

талізаторі складає 15 % мас. Присутність кобальту збільшує, а нікелю зменшує електрохімічні характеристики паладієвого вуглецьвмісного електрокаталізатора Pd/C.

SUMMARY. The bimetallic PdCo/C and PdNi/C of molecular oxygen reduction electrocatalysts based on precursors iminodiacetate complex of palladium (II) and binuclear hexamethylenediaminetetraacetate complex of cobalt (II) or nickel (II) inflicted on the high-porous absorbent carbon of SIT-1 have been synthesized. It is set that optimum quantity the Pd relation in a catalyst no more than 15 %. The presence of cobalt increases, and nickel diminishes descriptions of palladium carbon-containing electrocatalyst Pd/C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. *Platinum – 2011*. Interim Rev. -Johnson Matthey, 2011.
4. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Saompalli B., Wagner F.T. // Appl. Catal. B: Environ. -2005. -**56**. -P. 9—35.
5. Guo Y., Zhuang L., Lu J. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 2862—2864.

6. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. -М.: Наука, 1991.
7. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р., Новикова Е.М., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1986. -**52**, № 1. -С. 38—41.
8. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Якименко Н.Г. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 1. -С. 54—59.
9. Пирский Ю.К. // Вісн. Харків. ун-ту. -2005. -№ 648. -С. 55—58.
10. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
11. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**. -С. 116—121.
12. Щетина Н.Д., Алемасова А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2005. -**48**, вып. 1. -С. 7—12.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
17. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. // Рос. хим. журн. -2006. -**1**, № 6. -С. 109—114.

Институт общей и неорганической химии
НАН Украины им. В.И. Вернадского, Киев

Поступила 11.11.2011

УДК 544.636.23

Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук

МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ У ХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ В УМОВАХ ГІДРОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено поведінку хімічних систем з розчиненням металу в умовах гідроксидної пасивації. В рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що модельні рівняння системи за певних умов вказують на існування множинних стаціонарних станів, причиною яких є особливості кінетики стадії утворення-розчинення двошарової адсорбційної плівки на поверхні металу. Побудовані діаграми статичної біфуркації в площині різних параметрів системи, які відділяють область множинності від області існування стійких стаціонарних станів.

ВСТУП. Відомо, що в кислому середовищі процеси корозії [1, 2] та анодного розчинення металу мають ряд спільних електрохімічних стадій. При теоретичному дослідженні систем з анодним розчиненням металів нами було показано,

що причиною виникнення монотонної і коливної нестійкостей є специфіка стадії утворення-розчинення пасиваційної хемосорбованої гідроксидної плівки в області Фладе-потенціалу [3—8].

Для хімічних систем досягнення Фладе-по-

© Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук, 2012

тенціалу також можливе, але тільки в присутності пасиваторів, тобто речовин, для яких значення стандартних електродних потенціалів процесу відновлення в кислому середовищі більші або співрозмірні з потенціалом напівреакції гідроксидної пасивації даного металу (наприклад, концентрованої нітратної кислоти, хроматів, нітритів, молібдатів, вольфраматів, фератів, перманганатів або пертехнатів [9—16]).

З огляду на сказане вище постає питання про дослідження можливості виникнення множинності стаціонарних станів та осциляцій, з аналогічних причин, у хімічній кородуючій системі в умовах гідроксидної пасивації.

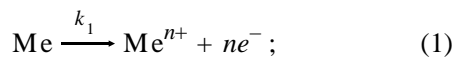
На даний час є дві альтернативні теорії гідроксидної пасивації [17—22]: флуктуаційна теорія, в якій провідну роль відіграють процеси утворення зародків (мікрочисталів) на неоднорідних ділянках поверхні; адсорбційна теорія пасивності, згідно з якою пасивні метали покриті хемосорбованою оксидною (гідроксидною) плівкою і навіть частки моношару на поверхні володіють пасивуючою дією.

Утворення дифузійно-бар'єрної пасивуючої плівки добре пояснює пасивність металів як значну стійкість до корозії в даному середовищі, не дивлячись на виражену термодинамічну схильність до реакції окиснення.

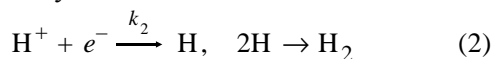
У той же час адсорбційна теорія пасивності може бути використана для описання тих пасивних металів, які не тільки володіють стійкістю до корозії в даному середовищі, але і здатні до значної поляризації дуже малим анодним струмом (хром, нікель, молібден, титан, цирконій, нержавіюча сталь, сплави нікелю і міді та ін.). На цих металах плівки, як правило, не видимі й настільки тонкі (хром, сталь), що не фіксуються методом дифракції швидких електронів.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СИСТЕМИ ТА ОСНОВНІ ДОПУЩЕННЯ. Електрохімічна корозія металу у досліджуваній системі протікає за наступним механізмом:

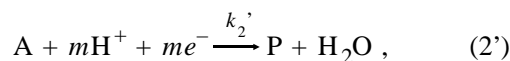
електрохімічне розчинення металу



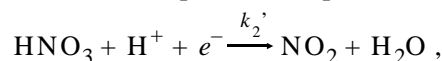
електрохімічне відновлення (деполяризація): іонів гідрогену



та пасиваторів

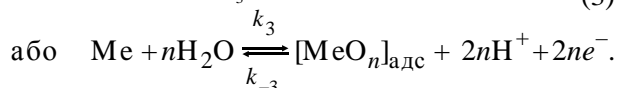
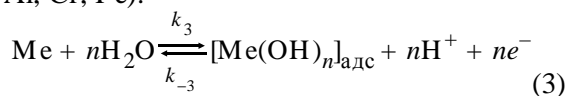


наприклад, концентрованої нітратної кислоти



де А — пасиватор; Р — продукти відновлення пасиватора.

