

УДК 620.193

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

### 1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОТОК ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.В. Вигдорович

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Vigdorovich M.V. The application of the active ensembles theory to interpreting the behaviour of hydrogen diffusion through the membrane. I. The influence of the hydrogenation stimulator concentration on the flow of hydrogen diffusion. A theoretical analysis was carried out of the experimentally observable behaviour that is characteristic of the connection of the flow of hydrogen diffusion through a steel membrane with the hydrogenation stimulator concentration of the solution volume. It was demonstrated that all of them could be satisfactorily described by means of representations of N.I. Kobozev's active ensembles theory with the use of the analytical functions following from the Poisson/Smoktunovsky rule of fluctuations.

#### ВВЕДЕНИЕ

Роданид-ионы [1] и сероводород [2] являются эффективными стимуляторами наводороживания железа и стали. Однако данные по влиянию концентрации таких веществ на этот процесс очень ограничены и не имеют единой теоретической трактовки. Вместе с тем, подобный эффект далеко не однозначен. Его, в частности, априори нельзя трактовать лишь как систематическое повышение наводороживания в растворе электролита при постоянном потенциале с ростом  $C_{\text{стимулятора}}$  при прочих равных условиях [3].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе изучена зависимость и проведен теоретический анализ концентрационных закономерностей потока диффузии водорода через стальную мембрану  $i_H$  при потенциале коррозии из солянокислых водных, этиленгликолевых растворов и сред со смешанным растворителем системы  $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ , содержащих KCNS или  $H_2S$  в концентрации 0,5–10 мМ. Исследования проводились по методу Батракова [4] в ячейке типа Деванатхана из стекла «Пирекс» с вертикальной мембраной (Ст3). Воздушная атмосфера. Детали методики в [5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимость  $i_H$  от концентрации роданид-ионов, вводимых в виде KCNS, показана на рис. 1. Легко видеть, что в растворах со смешанным растворителем  $C_2H_4(OH)_2 - (2-10) \text{ мас. \% } H_2O$  функция  $i_H = f(C_{\text{CNS}^-})$  имеет два четко выраженных участка. В области малых концентраций роданида калия ( $\leq 1 \text{ мМ}$ )  $i_H$  резко возрастает с  $C_{\text{CNS}^-}$ , затем последующее увеличение

содержания стимулятора приводит к существенному замедлению роста  $i_H$  (кривая с изломом, либо  $i_H \neq f(C_{\text{CNS}^-})$ ).

В растворителе с  $C_{H_2O} > 10 \text{ мас. \%}$  и в чисто водной среде функция  $i_H = f(C_{\text{CNS}^-})$  проходит через максимум при 5 мМ (10–90 мас. %  $H_2O$ ) – 1 мМ (водные растворы роданид-иона). Если зависимость  $i_H$  от  $C_{\text{CNS}^-}$  всегда имеет экстремум, то можно постулировать, что его отсутствие на кривых 1–3 рис. 1 объясняется недостаточно высокими концентрациями роданид-иона, использованными в экспериментах. В силу этого  $C_{\text{CNS}^-}$ , соответствующие максимуму, не достигнуты.

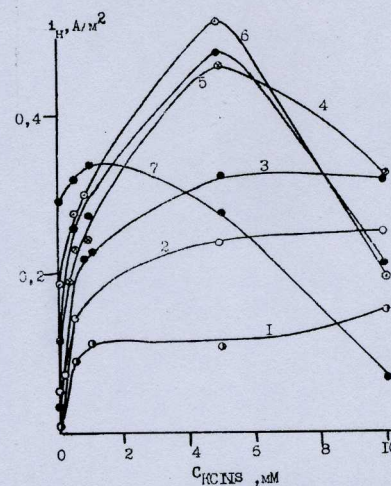


Рис. 1. Влияние концентрации KCNS в системе  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - 1 \text{ М HCl}$  на плотность потока диффузии водорода для стали Ст3 при компромиссном потенциале.  $C_{\text{водн.}}$  мас. %: 1 – 0,7; 2 – 2; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 80; 6 – 90; 7 – 100. Комнатная температура



