

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. В. АКИМОВ и Г. Б. КЛАРК

МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ ЧАСТИЧНО ЗАПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОЙ И КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Известно, что присоединение к сплаву со сложной структурой или к конструкции из разных металлов — сильного анода или катода — или наложение поляризующего тока определенной силы и направления меняет соотношение сил токов в отдельных участках системы, а следовательно, и коррозию разных электродов сложной системы.

Целью настоящего исследования является нахождение закономерности распределения силы тока в сложной многоэлектродной гальвани-

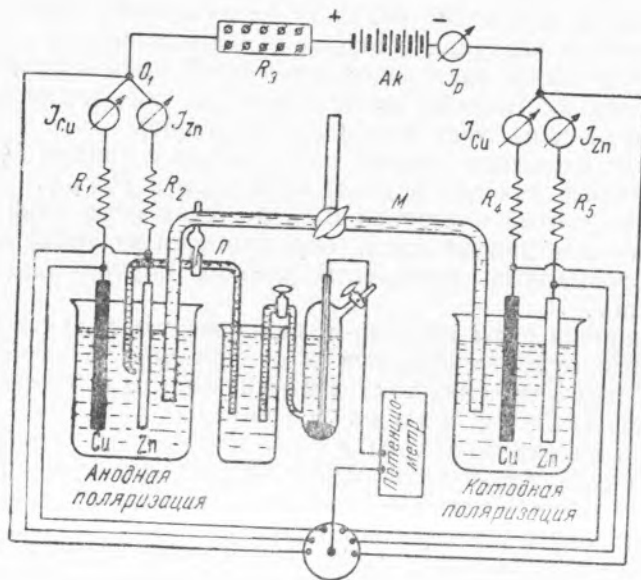


Рис. 1

ческой системе, где и омическое сопротивление и поляризация играют одинаково важную роль.

Чтобы экспериментально показать, как распределяется поляризующий ток в анодной и катодной ветвях бинарной системы, нами проводились опыты по одновременно катодной и анодной поляризации двух пар электродов по схеме, приведенной на рис. 1.

Две пары Cu — Zn ($F_A = F_K = 100 \text{ см}^2$) помещены в два сосуда с раствором 1 N NaCl, соединенные перекидным стеклянным мостиком М.

С помощью R_3 устанавливается определенная сила поляризующего тока I_p , при которой отмечается изменение силы тока в цепи всех четырех электродов. Одновременно с изменением сил токов измеряли потенциал каждого из электродов* и общий потенциал каждой пары в точках O_1 и O_2 .

Измерения проводились при сопротивлении в цепи электродов $R_1=R_2=R_4=R_5=500\Omega$ при увеличении, а затем при уменьшении силы поляризующего тока. Результаты измерения сведены в табл. 1.

Таблица 1
Экспериментальные результаты поляризации пары Cu—Zn в 1 N NaCl (площадь анодов = площади катодов = 100 см², $R_1=R_2=R_4=R_5=500\Omega$ *)

I_p , мА	Анодная поляризация					Катодная поляризация				
	I_{Cu} , мА	$E_{Cu^{**}}$, мВ	I_{Zn} , мА	E_{Zn} , мВ	$E_{общ}$, мВ	I_{Cu} , мА	E_{Cu} , мВ	I_{Zn} , мА	E_{Zn} , мВ	$E_{общ}$, мВ
0	+0,8	-47	-0,8	-807	-447	+0,8	-47	-0,8	-807	-457
1	+0,34	+13	-1,3	-807	-157	+1,15	-237	-0,14	-807	-807
3	-0,67	+43	-2,3	-807	+363	+1,9	-437	+1,15	-875	-1455
5	-1,7	+53	-3,4	-825	+883	+2,8	-727	+2,3	-955	-2147
7	-2,7	+53	-4,4	-835	+1382	+3,7	-865	+3,3	-1015	-2727

* Внутреннее сопротивление нами не учитывалось, оно не превышало нескольких десятых ома.

** Значения потенциалов даны по водородной шкале.

Графическое изображение результатов измерений дано на рис. 2. P_{Cu} и P_{Zn} — кривые катодной и анодной поляризации Cu и Zn. Сопротивление в цепи обоих электродов равно 500Ω; прямая линия P_R представляет омическое падение напряжения при сопротивлении в 500Ω в зависимости от силы тока (в том же масштабе).

Графическое сложение кривых поляризации с прямой P_R (1,2) дает суммарные кривые для анода и катода P_{Cu+R} и P_{Zn+R} .

Общий измеряемый потенциал $E_{общ}$ и общая сила тока $I_{общ}$, устанавливающаяся для данной пары, определяются по точке пересечения этих двух суммарных кривых. В данном случае $I_{общ}=0,8$ мА и $E_{общ}=-447$ мВ.