Електрохімічне утворення–розчинення гідроксидної (оксидної) плівки, що являє собою тонкий щільний хемосорбований шар (наприклад, при дії концентрованої нітратної кислоти — на Bi, Al, Cr, Fe):



Утворення пасивуючої плівки залежить від природи металу і стає можливим, якщо в розчині присутні відповідні пасиватори. Вважається, що стадія (3) є складною і протікає через декілька елементарних стадій, а рівняння відображає сумарний процес.

Математична модель досліджуваної системи базується на наступних припущеннях:

1. Система ізотермічна. Поверхня металу плоска, фізично та хімічно однорідна. Це дозволяє, по-перше, ввести усереднений скачок потенціалу в ПЕШ, що виникає на межі метал–розчин (у стаціонарному стані він має назву змішаного потенціалу), по-друге, вважати, що всі електрохімічні стадії (1)—(3) протікають на кожній незапасивованій ділянці металічної поверхні [8].

2. Масоперенос до поверхні металу і від неї має місце в межах дифузійного шару постійної товщини δ з лінійним розподілом концентрації (розчин перемішується).

3. ПЕШ складається тільки із щільного адсорбційного Гельмгольцівського шару. Дифузною частиною ПЕШ нехтуємо внаслідок високої концентрації електроліту.

4. Внаслідок неспівпадання анодного і катодного струмів відбувається зміна скачка потенціалу в ПЕШ, що при досягненні значення Фладе-потенціалу приводить до електрохімічного утворення–розчинення гідроксидної адсорбційної пасиваційної плівки згідно із сумарними рівняннями (3) [8].

5. Вважається, що процес пасивації потре-

бує незначної кількості пасиватора, тому при описанні активаційно-пасиваційного переходу металу концентрації пасиватора приймаються постійними та включаються у константу швидкості k_2' .

6. Реакції деполяризації типу (2') вважаються першого порядку за водородом; коефіцієнти переносу реакцій (2) і (2') близькі за значеннями.

7. Рівноважні потенціали E_1 , E_2 , і E_3 електродних реакцій (1), (2'), (3) відповідно та усереднений потенціал металічної поверхні E (в стаціонарному стані — змішаний потенціал) співвідносяться між собою як $E_1 < E_3$, $E < E_2$. Таким чином, реакція (1) є анодним процесом, реакції (2) і (2') — катодні процеси.

Для описання часової еволюції такої системи достатньо ввести три змінні: ступінь заповнення поверхні електрода адсорбційною плівкою θ , об'ємну концентрацію іонів водню h біля поверхні електрода (моль/м³) і скачок потенціалу U в ПЕШ (В).

Константи швидкості всіх електрохімічних процесів залежать від міжфазного потенціалу U . Враховуючи рівняння Ареніуса для констант швидкості реакцій $k_1'' = k_1' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ та залежність енергій активації анодного і катодного процесів від потенціалу згідно з теорією сповільненого розряду ($E_{ai} = -(1-a_i)nFU + E_{ai}^0$ для анодного та $E_{ai} = \alpha_i nFU + E_{ai}^0$ для катодного процесів), швидкості електрохімічних стадій (1), (2) і (2') можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \exp\left((1-\alpha_1)\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta); \\ w_2^0 &= k_2^0 \exp\left(-\alpha_2^0\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h; \\ w_2' &= k_2' \exp\left(-\alpha_2'\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h; \\ w_2 &= w_2^0 + w_2' = (k_2^0 + k_2') \exp\left(-\alpha_2\frac{nF}{RT}U\right) \cdot (1-\theta)h = k_2 \exp\left(-\alpha_2\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h, \end{aligned}$$

де $k_1 = k_1' \exp(E_{ai}^0)$; E_{ai}^0 — енергія активації процесу при нульовому скачку потенціалу; w_1 , w_2^0 , w_2' і w_2 — швидкості електрохімічного розчинення металу (1), електрохімічного відновлення водороду (2), електрохімічного відновлення пасиватора (2') та сумарна швидкість катодного процесу відповідно (моль/м²·с); n — кількість еле-

ктронів, які приймають участь в електрохімічному процесі; α_1 , α_2 — коефіцієнти переносу ($0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$).

Оскільки гідроксидна (оксидна) плівка, яка пасивує поверхню металу, має товщину в декілька моношарів, її можна моделювати як двохмірну хемосорбційну фазу. За рахунок притягуючої взаємодії між іонами гідроксиду металу ентальпія процесу розчинення плівки залежить від ступеня заповнення θ (чим більший ступінь покриття, тим більше насичених іонно-ковалентних зв'язків між іонами металу та гідроксид-іонами, тому вища енергія потрібна для розчинення плівки): $\Delta H = \Delta H_0 + \beta'\theta$, де ΔH_0 — тепло-та (зміна ентальпії) процесу розчинення плівки при $\theta \rightarrow 0$; $\beta' = -N\omega$; N — координаційне число іона металу; $\omega < 0$ — ефективна енергія взаємодії між іонами для одного моля речовини. З іншого боку, зміна ентальпії процесу розчинення пов'язана з енергіями активації розчинення плівки E_{a-3} і її утворення E_{a3} співвідношенням: $\Delta H = E_{a-3} - E_{a3}$. Звідки отримаємо:

$$\begin{aligned} E_{a-3} &= \Delta H + E_{a3} = \Delta H^0 + \beta'\theta + E_{a3} = \\ &= E_{a-3}^0 + \beta_2'\theta, \quad E_{a3} = E_{a3}^0 - \beta_1'\theta. \end{aligned}$$

Враховуючи залежність енергій активації процесу утворення-розчинення плівки від потенціалу, матимемо:

$$\begin{aligned} E_{a-3} &= E_{a-3}^0 + \beta_2'\theta + a_3 nFU, \\ E_{a3} &= E_{a3}^0 - \beta_1'\theta - (1-\alpha_3)nFU, \end{aligned}$$

де E_{aj}^0 — енергія активації відповідного процесу при $\theta \rightarrow 0$ і нульовому скачку потенціалу; β_1 , β_2 — відношення середньої енергії притягання частинок гідроксидної плівки до величини RT , яка пропорційна кінетичній енергії ($\beta_1, \beta_2 > 0$); a_3 — коефіцієнт переносу процесу (3); $0 < \alpha_3 < 1$.