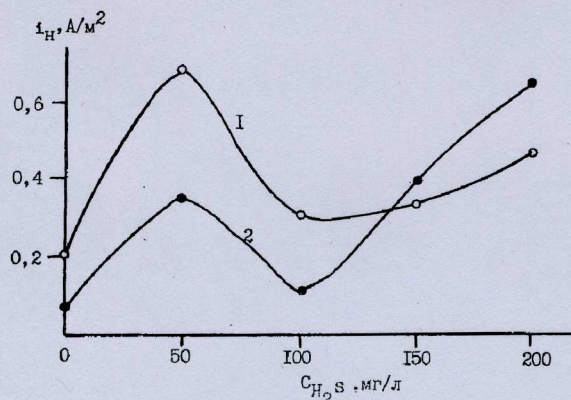


Рис. 2. Влияние концентрации сероводорода на величину  $i_H$  в 5 мМ водных растворах HCl (1) и при введении в них 1 мМ анилина (2). Комнатная температура

Зависимости  $i_H$  от  $C_{H_2S}$  в 5 и 50 мМ водных растворах HCl имеет более сложный вид (рис. 2). На ней в 5 мМ фоновых растворах HCl, а также в присутствии 1 мМ толуидина наблюдаются четко выраженные максимум ( $C_{H_2S} = 50$  мг/л) и минимум (100 мг/л  $H_2S$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**А. Использование связи  $\Delta H_{ads}$  атомов H с их энергией активации миграции.** Ранее [3] для интерпретации наблюдаемых закономерностей постулировано, что возможна конкурентная адсорбция ад-атомов H и анионов  $CNS^-$  за  $r$ -активные центры поверхности, определяющие, в свою очередь, надповерхностную адсорбцию атомов водорода, их последующую молилизацию и десорбцию молекулярного водорода в газовую фазу. Таким образом, в присутствии  $KCNS$   $\Theta^r$  характеризует степень заполнения поверхностных активных центров (ПАЦ)  $H_{ads}$  и  $CNS^-_{ads}$ -частицами.

Между тем, в условиях энергетической неоднородности АЦ, характерной для железа и углеродистой стали, вид зависимости теплоты адсорбции  $\Delta H_{ads}$  от  $\Theta^r$  для частиц различной природы, несомненно, различен. Схематично один из возможных вариантов, имеющих место при сопоставлении таких зависимостей, показан на рис. 3а. На нем М – точка пересечения кривых LP (характеризует степень зависимости  $\Delta H_{ads}$  от  $\Theta^r$  для  $H^r$ -атомов) и КО – то же для  $CNS^-$ . Предполагается, что проекция точки М на ось абсцисс  $\Theta^r_M$  представляет собой некоторую характеристическую для данной системы величину. В области  $\Theta^r < \Theta^r_M$  на  $r$ -центрах избирательно адсорбируются H-атомы, так как их энергия связи с адсорбентом выше, чем у  $CNS^-$ . При обращении рассматриваемого неравенства наблюдается обратная картина. В районе  $\Theta^r \approx \Theta^r_M$  в равной мере могут адсорбироваться оба типа частиц адсорбата, т. е. преимущественное занятие ими  $r$ -центра определяется факторами второго порядка. Тогда в области малых степеней заполнения  $\Theta^r$ , особенно при заметной поло-

жительной величине разности  $\Theta^r_M - \Theta^r$  роданид-ионы не могут конкурировать с H-атомами за  $r$ -центры, характеризующимся большей величиной  $\Delta H_{ads}$ . Однако возможна их адсорбция на соседних  $r$ -центрах,  $\Delta H_{ads}$  которых существенно меньше  $\Delta H_{ads}^M$ . Смешанная адсорбция, видимо, способствует снижению вклада  $r-r$ -отталкивания атомов водорода в величину эффективной энергии активации миграции и значение  $E_M$  возрастает. Это увеличивает время удерживания частиц адсорбата на  $r$ -центрах, снижает скорости молизации водорода и повышает плотность потока его твердофазной диффузии. Такая картина соответствует восходящему участку кривых рис. 3а.

