

Дәріс №12

Зарядты тасымалдау теорисының негіздері

Мақсаты: алдыңғы қатарлы әдебиет көздерін қолдана отыра металдардың коррозиясы мен олардан қорғау әдістері бойынша үздік білім мен түсінік қалыптастыру.

Зарядты тасымалдау теориясының негізінде (баяу разрядталу теориясы) 3 негізгі іргелі теориялар жатыр. Бұл реакциялардың абсолютті жылдамдықтар теориясы, бір типті реакциялар топтамаларының стандартты бос энергиялар үшін Брендстед қатынасы және фазалар шекарасындағы қос қабаттың құрылысы туралы модельді ұғымдар. Фрумкин зарядты тасымалдау кинетикасының сипаттамасына Брендстед қатынасын және ҚЭҚ құрылысы мен қасиеттері туралы модельді ұғымдарды енгізді. Негізгі теңдеуді шығару кезінде тек қана бір электронды тасымалдау қарастырылды, себебі бір бөлшекке (немесе бір бөлшектен) бірнеше электрондардың бір уақытта тасымалдануы іс жүзінде ешқашан болмайды.

Электрхимиялық үдерістің жылдамдығын металл-ерітінді потенциалының кенет көтерілу функциясы ретінде емес, стандартты сутегі электродынан есептелген электродты потенциалға E тәуелділік түрінде көрсеткен ыңғайлы. Есептеу нүктесінің мұндай өзгеруі тек қана экспоненциал алдындағы көбейткіштің K_1 тұрақты шамаға көбейтуіне алып келеді, сондықтан біз алынған өрнекті бастапқы түрде қалдырамыз. Катодты үдерістің тоқ тығыздығы i_c үшін:

$$i_c = K' c_0 \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right).$$

Бір электрхимиялық үдерістің жылдамдығын қарастырайық. Бірақ шынында кез келген жүйеде кем дегенде мұндай екі: тура және кері үдерістер болады. Сонымен қатар параллельді тәуелсіз үдерістер және тізбекті сатылар да болуы мүмкін. Кері үдеріс $R-e \rightarrow O$ үшін алдыңғы бөлімде келтірілген барлық пікірлер әділетті. Олар ұқсас өрнекке (бірақ потенциалға тәуелділіктің қарама-қарсы белгісі бар) алып келеді:

$$i_a = K'' c_R \exp\frac{\alpha' FE}{RT}$$

Екі үдеріс те бір уақытта және сол бір бетте тәуелсіз болатындығын түсіну өте маңызды.

Асқынкернеу арқылы көрсетілген тура және кері үдерісті ескеретін үдеріс жылдамдығы үшін жалпы теңдеудің (Батлер-Фольмер теңдеуі) түрі:

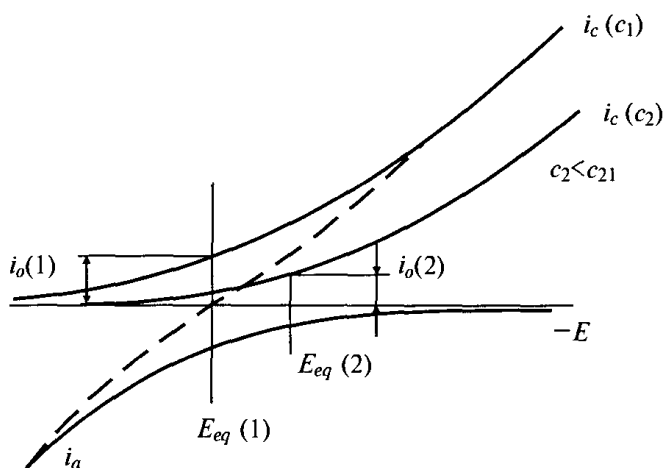
$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT} \right]$$

немесе

$$i = Fk_s \left[\exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right],$$

яғни тоқ тығыздығы берілген потенциалда алмасу тоқ тығыздығы арқылы немесе жылдамдық константасы арқылы көрсетіледі. Мұнда жартылай (катодты және анодты) поляризациялық қисықтар деп аталатын екі құраушы бар. Жалпы қисық толық поляризациялық қисық (немесе жай ғана поляризациялық қисық) деп аталады. Мұндай қисық жартылай қисықтармен қатар 8-суретте үзік сызықтармен келтірілген. Тоқ тепе-теңдік потенциал кезінде нөл арқылы өтеді, ал одан ауытқыған кезде бастапқыда сызықты, содан кейін экспоненциалды өседі. Алмасу тоқ тығыздығы неғұрлым төмен болса, катодты және анодты тармақтары соғұрлым алысырақ таралады, яғни соғұрлым үдерістің қайтымсыздық дәрежесі үлкен болады.