Отже, швидкості електрохімічної стадії (3) можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} w_3 &= k_3 \exp\left((1-\alpha_3)\frac{nF}{RT}U\right) \exp(\beta_1\theta)(1-\theta), \\ w_{-3} &= k_{-3} \exp\left(-\alpha_3\frac{nF}{RT}U\right) \exp(-\beta_2\theta)\theta h^n, \end{aligned}$$

де w_3 і w_{-3} — швидкості електрохімічного утворення і розчинення адсорбційної гідроксидної плівки відповідно (моль/м²·с).

Застосовуючи головний постулат хімічної кінетики до процесу (3), запишемо вираз для змі-

ни з часом поверхневої концентрації гідроксидної плівки ($\Gamma_{[Me(OH)_n]_{алс}}$):

$$\frac{d\Gamma_{[Me(OH)_n]_{алс}}}{dt} = B \frac{d\theta}{dt} = w_3 - w_{-3},$$

де B — максимальна поверхнева концентрація гідроксидної плівки (моль/м²). Щоб визначити зміну з часом об'ємної концентрації іонів гідрогену біля поверхні електрода h , складемо рівняння матеріального балансу по даних іонах в дифузійному шарі товщиною δ .

Балансове рівняння в загальному вигляді:

$$\frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_{H^+} + R_{H^+},$$

де $h'(t,x)$ — концентрація іонів гідрогену в дифузійному шарі; \vec{J}_{H^+} — потік іонів гідрогену в межах дифузійного шару; R_{H^+} — зміна в часі концентрації іонів гідрогену, зумовлена хімічними перетвореннями (2), (2') і (3).

Оскільки в дифузійному шарі не протікають хімічні процеси ($R=0$) і система одномірна, то

$$\frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} = -\frac{dJ}{dx}. \quad (4)$$

Припускаючи, що розподіл концентрації в дифузійному шарі лінійний (рис. 1), рівняння (4) можна звести до звичайного диференціального рівняння.

Концентрація іонів гідрогену в дифузійному шарі залежить від часу та відстані до електрода. Внаслідок лінійності концентраційного профілю цю функцію можна представити у вигляді:

$$h'(t,x) = a(t) + b(t)x.$$

Використовуючи граничні умови (значення концентрації іонів гідрогену на межі електрода і дифузійного шару $h=h(t)$ та на межі дифузійний шар—об'єм розчину $h_b=\text{const}$), знайдемо коефіцієнти $a(t)$ і $b(t)$:

$$h'(t,0) = a(t) = h(t),$$

$$h'(t,\delta) = a(t) + b(t)\delta = h_b \rightarrow b(t) = \frac{h_b - h(t)}{\delta}.$$

Отже, при відомих граничних умовах, концентрація як функція часу і відстані до електрода має наступний вигляд:

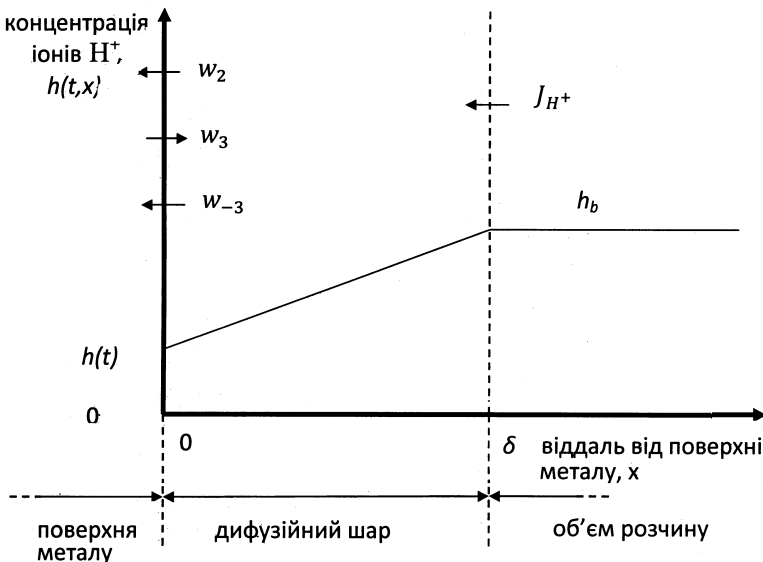


Рис. 1. Розподіл концентрації іонів гідрогену в дифузійному шарі та потоки H^+ на його межах.

$$h'(t,x) = h(t) + \frac{h_b - h(t)}{\delta} x.$$

Проінтегруємо рівняння (4) в межах дифузійного шару $0 \leq x \leq \delta$:

$$\begin{aligned} \int_0^\delta \frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} dx &= \int_0^\delta -\frac{dJ}{dx} dx, \\ \frac{d}{dt} \int_0^\delta \left(h(t) + \frac{h_b - h(t)}{\delta} x \right) dx &= \frac{d}{dt} \left(h(t)x + \frac{h_b - h(t)}{\delta} \frac{x^2}{2} \right) \Big|_0^\delta = \frac{d}{dt} \left(h(t)\delta + \frac{\delta}{2} (h_b - h(t)) \right) = \\ &= \frac{d}{dt} \frac{\delta}{2} (h(t) + h_b) = \frac{\delta}{2} \frac{dh}{dt} = J|_{x=0} - J|_{x=\delta}, \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{2}{\delta} (J|_{x=0} - J|_{x=\delta}). \end{aligned}$$

Потік іонів гідрогену на межі електрод—дифузійний шар визначається гетерогенними процесами (2), (2') і (3):

$$J|_{x=0} = -w_2 + n(w_3 - w_{-3}).$$

На межі між дифузійним шаром і об'ємом розчину потік іонів гідрогену зумовлений дифузиею, конвекцією і міграцією. Конвективним потоком у межах дифузійного шару нехтуємо, а внаслідок наявності індиферентного електроліту міг-

раційним потоком іонів гідрогену також можна знехтувати:

$$J|_{x=\delta} = J_{\text{диф}} = -D \frac{dh'(t,x)}{dx} = -D \frac{h_b - h(t)}{\delta}.$$

Таким чином, зміну з часом об'ємної концентрації іонів гідрогену біля поверхні електрода можна описати рівнянням:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_b - h) - w_2 + n(w_3 - w_{-3}) \right),$$

де D — коефіцієнт дифузії іонів гідрогену, $\text{м}^2/\text{с}$; h_b — концентрація іонів водню в об'ємі розчину, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Використовуючи для описання ПЕШ модель Гельмгольца (дифузна частина ПЕШ відсутня, розподіл потенціалу лінійний (рис. 2), рівняння матеріального балансу для густини заряду можна записати як

$$\frac{dq}{dt} = i_k - i_a, \quad (5)$$

де i_a, i_k — густини анодного і катодного струмів, зумовлені протіканням процесів (1)–(3).

Рівняння (5) показує, що в досліджуваній хімічній гетерогенній системі поверхнева густина заряду на металі q може змінюватися внаслідок неспівпадання анодного та катодного струмів, зумовлених електрохімічними стадіями (1)–(3).

Якщо вважати, що скачок потенціалу в

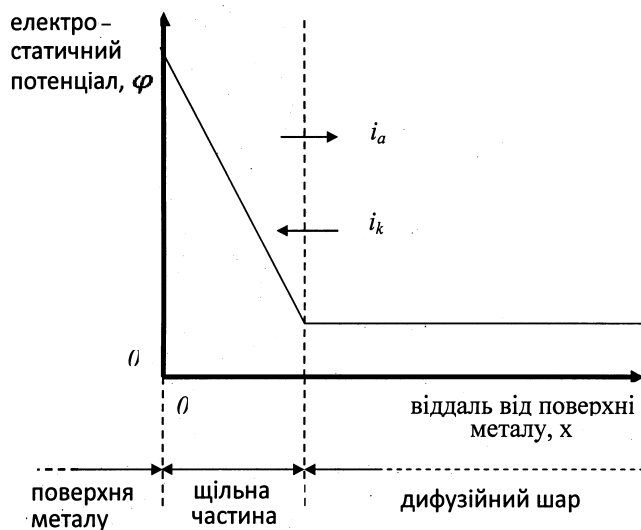


Рис. 2. Розподіл потенціалу (для позитивно зарядженої поверхні металу) та потоки заряду, зумовлені анодними і катодними електрохімічними процесами в ПЕШ.

ПЕШ однозначно визначається зарядом однієї з обкладок ($q = C_d U$), рівняння балансу заряду (5) набуде вигляду:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dU} \right) \frac{dU}{dt} = C_d \frac{dU}{dt} = i_k - i_a = -F(nw_1 - w_2 + n(w_3 - w_{-3})),$$

де C_d — відношення диференціальної електричної ємності ПЕШ до площі поверхні металу; U — різниця потенціалів між металічною поверхнею і адсорбційним Гельмгольцівським шаром ПЕШ.

Таким чином, математична модель розглянутої системи являє собою систему трьох диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} B \frac{d\theta}{dt} = w_3 - w_{-3}, \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{D}{\delta} (h_b - h) - w_2 + n(w_3 - w_{-3}) \right], \\ C_d \frac{dU}{dt} = i_k - i_a = -F(nw_1 - w_2 + n(w_3 - w_{-3})), \end{cases} \quad (6)$$

де $w_1 = k_1 \exp((1-\alpha_1) \frac{nF}{RT} U) (1-\theta)$;

$$w_2 = k_2 \exp(-\alpha_2 \frac{F}{RT} U) (1-\theta) h;$$

$$w_3 = k_3 \exp((1-\alpha_3) \frac{nF}{RT} U) \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta);$$

$$w_{-3} = k_{-3} \exp(-\alpha_3 \frac{nF}{RT} U) \exp(-\beta_2 \theta) \theta^n,$$

w_1, w_2, w_3, w_{-3} — швидкості, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; k_1, k_2, k_3, k_{-3} — відповідно приведені константи швидкостей електрохімічного розчинення металу, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, об'єднаних реакцій відновлення (2) та (2'), $\text{м}/\text{с}$, електрохімічного утворення, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ і розчинення гідроксидної плівки, $\text{м}/\text{с}$; θ — ступінь заповнення поверхні електрода адсорбційною плівкою; h_b, h — концентрації іонів гідрогену в об'ємі розчину та біля поверхні електрода; U — стрибок потенціалу в подвійному електричному шарі (ПЕШ); C_d — диференціальна електрична ємність одиниці площі поверхні ПЕШ; D — коефіцієнт дифузії іонів гідрогену; B — максимальна поверхнева концентрація гідроксидної плівки; β_1, β_2 пропорційні відношенню середньої енергії притягання частинок гідроксидної плівки до їх середньої кінетичної енергії [23, 24]; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — коефіцієнти переносу.

АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ. В безрозмірних змінних $N=h/h_b$, $\Psi=FU/RT$, $\tau=3Dt/\delta^2$ система диференціальних рівнянь (6) набуде вигляду:

$$\begin{cases} \Omega_1 \equiv d\theta/d\tau = \bar{B}^{-1}(V_3 - V_{-3}), \\ \Omega_2 \equiv dN/d\tau = 1 - N - V_2 + n(V_3 - V_{-3}), \\ \Omega_3 \equiv d\Psi/d\tau = -c_d^{-1}(nV_1 - V_2 + n(V_3 - V_{-3})), \end{cases} \quad (7)$$