При адсорбции в области  $\Theta^r > \Theta^r_M$   $CNS^-$ -ионы способны, в первую очередь, занимать наиболее активные  $r$ -центры. В этом случае рост  $C_{KCNS}$  в растворе обуславливает снижение активности  $r$ -центров, занимаемых  $H_{ads}$ . Одновременно уменьшение  $\Theta^r$  при  $i_1 = \text{const}$  ведет к снижению скорости реакции молизации и возрастанию  $i_H$ . В этих условиях начинает действовать дополнительный фактор, суть которого в следующем. Так как анионы  $CNS^-$  в области  $\Theta^r > \Theta^r_M$  адсорбируются на наиболее активных центрах, в их присутствии снижается эффективная величина  $\Delta H_{ads}$  атомарного водорода, для которого  $\Delta H_{ads}/E_M = 5-10$  [6]. Т. е. уменьшение  $\Delta H_{ads}$  вызывает снижение  $E_M$ . Следовательно, если суммарный вклад двух последних факторов превалирует над влиянием уменьшения  $r-r$ -отталкивания H-атомов, то скорость реакции (2) начнет возрастать, а величина  $i_H$  уменьшаться, что обуславливает наличие нисходящего участка на кривых рис. 1.

Такой подход позволяет представить некоторые возможные типы воздействия  $C_{пав}$  на величину потока диффузии водорода (рис. 3). При реализации случая, приведенного на рис. 3б, введение поверхностно-активного вещества (ПАВ) может только повышать  $i_H$  (стимуляторы наводороживания); при выполнении зависимости, представленной на рис. 3в, ПАВ выступают только как ингибиторы проникновения водорода в металл. И, наконец, если зависимость соответствует рис. 3а, как уже отмечалось, зависимость  $i_H$  от  $C_{пав}$  проходит через максимум. Развитые представления дают возможность объяснить влияние поверхностной пересольватации металла на величину  $i_H$ . Причем совершенно ясно, что замена одних растворителей другими может либо стимулировать твердофазную диффузию, либо подавлять ее.

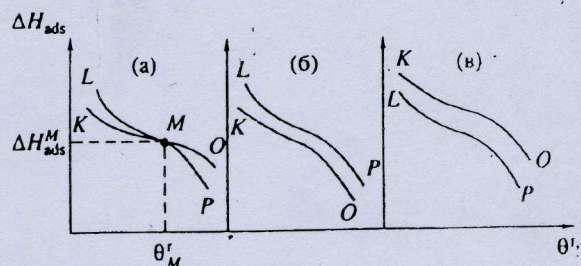
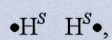


Рис. 3. Схематическое изображение некоторых вариантов зависимости  $\Delta H_{ads}$  от  $\Theta^r$  для атомарного водорода (LP) и  $CNS^-$ -аниона (КО). Пояснение в тексте



**Б. Использование представлений теории активных ансамблей Н.И. Кобозева.** Рассмотренный выше подход не связан с рассмотрением строения ПАЦ. Между тем железо является каталитически активным металлом и адсорбция на нем атомарного водорода может способствовать ускорению реакции молификации по некоторому каталитическому механизму, в котором сама подложка (металлическая поверхность) выступает в качестве катализатора, а процесс протекает через несколько последовательных стадий, в том числе:

1. Адсорбция атомарного водорода независимо от его предьистории;
2. Двумерное ползание  $H_{адс}$  по металлической поверхности в зоне миграции (по [7]);
3. Образование поверхностного промежуточного комплекса

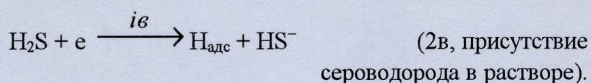
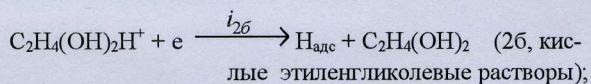
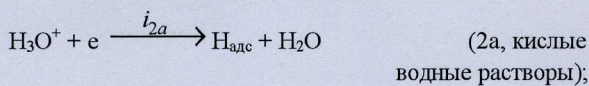


где  $\bullet$  – атом железа – член двухатомного активного центра;

4. Молификация на активном центре;
  5. Десорбция  $H_2$  с удалением в газовую фазу.
- Суммарно такой процесс выражается уравнением

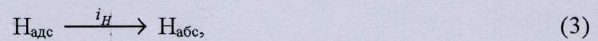


Пусть источником  $H_{адс}$  является катодное восстановление любых доноров протонов. В кислых растворах, содержащих  $H_2S$ , это могут быть процессы



В кислых растворах  $HCl$  со смешанным растворителем  $C_2H_4(OH)_2 + H_2O$  и  $C_{\text{воды}} \leq 10$  мас. % реакции (2а) и (2б) параллельны, в водных сероводородных средах параллельно идут (2а) и (2в). Подобная картина имеет место, если восстановление доноров протонов протекает по механизму Фольмера – Тафеля. В условиях замедленного разряда (2а) – (2в), когда  $i_1 \ll i_k$  ( $i_k$  – суммарная скорость всех параллельных реакций катодного восстановления доноров протонов, имеющих в исследуемой системе),  $\Theta_H^r$  не превышает 0,05–0,10, величина  $i_H$  также мала. С переходом к замедленной рекомбинации (1)  $\Theta_H^r$  существенно возрастает и  $H_{адс}$  занимают значительно большее число адсорбционных мест, каталитическая активность которых по отношению к реакции (1) сравнительно невелика.

Сток адсорбированных атомов водорода, помимо (1), протекает по реакции (3)



представляющей собой абсорбцию атомарного водорода металлом.  $i_H$  – поток диффузии водорода через мембрану. Очевидно, что суммарная скорость стока  $H_{адс}$  с поверхности металла в стационарных условиях равна

$$i_k = i_1 + i_H, \quad (4)$$

$i_k$  – скорость посадки  $H_{адс}$  на поверхность по (2). При  $i_k = \text{const}$  рост  $i_1$  снижает диффузию водорода в металл и наоборот. При изменяющейся величине  $i_k$  рост  $i_H$  возможен независимо от характера изменения величины  $i_1$ .

С позиций гетерогенного катализа снижение величины  $i_1$  (в частности, когда  $i_k = \text{const}$ ), при прочих равных условиях, возможно в результате отравления ПАЦ, ответственных за реакцию рекомбинации (1). Таким образом, с учетом подобного подхода стимуляторы наводороживания следует интерпретировать как каталитические яды для реакции (1).

Рассмотрим наблюдаемые экспериментальные данные с позиций теории активных ансамблей [7, 8]. 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 [9]. Принято [7], что каталитически активные частицы попадают в миграционные ячейки в соответствии с законом флуктуации Пуассона – Смолуховского. Общая активность  $A$  слоя катализатора выражается уравнением

$$A = \frac{r_n}{n!} Z^0 (\rho \Theta)^n e^{-\rho \Theta}, \quad (5)$$

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  $\delta$  (для железа  $\sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>),  $\Delta$  – суммарная площадь ячеек миграции.  $\Theta$  – степень заполнения поверхности (ячеек миграции) каталитически активными фрагментами в составе ПАЦ.

Однако математический аппарат теории активных ансамблей и ее основные предположения, сформулированные для адсорбционного катализатора с атомно-дисперсионной структурой, не противоречат признанию каталитической активности и за определенными элементами кристаллической решетки. Это, согласно [8], позволяет распространить методы теории на катализаторы с кристаллическими поверхностными слоями. Причем различные ПАЦ характеризуются одинаковой или весьма близкой энергией активации протекающих на них соответствующих процессов [8, 10, 11]. Попадание в состав ПАЦ миграционной ячейки чужеродных частиц без их адсорбции на его фрагментах приводит к образованию смешанного ансамбля

$$\text{ПАЦ} + \text{яд} \quad (6)$$



и потере каталитической активности. Применительно к нашему случаю максимальная каталитическая активность, согласно (4), наблюдается при  $i_H$ , равной нулю, а ее снижение описывается разностью  $i_K - i_H$ . Тогда в простейшем случае блокировки поверхности изменение активности катализатора описывается уравнением

$$\frac{i_K - i_H}{i_K} = 1 - \frac{\beta C_A}{Z^0}, \quad (7)$$

$\beta$  – коэффициент, характеризующий вероятность отравления ансамбля частицей яда при ее попадании в общую площадь миграции,  $Z^0$  – определено ранее,  $C_A$  – концентрация «яда» в объеме раствора.

Пусть  $\beta/Z^0 = \gamma$  – коэффициент отравления, который можно рассматривать как эмпирическую константу, которая в зависимости от теоретического подхода имеет тот или иной физический смысл [8]. Из (7) имеем

$$1 - \frac{i_H}{i_K} = \gamma C_A$$

и

$$i_H = \gamma C_A i_K. \quad (8)$$

Очевидно, что в этом случае зависимость  $i_H$  от  $C_A$  (при  $i_K = \text{const}$ ) выражается прямой линией (рис. 4) и при:

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

2.  $\gamma C_A \rightarrow 1$ ;  $i_H \rightarrow i_K$ , т. е. при  $i_K = \text{const}$  теоретически можно допустить, что молизации с выделением газообразного  $H_2$  вообще не существует. Иначе говоря, по второму варианту возможен случай, когда весь адсорбированный водород уходит в металл.

Естественно, функция (8) определена на отрезке  $0 \leq \gamma C_A \leq C_A$ . Такой подход применительно к интерпретации отравления катализатора был впервые использован в [12, 13] и показал, что он оправдан в области весьма малых концентраций яда.

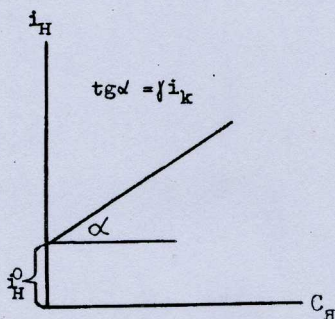


Рис. 4. Зависимость  $i_H$  от концентрации каталитического яда реакции (1) при блокировочном механизме его действия ( $i_K = \text{const}$ ).  $i_H^0$  – поток диффузии при  $C_A = 0$

Отметим, что в рассматриваемом случае не обязательно фиксировать величину  $i_K$ . Дело в том, что яд для реакции (1) может, безусловно, служить активатором процесса (3), это позволяет его рассматривать в качестве катализатора наводороживания металла.

Рассмотрим два возможных варианта.

1. Частицы яда затормаживают процесс (1) и увеличивают  $i_H$  за счет повышения степени заполнения ПАЦ в миграционных ячейках адсорбированным атомарным водородом, скорость молизации которого замедляется в результате адсорбции яда с образованием смешанного ансамбля (6).

2. Адсорбирующиеся частицы стимулятора наводороживания (СН) выступают в роли каталитического яда для реакции (1) и катализатором параллельного с ней процесса (3).

В рамках рассматриваемого вопроса нас не интересуют величина  $i_1$  и характер ее связи с концентрацией СН.

Рассмотрим первый случай. Согласно [7], вероятность попадания частиц яда в миграционную ячейку, как и катализатора, подчиняется закону флуктуации Пуассона – Смолуховского. Причем внедрение такой частицы в пустую ячейку ведет к бесполезной затрате яда. Для оценки активности катализатора можно записать

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

где  $A$  и  $A_0$  – активность катализатора соответственно в присутствии и отсутствии яда. В нашем случае, когда протекают параллельные реакции (1) и (3), имеем

$$\begin{aligned} i_K - i_H &= i_K e^{-\gamma C_A}, \\ 1 - \frac{i_H}{i_K} &= e^{-\gamma C_A} \\ i_H &= i_K (1 - e^{-\gamma C_A}). \end{aligned} \quad (9a)$$

или

$$i_H / i_K = 1 - e^{-\gamma C_A} \quad (9b)$$

Если  $\gamma = \text{const}$ , тогда:

1.  $\gamma \rightarrow 0$ ;  $i_H / i_K \rightarrow 0$ ;

2.  $\gamma \rightarrow \infty$ ;  $i_H / i_K \rightarrow 1$ .

Реально  $i_H$  достигает 1 гораздо раньше.

