

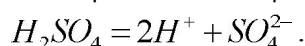
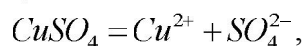
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЯЕМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Скакунова Т.П., доцент; Скакунова И.А., аспирантка; Герасименко Ю.Я., профессор.

(Донской государственной технической университет, г. Ростов на Дону; Всероссийский НИИ электровозостроения, г. Новочеркасск, Россия)

При электрохимическом процессе меднения широкое применение получил электролит следующего состава: сульфат меди – 0,8 М $CuSO_4$, серная кислота -1М – H_2SO_4 .

С большой точностью можно считать, что в растворе электролита протекают следующие реакции диссоциации:



Как видно, носителем ионов меди является $CuSO_4$.

В частности



где e – заряд электрона.

Из (1) и (2) следует, что электродные реакции являются взаимно обратными, поэтому краевые условия для расчета концентрационного поля электролита следует ожидать симметричными. Основным допущением при расчете поля концентрации электролита является гипотеза о том, что лимитирующей стадией электродных процессов служит диффузия ионов Cu^{2+} в электролите. Будем в дальнейшем концентрацию Cu^{2+} обозначать символом $C(\xi; t)$ без индексов, где ξ – координата, нормальная к электроду.

В результате использования объединенного закона Фарадея и первого закона Фика [1] из (1) и (2) можно записать

$$D \frac{\partial C(\xi; t)}{\partial \xi} = - \frac{\nu}{nF} i(\xi; t), \quad (3)$$

где $D = 0,75 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент диффузии ионов Cu^{2+} ; $\nu=1$ – стехиометрический коэффициент ионов Cu^{2+} в реакциях (1), (2); $n=2$ – валентность электродной реакции; F – число Фарадея; $i(\xi; t)$ – плотность электрического тока на поверхности электрода; ξ – координата электрода.

Из уравнения (3) легко получить

$$\frac{\partial C(\xi; t)}{\partial \xi} = - \frac{\nu}{DnF} i(\xi; t) \quad (4)$$

При указанных значениях физико-химических коэффициентов можно получить

$$\frac{\partial C(\xi; t)}{\partial \xi} = - Ni(\xi; t), \quad (5)$$

где $N = 6,908 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$.

Второе граничное условие для начально-краевой задачи концентрационного поля электролита обусловлено скачком электрического потенциала Cu^{2+}/Cu на границе раздела фаз с различным типом проводимости [2]

$$Cu^{2+} / Cu = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{Cu^{2+}}}{\bar{a}_{Cu}},$$

где - $E_0 = 0,337B$ - стандартный электродный потенциал; $\bar{a}_{Cu} = 1$ - активность меди; $\bar{a}_{Cu^{2+}}$ - активность ионов меди на поверхности электрода; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Выполняя при $T = 298K$ линейную аппроксимацию зависимости $\ln \bar{a}_{Cu^{2+}} + (C(\xi;t))$ в окрестности точки $C = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ получаем

$$Cu^{2+} / Cu = g_0 + g_1 C(\xi;t) \quad (6)$$

где - $g_0 = 0,494B$; $g_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} B / (\text{кмоль/м}^3)$.

Полученные граничные условия (5), (6) позволяют ставить и решать начально-краевые задачи для концентрационного поля электролита при электрохимическом процессе меднения.

Перечень ссылок

- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., Химия. 1967.
- Антропов Л.И.. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1980.

УДК 621.357.7

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ-КОЛЛОИДАХ ПОТЕНЦИОГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Скрыпкина Е.В., студент; Селиванов В.Н., зав. кафедрой, д.т.н.

(Донской государственный технический университет, г. Ростов, Россия)

Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов позволяет, при прочих равных условиях, существенно повысить предельно допустимые скорости электроосаждения и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду [1]. Однако механизм процесса электроосаждения в таких электролитах изучен недостаточно. В тоже время знание его природы необходимо для оптимизации условий электролиза и их автоматического регулирования.

Потенциогальваностатический метод [2] позволяет получать и накапливать при заданном потенциале в диффузионном слое электрода электрохимически активные компоненты, а затем хронопотенциометрически исследовать их электрохимическое поведение. При отличающихся потенциалах восстановления электрохимически активных частиц предварительная поляризация электрода позволяет изменять концентрации компонентов в диффузионном слое и обнаружить эти изменения.

Если на электроде протекает только одна реакция, и ее скорость определяется диффузией, то при включении тока концентрация электрохимически активного компонента зависит от времени протекания тока и расстояния до электрода и описывается уравнением Санда. Если перед измерением электрод предварительно катодно поляризовать, то при катодной плотности тока (j) меньшей предельной плотности тока диффузии (j_d) на поверхности металла и достижении стационарных условий поверхностная концентрация C_s будет функцией плотности тока предварительной поляризации

$$C_s = C_o \left(1 - j/j_d \right) \quad (1)$$

Из уравнений Санда и (1) получим: