

УДК 535.512+541.13

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ НА ПАССИВНОМ ЖЕЛЕЗЕ

В.А. Андреев, Н.П. Андреева¹

Предложена математическая модель химических осцилляций, возникающих при адсорбции органических анионов на пассивном железе. При изучении адсорбции методом эллипсометрии было обнаружено, что после начала процесса значения эллипсометрических углов Δ и Ψ сначала осциллируют с уменьшающимися амплитудами, а затем выходят на постоянное значение. Это интерпретировалось как осцилляции концентраций различных химических форм адсорбата в приэлектродном слое. Таким образом, в данной химической реакции возникает автоколебательный режим, который затем переходит в релаксационный. Построена система уравнений, моделирующая такой процесс, и найдены ее решения.

Проблема возникновения и срыва осцилляций в химических системах вызывает большой интерес. Данное явление обусловлено нелинейностью динамики реакций и наличием в них эффектов диссипации. Для описания подобных процессов наиболее часто используются два подхода. Один из них основан на использовании модели Лотка-Вольтерра, а другой применяется к схемам реакций, в которых присутствует по крайней мере одно аутокаталитическое звено. Как правило, возникающие при этом уравнения не являются точно решаемыми, а допускают только качественное исследование [1, 2].

В данной работе используется другой подход к анализу колебаний в химических системах. Изучаемый процесс удалось описать с помощью точно решаемой системы

¹Институт физической химии РАН, Москва.

уравнений. Точнее говоря, предложенная система по отдельности моделирует осцилляторную и релаксационную стадии реакции в зависимости от величины входящих в неё параметров. Сам момент перехода от одной стадии к другой в рамках данной модели аналитически не отслеживается, и для его описания приходится привлекать дополнительные качественные соображения.

Рассматриваются окислительно-восстановительные реакции между окисленной и восстановленной формами мекенаминовой (МЕФ) $OOCC_6H_4NHC_6H_3(CH_3)_2$ и фенилантраниловой кислот (ФАН) $HOCC_6H_4NHC_6H_5$, при которых восстановленные формы кислот ещё и адсорбируются на пассивном железе.

То, что железо является пассивным, означает, что оно покрыто оксидной пленкой и не взаимодействует с электролитом. Под адсорбцией в данном случае понимается образование на поверхности железа поверх оксидной пленки пленки ингибитора путем "прилипания" к этой поверхности анионов органических кислот. Адсорбируется только восстановленная форма кислоты [3]. Также вместо чистой МЕФ использовались ее смеси с оксинафтойной (ОНФ) кислотой.

Предлагаемая модель опирается на экспериментальные результаты, полученные в [4–8]. В этих работах производится наблюдение за динамикой роста адсорбционной пленки на поверхности железа. Наблюдение ведётся с помощью эллипсометра, который измеряет углы Δ и Ψ , характеризующие оптические свойства изучаемой поверхности. Эти свойства связываются с параметрами пленки на поверхности, которые, в свою очередь, определяются кинетикой изучаемой химической реакции. Таким образом, фактически наблюдаемыми величинами являются эллипсометрические углы Δ и Ψ , а по их величине с помощью модельных соображений делаются заключения о процессе протекания химической реакции.

Изменения углов Δ и Ψ носят осциллирующий характер, амплитуда колебаний которых со временем уменьшается. Совершив несколько колебаний, их значения выходят на релаксационный режим. Такой характер развития процесса наблюдался нами в различных ситуациях [4–8]. Мы связываем эти колебания с осцилляциями концентраций различных химических форм адсорбата в приэлектродном слое.

Методика эксперимента и результаты измерений. Адсорбцию измеряли как на ручном эллипсометре, так и на автоматическом, в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических исследований.