де $\bar{B} = \frac{2}{\delta} \frac{1}{h_b} B$; $c_d = \frac{2}{\delta} \frac{RT}{F^2 h_b} C_d$ — відповідні безрозмірні величини, а $V_k = \frac{\delta}{D h_b} w_k$, $V_1 = \bar{k}_1(1-\theta) \cdot \exp((1-\alpha_1)n\Psi)$; $V_2 = \bar{k}_2(1-\theta)N \cdot \exp(-\alpha_2\Psi)$, $V_3 = \bar{k}_3(1-\theta) \cdot \exp((1-\alpha_3)n\Psi) \cdot \exp(\beta_1\theta)$, $V_{-3} = \bar{k}_{-3} \cdot \theta N^n \exp(-\alpha_3 n\Psi) \exp(-\beta_2\theta)$ — безрозмірні швидкості; $\bar{k}_1 = \frac{\delta}{D h_b} k_1$; $\bar{k}_2 = \frac{\delta}{D} k_2$; $\bar{k}_3 = \frac{\delta}{D h_b} k_3$, $\bar{k}_{-3} = \frac{\delta h_b^{n-1}}{D} k_{-3}$ — безрозмірні константи швидкостей електрохімічних реакцій.

Поведінку системи можна дослідити за допомогою аналізу системи диференціальних рівнянь, використовуючи лінійну теорію стійкості і біфуркаційний аналіз.

У стаціонарному стані система (7) набуває наступного вигляду:

$$\begin{cases} \bar{B}^{-1}(V_3 - V_{-3}) = 0 \\ 1 - N_S - V_2 + n(V_3 - V_{-3}) = 0 \\ -c_d^{-1}(nV_1 - V_2 + n(V_3 - V_{-3})) = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} V_3 = V_{-3} \\ V_2 = 1 - N_S \\ V_1 = V_2/n \end{cases} \quad (8)$$

Розглянемо поведінку системи диференціальних рівнянь (7) після малих збурень x, y, z змінних величин зі стаціонарного стану θ_S, N_S, Ψ_S , тобто $\theta = \theta_S + x$, $N = N_S + y$, $\Psi = \Psi_S + z$. Незначні збурення можна описати лінеаризованою системою (9), яка отримується з (7) розкладом правих частин рівнянь Ω_1, Ω_2 і Ω_3 у ряд Тейлора:

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Коефіцієнти лінеаризації є елементами функціональної матриці Якобі J і мають вигляд:

$$a_{11} = \bar{B}^{-1} V_3 \left(\frac{-1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right), \quad a_{12} = \frac{\bar{B}^{-1} n}{N_S} V_3,$$

$$a_{13} = \bar{B}^{-1} n V_3, \quad a_{21} = \frac{1-N_S}{1-\theta_S} + n V_3 \left(-\frac{1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right),$$

$$a_{22} = -1 \frac{1-N_S}{N_S} - n^2 \frac{V_3}{N_S}, \quad a_{23} = a_2(1-N_S) + n^2 V_3,$$

$$a_{31} = -n c_d^{-1} V_3 \left(-\frac{1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right), \quad a_{32} = \frac{c_d^{-1}}{N_S} (1-N_S + n^2 V_3),$$

$$a_{33} = -c_d^{-1} ((1-N_S)(n(1-\alpha_1) + \alpha_2) + n^2 V_3).$$

Завдяки лінійності, СДР (9) допускає розв'язки у вигляді нормальних мод: $x = x_0 e^{\omega \tau}$, $y = y_0 e^{\omega \tau}$, $z = z_0 e^{\omega \tau}$. Підставляючи ці вирази у (9), одержимо однорідну систему лінійних рівнянь відносно коефіцієнтів x_0, y_0, z_0 . Ненульові розв'язки такої системи можливі за умови:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \text{або}$$

$$\omega^3 + p\omega^2 + q\omega + s = 0, \quad (10)$$

де коефіцієнти характеристичного рівняння (10) визначаються із співвідношень:

$$p = -\text{Tr}J|_S = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}),$$

$$q = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix},$$

$$s = -\text{Det}J|_S = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Для реалізації стійкого стаціонарного стану всі власні значення ω повинні мати від'ємні дійсні частини: $\text{Re}(\omega) < 0$. Згідно з критерієм Рауса-Гурвіца, необхідною і достатньою умовою для цього є те, щоб всі головні мінори матриці Гурвіца, яка має наступний вигляд:

$$\begin{pmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix}, \quad \text{були позитивними:}$$

$$\Delta_1 = p > 0, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} p & 1 \\ s & q \end{vmatrix} > 0, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{vmatrix} > 0.$$

Враховуючи, що $\Delta_3 = \Delta_2 s$, маємо:

$$p > 0, \quad pq - s > 0, \quad s > 0.$$

Межею областей з одним дійсним коренем і з трьома дійсними коренями є поверхня, яка

задається співвідношенням:

$$\Delta \equiv -p^2q^2 + 4p^3s + 4q^3 - 18qps + 27s^2 = 0.$$

Якщо виконується критерій Рауса–Гурвіца і $\Delta < 0$ — всі корені ХР дійсні і стан системи є стійкий вузол; якщо ж $\Delta > 0$, то є один дійсний і два комплексних спряжених корені, а тип стаціонарного стану в системі — стійкий фокус.

Порушення критерію Рауса–Гурвіца призводить до виникнення нестійких стаціонарних станів таких типів:

– нестійкий вузол, якщо $p < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$, $\Delta < 0$ (ХР має три додатних дійсних корені);

– нестійкий фокус, якщо $p < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$, $\Delta < 0$ (ХР має один позитивний дійсний корінь і два комплексно-спряжені корені з додатними дійсними частинами);

– сідло зі стійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta < 0$ і $s < 0$, $p < 0$, $\Delta_2 > 0$ або $p \geq 0$ (всі корені ХР дійсні, але мають різні знаки);

– сідло із нестійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s > 0$, $p > 0$, $\Delta_2 < 0$ або $p \leq 0$ (всі корені ХР дійсні, але мають різні знаки);

– сідло-фокус зі стійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s < 0$, $p < 0$, $\Delta_2 > 0$ або $p \geq 0$ (один із коренів ХР дійсний, а інші комплексно-спряжені, причому їх дійсна частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня);

– сідло-фокус із нестійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s > 0$, $p > 0$, $\Delta_2 < 0$ або $p \leq 0$ (один із коренів ХР дійсний, а інші комплексно-спряжені, причому їх дійсна частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня).