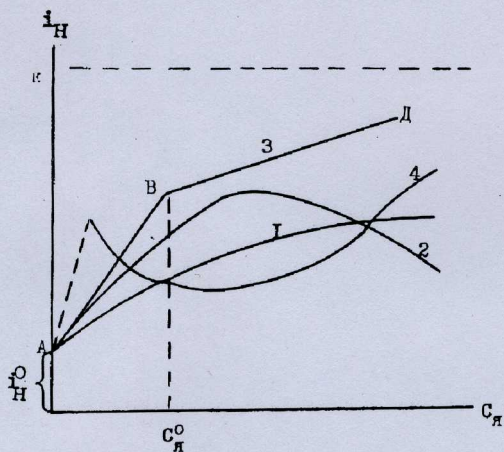
Уравнение (7) справедливо, в первом приближении, при введении KCNS в смешанный растворитель с 10 мас. %  $H_2O$ , когда  $\gamma$  можно считать постоянной величиной.

Схематично все экспериментально наблюдаемые варианты зависимости  $i_H = f(C_A)$  приведены на рис. 5.

Кривая 3 рис. 5. Зависимость  $i_H$  от  $C_A$  характеризуется наличием излома, обуславливающего появление двух участков.

В области малых  $C_A$  величина  $di_H/dC_A$  существенно больше (участок АВ), чем при больших концентрациях яда в растворе участок ВС).





**Рис. 5.** Схематическое изображение экспериментально наблюдаемых типов зависимости величины  $i_H$  от концентрации стимулятора наводороживания. 1. Монотонное возрастание  $i_H$  с ростом  $C_я$ . 2. Зависимость  $i_H = f(C_я)$  с максимумом. 3. Немонотонное повышение  $i_H$  с увеличением  $C_я$  (наличие излома). 4. Зависимость  $i_H = f(C_я)$  с минимумом

Кривые 2 и 4 рис. 5. Зависимость  $i_H$  от  $C_я$  имеет соответственно хорошо выраженные максимум и минимум,  $i_H^0$  – поток водорода в металл в отсутствие яда.

Последние три случая, очевидно, обусловлены непостоянством коэффициента  $\gamma$ , в частности, его зависимостью от  $C_я$ .

В рамках второго варианта учтем, что зависимость активности катализатора от  $C_K$  описывается уравнением (5). Примем, что  $r_n, n, Z^0, \rho$  – const, а  $\Theta = k_2 C_K$  (потенциал электрода = const).  $C_K$  – концентрация каталитически активных частиц в объеме раствора,  $k_2$  – коэффициент пропорциональности. Если  $A$  выразить через  $i_H^0$ , то уравнение (5) принимает вид (яд для одной реакции может быть катализатором для другой в соответствии с (4), т. е. в рассматриваемых случаях  $C_K = C_я$ ):

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

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

При  $n = 2$  окончательно получаем:

$$i_H = k C_K^2 e^{-k_3 C_K}. \tag{10}$$

Как уже отмечалось, уравнение (10) действительно при постоянстве потенциала электрода, а в случае диффузии водорода через мембрану при постоянстве потенциала ее рабочей стороны.

При  $n = 1$  и 3 уравнение (10) соответственно принимает вид

$$i_H = k C_K e^{-k_3 C_K}, \tag{11}$$

$$i_H = k C_K^3 e^{-k_3 C_K}. \tag{12}$$

Величины  $k$  в (10) – (12) различны,  $k_3$  – имеет одинаковое значение.

В общем случае уравнение принимает вид:

$$i_H = k C_K^n e^{-k_3 C_K}, \tag{13}$$

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

Используя уравнения (9) и (13), рассмотрим формально-аналитическую интерпретацию различных видов зависимости  $i_H$  от  $C_я$ , наблюдаемых экспериментально (рис. 5).

1. Влияние концентрации стимулятора наводороживания передается кривыми 1 и 2 рис. 5. Используем для получения соответствующих теоретических зависимостей уравнение (13), переписав его в виде

$$i_H / i_K = k_5 C_я^n e^{-k_3 C_я}. \tag{14}$$

График функции (14) широко известен и имеет вид, представленный на рис. 6. Величина  $\text{tg} \alpha$  зависит от значения  $n$ :

1.  $n = 1, \text{tg} \alpha = 1$ ;
2.  $n \geq 2, \text{tg} \alpha < 1$ ;
3.  $0 < n < 1, \text{tg} \alpha > 1$ .