Один из электродов изготовлен из чистого железа с примесью по углероду меньше 0.001%, а второй из платины. После шлифовки железного электрода алмазными порош-

ками его полировали окисью алюминия, обезжировали этанолом и прополаскивали в дистиллированной воде. Железный образец, в то время, как он находится в воздухе, покрыт воздушно-окисной пленкой, состоящей преимущественно из $\gamma - Fe_2O_3$. После того, как его опустили в электролит, воздушно-окисная пленка удаляется путем выбора специального значения потенциала. Вместо нее наращивают оксидную пленку, состоящую из гидратированных и обычных окислов железа ($FeOOH, FeO, Fe_2O_3$). Процесс роста оксидной пленки в электролите постоянно контролируется путем измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ и продолжается до тех пор, пока значения этих углов не перестанут меняться со временем. Более подробно методика эксперимента описана в работах [5 – 8].

После того, как значения эллипсометрических углов стабилизировались, в электролит вводится изучаемое органическое вещество (ингибитор), что вызывает новое изменение эллипсометрических углов. Такое изменение мы связываем с адсорбцией ингибитора на железном электроде.

Впервые адсорбция анионов фенилантраниловой кислоты на железе изучалась в работе [5], аналогичные данные об адсорбции ФАН на железе были получены методом спектроскопии электрохимического импеданса в работе [9]. То, что при адсорбции ФАН не происходит растворения оксидной пленки, подтверждается также методом кулонометрии [10].

В ряде случаев изменение эллипсометрических углов в начальный момент времени, после добавления ингибитора в электрохимическую ячейку, носит осциллирующий характер. Такое явление наблюдалось, например, при изучении адсорбции смеси ОНФ с МЕФ. В этом случае начиналось колебание стрелки регистрирующего вольтметра, в течение 3–4-х минут происходило порядка 20-ти колебаний, которые постепенно затухали и процесс принимал более монотонный характер. Эти колебания стрелки вольтметра отражали тот факт, что изменения углов Δ и Ψ также носили осциллирующий характер, амплитуда колебаний которых со временем уменьшалась. Через 2–3 часа монотонный процесс изменения эллипсометрических углов опять сменялся осциллирующим, но с меньшей частотой и с большей амплитудой колебаний. Этот цикл колебаний продолжался около получаса, после чего процесс снова становился монотонным.

На рис. 1, 2 приведены результаты измерений, проводившихся на ручном эллипсометре. На ручном эллипсометре для измерения пары углов требуется около 5 минут. Поскольку частота колебаний значительно превосходит скорость измерений на ручном эллипсометре, точно зафиксировать эти колебания не удастся. Ручной эллипсометр по-

звояет измерить только средние значения углов Δ и Ψ . На Рис. 1 представлено изменение Δ для концентрации МЕФ $C = 0.1 \text{ мМ}$. Знаком \longleftrightarrow указан интервал времени, в котором происходили колебания стрелки и где график дает не точные, а средние значения угла [8]. Такие же колебания, но в более коротком интервале времени и меньшие по амплитуде, наблюдались при адсорбции ФАН из водноэтиленгликолевого боратного буфера. На рис. 2 им соответствует интервал времени от 0 до 60 минут, после чего процесс выходил на монотонный режим.