Батлер-Фольмер теңдеуі логарифмдік («тафельдік») координаттарда тұрғызылған поляризациялық қисықтан тәжірибе жүзінде табылған көлбеуден α шамасын, сонымен қатар тепе-теңдік потенциалға тоқ шамасын экстраполяциялау көмегімен i_0 шамасын табу мүмкіндігін береді. Бірақ бұл тек қана қарапайым бір электронды үдерістер үшін әділетті, ал басқа жағдайларда тафельдік көлбеу сатылы үдерістердің параметрлері үшін i_0 және α шамаларының күрделірек қиыстыруларын береді.



Сурет 8. Жартылай және толық (үзік сызық) поляризациялық қисықтар. $c_2 > c_1$ кезінде катодты қисықтардың ығысуы және тепе-теңдік потенциалдың өзгеруі болады

Анодты аймақта да осыған ұқсас жасауға болады, сондай-ақ i_0 және α шамаларын табуға мүмкіндік береді. Егер поляризациялық қисықтардың катодты және анодты тафельдік аймақтарынан алынған шамалар бірдей болса, онда бұл екі аймақта да сол бір үдеріс жүретіндігін көрсетеді.

Қайтымсыз үдеріске сәйкес келетін қосынды поляризациялық қисықтың (катодты және анодты аймақтар үшін) жалпы түрі 9 суретте көрсетілген. Тепе-теңдік потенциалының жанында кейбір аймақтарда тоқ тығыздығы өте төмен, одан алыстағанда күрт жоғарылайды және екі тармақ шексіздікке кетеді (нақты жағдайларда тоқ тығыздығы салыстырмалы түрде баяу масса тасымалдаумен шектелген). Сонымен бірге жоғары алмасу тоғы жағдайында тоқ тығыздығының белгілі (берілген) шамасы төменірек асқынкернеуде жетеді, яғни жүйе төмен алмасу тоғы кезіне қарағанда қайтымды болады. Сондықтан алмасу тоқ тығыздығы үдерістің қайтымсыздық өлшемі болады.

Электродтардың поляризациясы кезінде электр энергиясының жоғалуы электрхимиялық технологияда оң да, теріс те рөл ойнауы мүмкін. Зарядты тасымалдау сатысының (электрхимиялық немесе белсенділік асқынкернеудің) мәнін қарастырайық. Кейбір өндірістерде асқынкернеудің η_e пайда болуы тек қана электр энергияның пайдасыз жоғалуына алып келуі мүмкін. Энергия сыйымды үдерістер үшін (хлор және сілтілердің электрхимиялық өндірісі, судың электролизі) асқынкернеудің η_e төмендеуі осы жағдайда өзекті техникалық міндет болады. Мысалы, η_e төмендететін негізгі үдерістің катализаторы болатын электродтар қолданылады. η_e төмендету мәселесі химиялық тоқ көздерінде де шешіледі.

Әдебиеттер:

1. Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Г.С. Рахымбай Коррозия және металдарды қорғау. Оқу құралы. Алматы: Қазақ университеті, 2017 -104 б.
2. Буркитбаева, Б.Д. Методические указания к лабораторным работам курса "Коррозия металлов и защита от коррозии. Алматы: Қазақ ун-ті, 2006.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.Н., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М., 2002
4. Коррозия и защита от коррозии. Пер. с англ.: Учебное пособие / Р. Ангал – Долгопрудный: Изд. Дом. «Интеллект», 2013, -344 с.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: ООО ТИД "Альянс", 2006
6. 7. Мухин В.А. Окислительно-восстановительные процессы, 2009
8. Тарчигина Н.Ф. и др. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. 2012.