{i2} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) + \\ & k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i1}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i1}q_i(\theta_i)] \left(1 + \theta_i\alpha_{i1} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) - \\ & \left. k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i2}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i2}q_i(\theta_i)] \left(1 + \theta_i\alpha_{i2} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (21)$$

где $i = 1, 2$. Дифференцируя (15) как неявную функцию по C_A аналогично получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i}{dC_A} = \nu_i C_A^{\nu_i-1} & k_{a,i}^{(i)} \exp\left(\frac{\alpha_{i1}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}q_i(\theta_i)] (1-\theta_i) \times \\ & \times \left[k_{a,i}^{(i)} C_A^{\nu_i} \exp\left(\frac{\alpha_{i1}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i1}q_i(\theta_i)] \left(1 + (1-\theta_i)\beta_{i1} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) - \right. \\ & \left. - k_{a,i}^{(i)} \exp\left(\frac{\alpha_{i2}EF}{RT}\right) \exp[-\beta_{i2}q_i(\theta_i)] \left(1 + (1-\theta_i)\beta_{i2} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i1}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i1}q_i(\theta_i)] \left(1 + \theta_i\alpha_{i1} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) - \\ & \left. k_{k,i}^{(i)} \exp\left(-\frac{\beta_{i2}EF}{RT}\right) \exp[\alpha_{i2}q_i(\theta_i)] \left(1 + \theta_i\alpha_{i2} \frac{\partial q_i}{\partial \theta_i}\right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (22)$$

Как отмечалось выше, формулы (20)-(22) предназначены для подстановки в уравнения (8) и в совокупности с граничными условиями (9), (13) и (14) определяют математическую постановку задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии (ИНТ). М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136-179.
2. Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М. Коррозия и защита от коррозии (ИНТ). 1990. Т. 16. С. 3-54.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Химия и химич. технология. 1993. Т. 36. № 4. С. 3-13.
4. Vigdorovich M.V., Vigdorovich V.I. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 348. P. 399-411.
5. Вигдорович М.В., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 3. С. 375-380.
6. Птицын М.В., Зенин Г.С., Тихонов К.И. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 9. С. 1340-1343.
7. Флорианович Г.М., Соколова Л.Л., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 9. С. 1027-1033.
8. Гилеади Е., Конуэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967. С. 392-493.
9. Christiansen J.A. // J. Phys. Chem. B. 1935. V. 28. P. 303.
10. Куш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990. 272 с.

Поступила в редакцию 19 июля 1996 г.