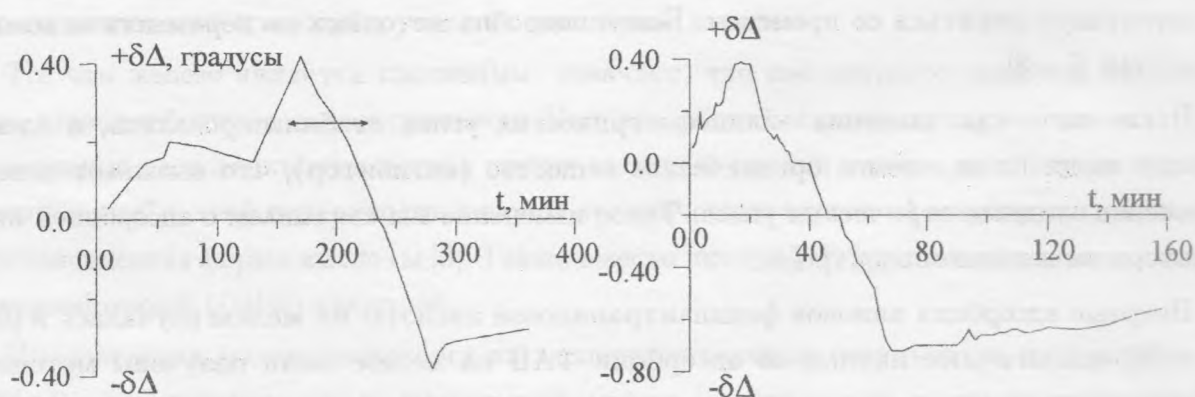


Рис. 1. Кинетика изменения эллисометрического угла Δ при адсорбции смеси МЕФ с ОНФ на пассивном железе из водного боратного буфера.

Рис. 2. Кинетика изменения эллисометрического угла Δ при адсорбции ФАН на пассивном железе из водного этиленгликолевого боратного буфера.

Автоматический эллисометр проводит 100 измерений в минуту и выводит данные на самописец, что позволяет непосредственно зафиксировать осцилляции. На рис. 3 приведены соответствующие результаты измерений при адсорбции ФАН из боратного буфера [7]. При этом время в левой части рисунка измеряется в секундах, а в правой – в минутах. Это обусловлено тем, что данные выводились на самописец с разной скоростью развертки [7]. Точка $t = 0$ соответствует моменту добавления ингибитора в электрохимическую ячейку и началу осцилляций. Время t_0 соответствует моменту прекращения колебаний и началу выхода на релаксационный режим. t_1 – начало минутного масштаба временной шкалы. Тот факт, что графики эллисометрических углов Δ и Ψ выглядят как зеркальное отражение друг друга, обусловлен тем, что химический состав пленки не меняется со временем.

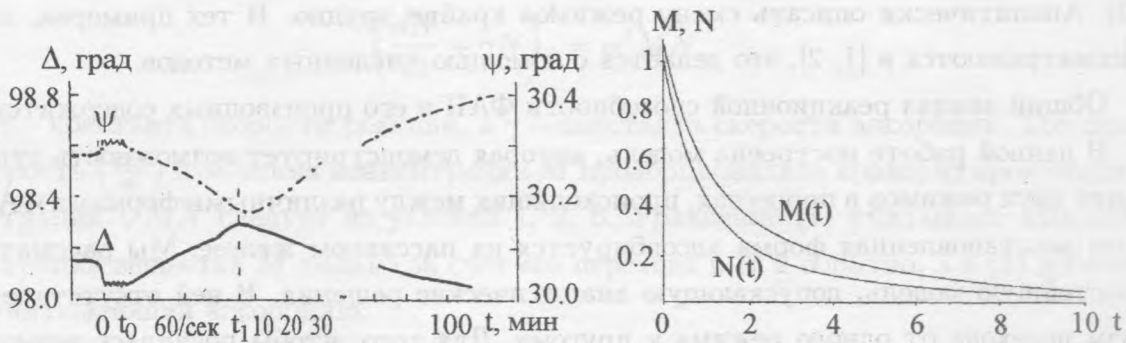


Рис. 3. Кинетика изменения эллипсометрических параметров Δ и Ψ при адсорбции ФАН на пассивном железе из водного боратного буфера.

Рис. 4. Изменения концентраций $N(t), M(t)$ в случае $\gamma^2 \geq 4\alpha^2$ и $N(0) < M(0)$.

Кинетическая модель химической реакции. Мы связываем осцилляции эллипсометрических углов Δ и Ψ с осцилляциями концентраций окисленной и восстановленной форм ФАН. Как известно, осцилляции их концентраций приводят к осцилляциям показателя преломления n в приэлектродном слое [11]. При этом также периодическим образом будут меняться и эллипсометрические углы Δ и Ψ [12].

Процессы, происходящие в среде, где идёт химическая реакция, можно описывать с помощью системы кинетических уравнений, задающих эволюцию концентраций реагентов. На начальном этапе, при малых t , их решения сильно зависят от начальных данных, которые могут задаваться случайными распределениями, имеющими хаотический характер, но с ростом t это влияние перестаёт сказываться и решение выходит на регулярный режим, не зависящий от начальных данных.

Мы будем различать два основных типа регулярных режимов: осцилляторный и релаксационный. Анализ химических процессов, допускающих смену режимов был проведён в книге [1]. В ней показано, что в фазовом пространстве решений кинетических уравнений могут существовать предельные циклы. Решения, находящиеся в окрестности предельных циклов, имеют осцилляторный характер. Если такое решение неустойчиво, то может произойти его переход в область монотонного поведения. В [1] указывается, что одной из причин, вызывающих такую смену режимов, может явиться наличие в среде диффузионных потоков. В этом случае решение системы кинетических уравнений сначала совершает некоторое число осцилляций, а затем выходит на монотонный режим. Примером таких процессов могут служить реакции Белоусова–Жаботинского

[13]. Аналитически описать смену режимов крайне трудно. В тех примерах, которые рассматриваются в [1, 2], это делается с помощью численных методов.

Общий анализ реакционной способности ФАН и его производных содержится в [14].

В данной работе построена модель, которая демонстрирует возможность существования двух режимов в процессах, происходящих между различными формами ФАН. При этом восстановленная форма адсорбируется на пассивном железе. Мы рассматриваем простейшую модель, допускающую аналитические решения. В ней отсутствует механизм перехода от одного режима к другому. Для того, чтобы появилась возможность смены режимов, в кинетические уравнения необходимо добавить нелинейные члены, но в этом случае мы уже не сможем найти аналитические решения этих уравнений.

Введем следующие обозначения: $N(t)$ – концентрация восстановленной формы ароматической аминокислоты, $M(t)$ – концентрация окисленной формы. Мы моделируем процесс, в котором одновременно протекают реакция $M(t) \longleftrightarrow N(t)$ и адсорбция $N(t) \rightarrow A(t)$, где $A(t)$ – концентрация адсорбента.

Из анализа проведенных экспериментов следует, что в этих процессах выполняются следующие условия: 1) скорости изменения концентраций пропорциональны самим концентрациям, при этом константы скоростей прямой и обратной реакций совпадают; 2) при нулевой концентрации какой-либо компоненты скорость ее изменения также равна нулю: $\frac{dM}{dt} |_{M=0} = 0$, $\frac{dN}{dt} |_{N=0} = 0$; 3) при отсутствии адсорбции сумма значений концентраций должна сохраняться: $\frac{d}{dt}(M + N) = 0$, т.е. $M(t) + N(t) = \text{const}$. Если же компонента N адсорбируется, то скорость изменения суммы концентраций пропорциональна N , причем величина $(M+N)$ должна убывать, т.е. $\frac{d}{dt}(M+N) = -\gamma N$, $\gamma > 0$. Здесь γ – константа скорости адсорбции; 4) величины $N(t)$ и $M(t)$ неотрицательны при любых t . $M(t) \geq 0$, $N(t) \geq 0$; 5) в зависимости от отношения величин константы скоростей α перехода $M \rightarrow N$ и перехода $N \rightarrow M$ и константы скорости адсорбции γ , система уравнений должна давать либо осциллирующий, либо релаксирующий режим; 6) константы скоростей α , γ не зависят от времени.

Осциллирующие решения линейных систем с постоянными коэффициентами принимают как положительные, так и отрицательные значения и, значит, не удовлетворяют условию 4. По этой причине мы должны использовать нелинейную систему уравнений. Одной из возможных систем, удовлетворяющих всем требованиям 1 – 6 является система

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 = \alpha^2 MN, \quad (1)$$

$$\left(\frac{dN}{dt} + \gamma N\right)^2 = \alpha^2 MN. \quad (2)$$

Здесь α – константа скорости реакций, а γ – константа скорости адсорбции. Тот факт, что скорость $\left(\frac{dM}{dt}\right)$ изменения концентрации M пропорциональна корню из произведений концентраций \sqrt{MN} следует из условий 1, 2, 6. Уравнение (1) учитывает изменение концентрации вещества M только за счет его перехода в N и обратно, а в (2) добавлен член, учитывающий адсорбцию.