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (дійсна, статична біфуркація) є рівність визначника матриці Якобі нулю в стаціонарному стані ($s = 0$).

Зв'язок між параметрами системи, при яких здійснюється статична біфуркація, знайдемо, задаючи їх як неявні функції із рівнянь:

$$\Omega_1(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv 1 - NV_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_3(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv nV_1(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_4(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{31}a_{12}a_{23} + a_{21}a_{32}a_{13} -$$

$$- a_{31}a_{22}a_{13} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{21}a_{12}a_{33} = 0. \quad (11)$$

Розв'язавши систему рівнянь (11) за допомогою програми MathCAD і змінюючи значення параметра β_1 , можна побудувати діаграму статичної біфуркації в параметричному просторі \bar{k}_2 — β_1 (рис. 3).

На рис. 4 зображена діаграма біфуркації сідло—вузол у просторі параметрів системи \bar{k}_2 — k_1 , яку можна одержати, змінюючи значення приведеної константи швидкості k_1 .

Розрахунки здійснені для таких значень параметрів системи: $n=1$, $\delta=10^{-5}$ м, $D=2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $B=4 \cdot 10^{-5}$ моль/м², $C_d=0.25$ Ф/м², $T=298$ К, $R=$

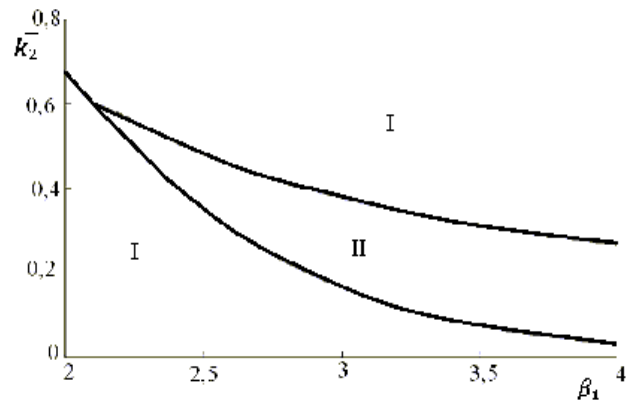


Рис. 3. Діаграма статичної біфуркації в параметричному просторі \bar{k}_2 — β_1 . Крива статичної біфуркації розділяє області одного стаціонарного стану (I) і трьох стаціонарних станів (II). Значення констант: $k_1=10^{-2}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-3}$, $h_b=10^2$.

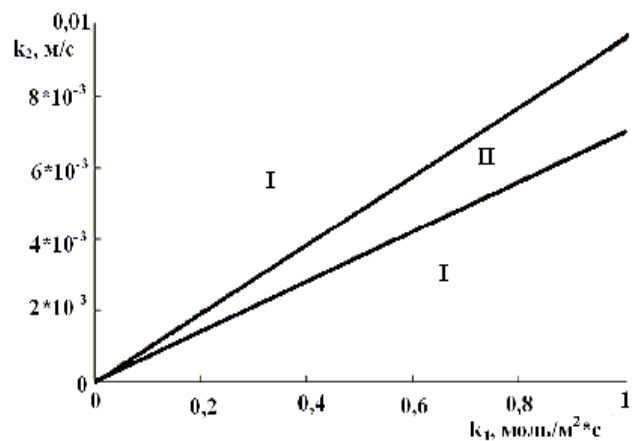


Рис. 4. Діаграма статичної біфуркації в просторі параметрів системи \bar{k}_2 — k_1 ($k_2=10^{-3}$ моль/м²·с, $k_3=10^5$ м/с, $\beta_1=\beta_2=2.5$, $h_b=10^2$ моль/м³).

= 8.31 Дж/моль · К, $F=96480$ Кл/моль, $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=0.5$, $\beta_1=\beta_2$. Стационарний стан, в який переходить система, визначається початковими умовами. Для значень параметрів, взятих з області II (рис. 3), має місце множинність стаціонарних станів і реалізується один з двох стійких стаціонарних станів (один стаціонарний стан нестійкий). Наприклад, для $\bar{k}_2=0.4$, $\beta_1=\beta_2=2.5$ можливі такі стаціонарні стани системи: $\theta_S=0.137$, $N_S=0.681$, $\psi_S = -0.607$ і $\theta_S=0.846$, $N_S=0.933$, $\psi_S = -0.292$. А в області I (рис. 1), наприклад, для $\bar{k}_2=0.5$, $\beta_1=\beta_2=2.5$, реалізується один стаціонарний стан: $\theta_S=0.900$, $N_S=0.951$, $\psi_S = -0.05$.

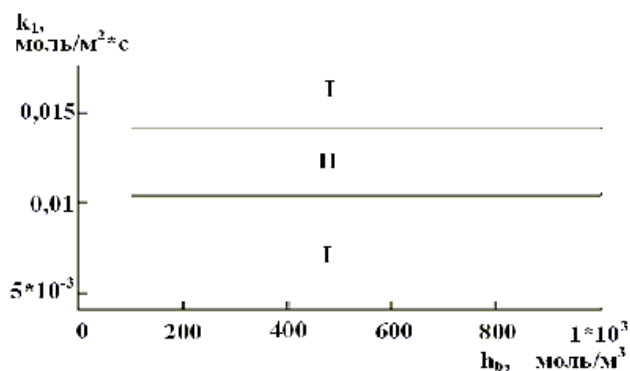


Рис. 5. Діаграма статичної біфуркації в просторі параметрів системи \bar{k}_1-h_b ($k_2=10^{-4}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-5}$, $\beta_1=\beta_2=2.5$).