Последний случай в рамках рассматриваемого вопроса не имеет физического смысла, т. к.  $n \geq 1$  и определяется числом атомов, молекул или их фрагментов, образующих ПАЦ. Вместе с тем, чем больше величина  $n$ , которая может принимать в рассматриваемых условиях только целочисленные значения, тем быстрее отношение  $i_H / i_K$  на ниспадающем участке кривой 2 рис. 5 стремиться к нулю.

Таким образом, с позиций формально-математического подхода зависимости, соответствующие экспериментальным кривым 1 и 2 рис. 5 могут быть описаны уравнением (14) с учетом различных областей концентраций стимулятора наводороживания. Кривая 1 соответствует восходящему участку АВ ( $C_я < C_я^0$ ), кривая 2 – общему виду зависимости ABD (рис. 6).

Зависимость  $i_H = f(C_я)$ , характеризующаяся наличием максимума (кривая 2 рис. 5), может быть получена и иначе. Предположим, что экспериментально наблюдаемая кривая может быть описана в равной мере уравнениями (9б) и (14). Следовательно, правые части их равны во всем изучаемом концентрационном интервале. Т. к. функция (14) проходит через максимум (рис. 6), то по принятому условию через тот же максимум проходит и зависимость, описываемая уравнением (9б). Найдем выражение для  $\gamma$ , при котором графики функций (9б) и (14) тождественны.

$$1 - e^{-\gamma C_я} = C_я^n e^{-k_1 C_я};$$

$$e^{-\gamma C_я} = 1 - C_я^n e^{-k_1 C_я};$$

$$-\gamma C_я = \ln(1 - C_я^n e^{-k_1 C_я}).$$



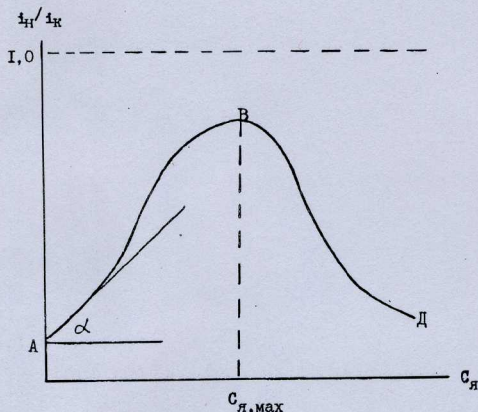


Рис. 6. График функции (14)

И окончательно имеем

$$-\gamma = \frac{1}{C_я} \ln(1 - C_я^n e^{-k_1 C_я})$$

Откуда следует

$$\begin{aligned} C_я^n e^{-k_1 C_я} < 1; & \quad C_я^n / e^{k_1 C_я} < 1; \\ n \ln C_я < k_1 C_я; & \quad k_1 > \frac{n \ln C_я}{C_я} \end{aligned}$$

Для следующих частных случаев:

1.  $C_я = 0,1 \text{ мМ}, n = 2, k_1 > -46;$
2.  $C_я = 10 \text{ мМ}, n = 2, k_1 > 4,6.$

2. Рассмотрим экспериментально наблюдаемый случай, при котором зависимость  $i_H/i_K = f(C_я)$  представляет собой немонотонно возрастающую функцию с изломом, и в области больших  $C_я$  асимптотически приближающуюся к 1 ( $i_H = i_K$ ). Соответственно скорость реакции (1) приближается к нулю. Подобная картина может иметь место, если на отдельных участках АВ и ВД кривой 3 рис. 5 вид функции  $\gamma = f(C_я)$  различен.

Для каждого из концентрационных интервалов АВ и ВД этой кривой соответственно имеем:

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &= -\frac{1}{C_я} \ln[1 - f_{AB}(C_я)], \\ \gamma_{BD} &= -\frac{1}{C_я} \ln[1 - f_{BD}(C_я)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом:

$$\gamma = - \begin{cases} ABC_{я(k)}, & C_{я(k)} < C_0 \\ BDC_{я(k)}, & C_{я(k)} > C_0 \end{cases}$$

Здесь  $C_{я(k)}$  тождественно  $C_я$ .