В зависимости от относительных величин констант α, γ процесс может идти двумя разными способами. Способ 1:

$$\gamma^2 \geq 4\alpha^2. \quad (3)$$

В этом случае общее решение системы (1),(2) имеет вид:

$$M(t) = C e^{-\frac{1}{2}\gamma t} ch^2\left(\frac{1}{4}\omega t + \varphi_0 + \varphi_1\right), \quad (4)$$

$$N(t) = C e^{-\frac{1}{2}\gamma t} ch^2\left(\frac{1}{4}\omega t + \varphi_0\right), \quad (5)$$

где

$$\omega = \sqrt{\gamma^2 - 4\alpha^2}, \quad ch\varphi_1 = \frac{\gamma}{2\alpha}, \quad sh\varphi_1 = \frac{\omega}{2\alpha}.$$

Постоянные C, φ_0 определяются из начальных условий $N(0), M(0)$.

$$M(0) = C ch^2(\varphi_0 + \varphi_1), \quad N(0) = C ch^2(\varphi_0). \quad (6)$$

Из формул (4), (5) видно, что концентрации $M(t), N(t)$ монотонно убывают со временем. В зависимости от выбора начальной фазы φ_0 возможны следующие ситуации:

а) $\varphi_0 > -\frac{\varphi_1}{2}$.

В этом случае $M(0) > N(0)$ и при любом t $M(t) > N(t)$.

б) $\varphi_0 = -\frac{\varphi_1}{2}$.

В этом случае в начальный момент времени $M(0) = N(0)$, но в дальнейшем при ненулевых t $M(t) > N(t)$.

в) $\varphi_0 < -\frac{\varphi_1}{2}$.

В этом случае при $t = 0$ $M(0) < N(0)$, это же соотношение между концентрациями сохраняется и в начале релаксационного процесса

$$M(t) < N(t) \text{ при } 0 \leq t < t_1 = -\frac{1}{\omega}(\varphi_0 + \frac{\varphi_1}{2}).$$

В момент времени $t = t_1$ значения концентраций сравниваются $M(t_1) = N(t_1)$. В дальнейшем при $t > t_1$ выполняется соотношение $M(t) > N(t)$.

На рис. 4 приведены графики концентраций $M(t) > N(t)$ для случая а) при значениях $\varphi_0 = 0$, $\varphi_1 = \frac{\pi}{12}$.

Способ 2:

$$\gamma^2 < 4\alpha^2. \quad (7)$$

В этом случае общее решение системы (1), (2) имеет вид:

$$N(t) = C e^{-\frac{\gamma t}{2}} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{4} + \varphi_0\right), \quad M(t) = C e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos^2\left(\frac{\Omega t}{4} + \varphi_0 - \varphi_1\right), \quad (8)$$

где $\Omega = \sqrt{4\alpha^2 - \gamma^2}$, $\sin \varphi_1 = \frac{\gamma}{2\alpha}$; $\cos \varphi_1 = \frac{\Omega}{2\alpha}$.

Постоянные C, φ_0 определяются из начальных условий

$$N(0) = C \sin^2(\varphi_0), \quad M(0) = C \cos^2(\varphi_0 - \varphi_1).$$

В зависимости от величины начальной фазы φ_0 начальные концентрации $N(0), M(0)$ могут находиться в произвольных взаимных отношениях.

В случае, когда $N(0) = 0, \varphi_0 = 0$

$$C = \frac{M(0)}{\cos^2 \varphi_1}, \quad (9)$$

$$N(t) = \frac{M(0)}{\cos^2 \varphi_1} e^{-\frac{\gamma t}{2}} \sin^2 \frac{\Omega t}{4}, \quad M(t) = \frac{M(0)}{\cos^2 \varphi_1} e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos^2\left(\frac{\Omega t}{4} - \varphi_1\right). \quad (10)$$

На рис. 5 приведено изменение концентрации во времени в случае 2, если $N(0) = 0, \varphi_0 = 0, \varphi_1 = \frac{\pi}{6}$. Такое решение описывает осцилляции с экспоненциально убывающей амплитудой.