Щоб побудувати діаграму статичної біфуркації в площині параметрів системи k_1-h_b (рис. 5), необхідно розв'язати систему (12) при різних значеннях об'ємної концентрації іонів гідрогену:

$$\begin{cases} \Omega_1(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv 1 - N - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_3(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv nV_1(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_4(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{31}a_{12}a_{23} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{21}a_{12}a_{33} = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Необхідною і достатньою умовою реалізації біфуркації Хопфа для триваріантної системи є: $\Delta > 0$, $s > 0$, $p > 0$ і $pq-s = 0$.

Для досліджуваної системи аналітично не вдалося визначити значення параметрів, при яких

можливе виникнення періодичних розв'язків.

Вважаючи, що скачок потенціалу в ПЕШ при розчиненні металу залишається постійним, СДР, яка описує процес, спрощується до наступного вигляду:

$$\begin{cases} \Omega_1 \equiv d\theta/d\tau = B^{-1}(V_3 - V_{-3}) \\ \Omega_2 \equiv dN/d\tau = 1 - N - V_2 + n(V_3 - V_{-3}). \end{cases}$$

Статична біфуркація для такої системи настає при:

$$\text{Det}J|_S = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{і} \quad \text{Tr}J|_S = a_{11} + a_{22} < 0.$$

Біфуркаційні значення параметрів системи є коренями наступної системи рівнянь і нерівностей:

$$\begin{cases} \Omega_1(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) = 0, \\ \Omega_2(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv 1 - N - V_2(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) = 0, \\ \Omega_3(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0, \\ \Omega_4(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11} + a_{22} < 0. \end{cases} \quad (13)$$

Розв'язуючи систему (13) при різних значеннях параметра β_1 , можна побудувати діаграму біфуркації сідро—вузол в параметричному просторі $\bar{k}_2-\beta_1$ (рис. 6). Якщо процес розчинення металу провести електрохімічно (в системі металічний електрод / підкислений розчин солі металу / водневий електрод), то знайденій області множинності відповідає гістерезис на вольт-амперній кривій (рис. 7). Аналогічну криву можна було б побудувати і для хімічної системи, вибравши в

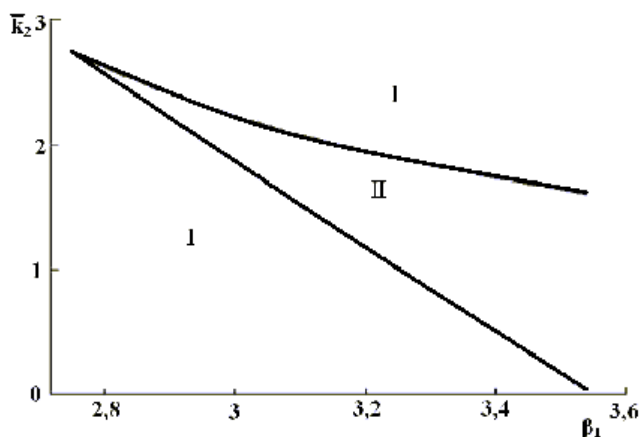


Рис. 6. Діаграма статичної біфуркації в координатах $\bar{k}_2-\beta_1$ ($k_1=10^{-2}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-5}$).

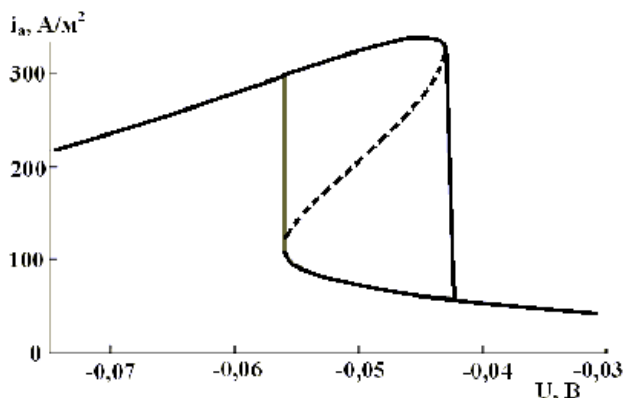


Рис. 7. Вольт-амперна крива ($k_1=10^{-2}$, $k_2=3 \cdot 10^{-3}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-5}$, $\beta_1=\beta_2=3.2$).

якості параметра концентрацію пасиватора (від якої залежить потенціал металічної поверхні).

Розрахунки здійснювали, використовуючи наступні значення параметрів системи: $n=1$, $\delta=10^{-6}$ м, $D=2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $B=4 \cdot 10^{-5}$ моль/м², $C_d=0.25$ Ф/м², $T=298$ К, $R=8.31$ Дж/моль·К, $F=96480$ Кл/моль, $h_b=10^2$ моль/м³, $\psi=-2B$, $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=0.5$, $\beta_1=\beta_2$.

При збільшенні потенціалу електрода (потенціалу металічної поверхні), регуляторна точка (точка стійкого стану, в який потрапляє система) рухається по верхній вітці стійкого стаціонарного стану (пунктирною кривою відображена вітка нестійкого стаціонарного стану) і після досягнення сингулярної точки стрибкоподібно переміщується на нижню вітку стійкого стаціонарного стану (перший вертикальний злам i_a-U кривої). В напрямку зменшення потенціалу електрода (металічної поверхні) регуляторна точка додержується нижньої вітки стійкого стаціонарного стану і, після точки повороту, стрибкоподібно переміщується на верхню вітку стійкого стаціонарного стану (другий вертикальний злам кривої). Іншими словами, існування гістерезису буде проявлятися як неспівпадання точки переходу (значення Фладе-потенціалу) із активного в пасивний стан при збільшенні потенціалу електрода в ПЕШ і точки зворотного переходу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ І ВИСНОВКИ. Представлену математичну модель можна використовувати для опису та пояснення поведінки хімічних кородуючих систем, в яких процес розчинення металу інгібується утворенням на його поверхні тонкої гідроксидної (оксидної)

пасивуючої плівки.

Одним із свідчень того, що хемосорбована плівка саме гідроксидна (оксидна), а не сольова, є приблизний збіг експериментального значення потенціалу пасивації (Фладе-потенціалу) з теоретичним (термодинамічним) значенням потенціалу гідроксидного (оксидного) електрода, якому відповідає сумарна електродна реакція (3). Наприклад, експериментальні значення потенціалу пасивації (в стандартних умовах) задовільно узгоджуються зі стандартними електродними потенціалами для електродів $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$, Hg/HgO , $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ і $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ [1].

Другим підтвердженням гідроксидної пасивації є виконання рівняння Нернста ($E=E_0 - 0.059pH$) для Фладе-потенціалу (який ототожнюється з потенціалом оксидного/гідроксидного електрода другого роду), причому потенціал електрода вимірюється при стандартній температурі. Залежність потенціалу початку утворення гідроксидних шарів (піку на вольт-амперній кривій рис. 8) від pH, яка описується рівнянням Нернста, була отримана для Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Cr та Ti [1].

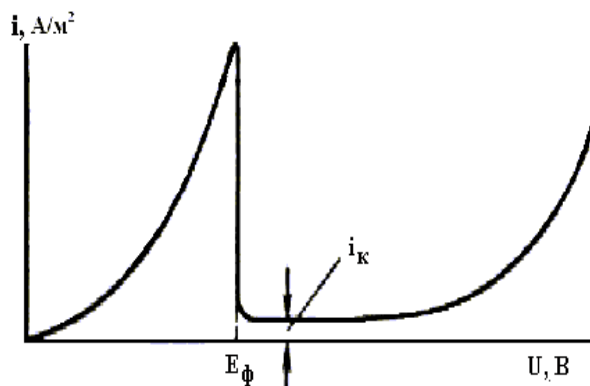


Рис. 8. Характерний вигляд кривої густини струму—напруга, що відповідає переходу металу із активного в пасивний стан (i_k — корозійна густина струму в пасивній області, E_ϕ — Фладе-потенціал).

Для хімічного розчинення металу, яке супроводжується гідроксидною пасивацією, необхідна присутність у розчині пасиватора, значення окисно-відновного потенціалу якого більше (співрозмірне) зі значенням потенціалу відповідного оксидного (гідроксидного) електрода за даних умов. Так, наприклад, пасивація заліза концентрованою азотною кислотою, розчинами хро-

матів, нітритів, молібдатів, вольфраматів, фератів або пертехнатів і анодна пасивація характеризуються однаковим Фладе-потенціалом, що свідчить про принципову схожість пасивної плівки в усіх цих випадках [9].

Аналіз математичної моделі показав, що адсорбційна кінетика стадії пасивації може бути причиною виникнення монотонної нестійкості, що буде супроводжуватися неспівпаданням Фладе-потенціалу пасивації і потенціалу депасивації. Складність модельних рівнянь не дозволила аналітично оцінити можливість виникнення коливальних у системі такого типу.

РЕЗЮМЕ. Исследовано поведение химических систем с растворением металла в условиях гидроксидной пассивации. В рамках линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что модельные уравнения системы при определенных условиях указывают на существование множественности стационарных состояний, причиной которых являются особенности кинетики стадии образования-растворения двухмерной адсорбционной пленки на поверхности металла. Построены диаграммы статической бифуркации в плоскости разных параметров системы, которые отделяют область множественности от области существования устойчивых стационарных состояний.

SUMMARY. An investigation of chemical systems behavior with dissolution of metal in hydroxide passivation condition was realized. Analysis of model equations by linear stability theory and bifurcation analysis showed that in the system under certain conditions can be realized steady state multiplicity the cause of which is the stage kinetics of formation-dissolution two-dimensional adsorption film on surface of dissolution metal. Static bifurcation diagrams in the various system parameters plane, separating the region of multiplicity from the region of stable steady state were built.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. -М.: Химия, 1967.

2. *Griffin G.L.* // J. Electrochem. Soc. -1984. -**131**, № 1. -Р. 18—21.
3. *Нечипорук В.В., Юзькова В.Д., Ткачук М.М.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2006. -Вип. 307. -С. 125—129.
4. *Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д.* // Электрохимия. -2007. -**43**, № 9. -С. 1103—1110.
5. *Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., Ткачук М.М.* // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 10. -С. 103—108.
6. *Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Хованець Н.В.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 401. -С. 211—213.
7. *Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В.* // Матеріали ІІІ міжнарод. конф. "Сучасні проблеми фізичної хімії". -Донецьк, 2007. -С. 183—184.
8. *Нечипорук В.В., Юзькова В.Д., Ткачук М.М.* // Фіз.-хім. мех. мат. -2008. -**1**, № 7. -С. 67—70.
9. *Молякко М.А., Чалова О.Б.* Коррозия металлов. Учебное пособие. -Уфа, 2008.
10. *Улиг Г.Г., Ревы Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. -Ленинград: Химия, 1989.
11. *Плудек В.* Защита от коррозии на стадии проектирования / Пер. с англ. -М.: Мир, 1980.
12. *Малахов А.И., Жуков А.П.* Основы металловедения и теории коррозии. -М.: Вышш. шк., 1978.
13. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.: Металлургия, 1976.
14. *Воробьева Г.Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. -М.: Химия, 1975.
15. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии. -М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2002.
16. *Иванов Е.С.* Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
17. *Флорианович Г.М.* Дис. ... докт. хим. наук. -М., 1984.
18. *Щукин В.Б.* Дис. ... канд. хим. наук. -Воронеж, 2010.
19. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. -2004. -**73**, № 1. -С. 79—93.
20. *Вигдорovich В.И.* // Коррозия: материалы, защита. -2007. -№ 9. -С. 1—7.
21. *Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. -1972. -**8**. -С. 1725—1730.
22. *Кузнецов Ю.И.* // Журн. прикл. химии. 1990. -**63**, №5. -С. 1042—1049.
23. *Talbot J.B., Oriani R.A.* // Electrochim. acta. -1985. -**30**, №. 10. -Р. 1277—1284.
24. *Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R.* // Surface Science. -1984. -**137**. -Р. 151—166.