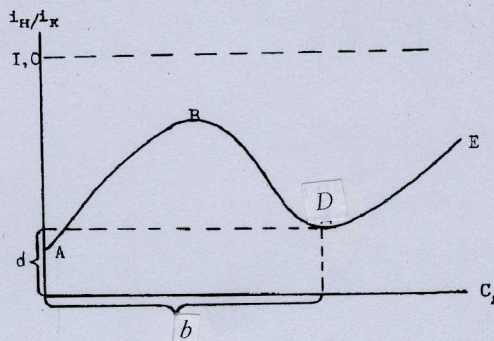


Рис. 7. График функции типа (15) при  $\gamma$ , выражаемом уравнением (16).

Найдем величину  $\gamma$  при реализации зависимости  $i_H = f(C_я)$  характеризующейся наличием минимума (кривая 4, рис. 5). В качестве базового примем уравнение (15), опустив индексы, чтобы описать общий случай.

Пусть функция  $f(C_я)$  имеет вид:

$$f(C_я) = \left[ \left( b - \frac{C_я}{\rho_0} \right)^2 + d \right] \left( \frac{C_я}{\rho_1} \right)^\alpha, \quad (16)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_1$  – константы,  $\alpha > 0$ , и

$$\left[ \left( b - \frac{C_я}{\rho_0} \right)^2 + d \right] \left( \frac{C_я}{\rho_1} \right)^\alpha < 1.$$

График зависимости  $i_H/i_K = f(C_я)$ . Для этого случая приведен на рис. 7.

Величины  $b$  и  $d$  представляют собой координаты точки минимума  $D$  соответственно по оси абсцисс и ординат. Следует отметить, что такой подход позволяет интерпретировать экспериментально наблюдаемые зависимости, представленные кривыми 1, 2 и 4 рис. 5. В самом деле, отрезки АВ и DE соответствуют кривой 1 рис. 5, отрезок ABD – кривой 2 и отрезок BDE – кривой 4 того же рисунка. Таким образом, тот или иной вид экспериментально наблюдаемой связи  $i_H$  с  $C_я$  определяется интервалом рабочих концентраций стимулятора наводороживания. В самом общем виде имеет место зависимость типа АВDE, экспериментально наблюдаемая при введении сероводорода (рис. 2).

### ВЫВОДЫ

1. Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева объясняет практически все экспериментально наблюдаемые зависимости потока диффузии водорода через стальную мембрану от концентрации стимулятора наводороживания.

2. В рамках этой теории ингибитор реакции молибдана адсорбированного атомарного водорода на рабочей стороне мембраны (каталитический яд) может явиться катализатором процесса абсорбции водорода



металлом, в частности, за счет изменения природы  $s$ -центров адсорбции.

3. Использование теории активных ансамблей не противоречит представлениям, связанным с постулированием наличия двух видов адсорбированного водорода  $H^*$  и  $H^{\#}$  и соответственно  $r$ - и  $s$ -типов единичных фрагментов ПАЦ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах. М.: Знание, 1979. 64 с.
3. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 36. № 12. С. 1437-1445.
4. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. С. 441-444.
5. Вигдорович В.И. // Защита металлов. 2002. Т. 36. № 5. С. 541-545.
6. Кислюк У.М. Итоги науки. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1991. Т. 25. С. 13-28.
7. Кобозев Н.И. Адсорбционные катализаторы и теория активных центров // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 3-60.
8. Лебедев В.П. Теория активных центров металлических катализаторов // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 61-142.
9. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высш. шк., 1981. 215 с.
10. Зыкова Г.И., Симанов Ю.П., Лебедев В.В. // Кинетика и катализ: Сб. науч. работ. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 227.
11. Любарский Г.Д., Авдеева Л.В., Кулькова Н.В. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 1. С. 123.
12. Maxted E.B. // J. Chem. Soc. 1920. V. 117. P. 1501.
13. Maxted E.B. // J. Chem. Soc. 1922. V. 121. P. 1760.

Поступила в редакцию 25 августа 2002 г.