Наблюдаемые нами осцилляции эллипсометрических параметров обусловлены осцилляциями концентраций различных химических форм адсорбата в приэлектродном слое, например, окисленной и восстановленной формы ФАН или МЕФ. Вид начальной осцилляции определяют концентрация и время. Если система обладает несколькими квазистационарными состояниями, то в зависимости от начальных условий осуществляется тот или иной процесс.

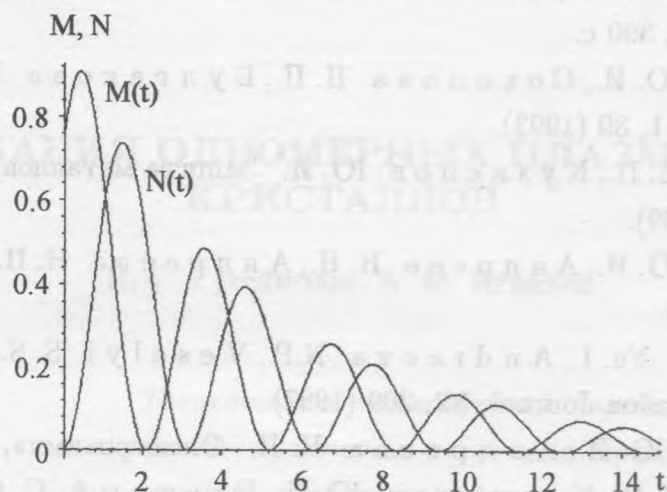


Рис. 5. Изменения концентраций $N(t)$, $M(t)$ в случае $\gamma^2 < 4\alpha^2$ и $N(0) = 0$.

В [1] высказано утверждение, что процесс возникновения и срыва осцилляций в химических системах связан с наличием в них эффектов диссипации. Мы считаем, что в нашем случае возможность возникновения диффузионных потоков обусловлена наличием пространственной неоднородности среды. Это связано с тем, что адсорбция происходит только на поверхности железного электрода, а реакция, вызывающая переходы между различными формами ФАН друг в друга, может идти во всём объёме раствора.

В целом, природа осцилляций эллипсометрических углов, замеченных нами при изучении адсорбции, требует дальнейшего изучения.

Авторы благодарны Ю.И. Кузнецову, под руководством которого были проведены эксперименты, результаты которых легли в основу данной работы, Ю.А. Попову за ценные советы и обсуждения, способствовавшие улучшению модели и К.В. Индукаеву за помощь при построении графиков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., Мир, 1973, 280 с.
- [2] Хакен Г. Синергетика. М., Мир, 1980, 404 с.

- [3] Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Книга 1. М., Химия, 1990, 390 с.
- [4] Кузнецов Ю. И., Соколова Н. П., Булгакова Р. А. и др. Защита металлов, **29**, N 1, 80 (1993).
- [5] Андреева Н. П., Кузнецов Ю. И. Защита металлов, **23**, N 4, 601 (1987); **25**, N 2, 214 (1989).
- [6] Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Андреева Н. П. Защита металлов, **34**, N 1, 5 (1998).
- [7] Kuznetsov Yu. I., Andreeva N. P., Veselyi S. S., and Oleinik S. V. British Corrosion Journal, **32**, 209 (1997).
- [8] Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П. Электрохимия, **37**, N 5, 539 (2001).
- [9] Олейник С. В., Кузнецов Ю. И., Веселый С. С., Комахидзе М. Г. Электрохимия, **28**, N 6, 856 (1992).
- [10] Кузнецов Ю. И., Розенфельд И. Л., Кербелева И. Я., и др. Защита металлов, **14**, N 3, 253 (1978).
- [11] Кругман И. Ю. Электрохимия, **32**, N 3, 324 (1996).
- [12] Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М., Мир, 1981, 584 с.
- [13] Жаботинский А. М. Колебательные процессы в биологических и химических системах. М., Наука, 1967, 254 с.
- [14] Kuznetsov Yu. I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. New York, Plenum Press, 1996, p. 283.

Поступила в редакцию 3 апреля 2001 г.