При увеличении силы катодно-поляризующего тока общий измеряемый потенциал будет смещаться в отрицательную сторону (вверх на чертеже), при этом сила тока в цепи катода будет увеличиваться, а в цепи анода уменьшаться.

Величина и направление тока в цепи каждого из электродов при наложении поляризующего тока могут быть графически найдены следующим образом: перемещаем циркуль с раствором, равным данной величине I_p , вверх (при катодной поляризации) параллельно оси абсцисс до тех пор, пока концы этого отрезка не совпадут с кривыми P_{Cu+R} и P_{Zn+R} . Точки пересечения концов отрезка, равного величине I_p , с суммарными поляризационными кривыми и определяют величину и направление тока в каждой ветви. Сила поляризующего тока I_p всегда равна сумме сил токов в цепи анода и катода. Значение общего потенциала при этом точно совпадает со значением, измеряемым в точке O_2 (рис. 1).

Разберем конкретный пример: при катодной поляризации пересечение отрезка $I_p=5$ мА (рис. 2) с кривыми P_{Cu+R} и P_{Zn+R} происходит

* Чтобы не загромождать чертеж, на фигуре нанесен только один перекидной мостик П.

при $I_{Cu} = +2,8 \text{ mA}$, $I_{Zn} = +2,3 \text{ mA}$ (таким образом, и Cu и Zn — катоды), при этом величина общего измеряемого потенциала равна -2147 mV . Измеряемые значения потенциалов работающих электродов отвечают значениям потенциалов на поляризационных кривых при данной силе тока: $E_{Cu} = -727 \text{ mV}$ (для $I_{Cu} = +2,8 \text{ mA}$) и $E_{Zn} = -955 \text{ mV}$ (для $I_{Zn} = +2,3 \text{ mA}$).

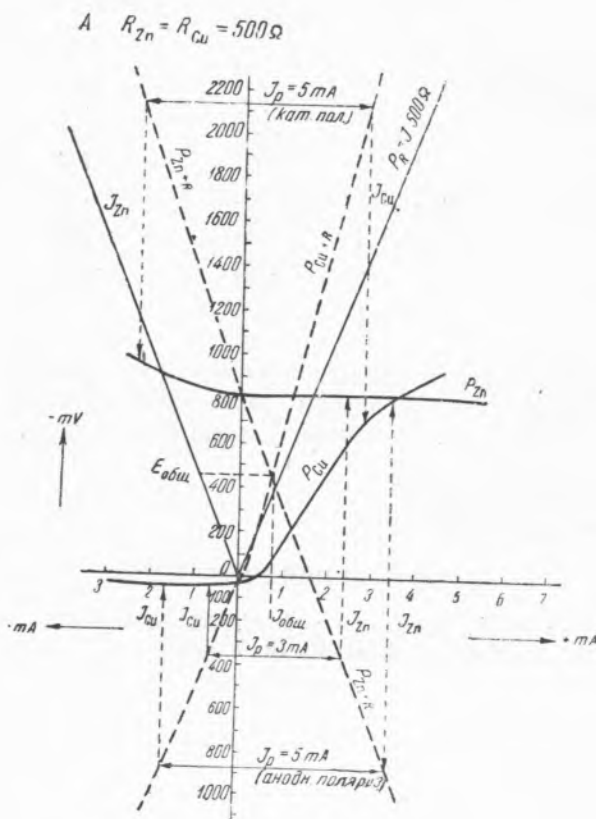


Рис. 2

При анодной поляризации общий измеряемый потенциал пары будет смещаться в положительную сторону (вниз на чертеже), при этом сила тока в цепи катода будет уменьшаться, а в цепи анода увеличиваться. Сила тока в цепи катода и анода находится так же, как уже было указано выше. На рис. 2 показано распределение токов при анодном $I_p = 5$ и 3 mA . Таким образом, зная величину поляризующего тока I_p или величину общего потенциала, графически всегда можно найти силу тока в цепи каждого из электродов.

Из приведенных построений можно точно указать, при какой силе поляризующего тока электроды изменят свой знак. Для этого необходимо измерить расстояние между суммарными поляризационными кривыми в том месте, где одна из них пересекает ось ординат. Например, кривая P_{Zn+R} пересекает ось ординат при катодно-поляризующем токе $I_p = 1,3 \text{ mA}$ (Zn, таким образом, становится катодом). Кривая P_{Cu+R} пересекает ось ординат при анодно-поляризующем токе $I_p = 1,7 \text{ mA}$ (Cu становится анодом).

В табл. 2 мы приводим сравнение результатов эксперимента с расчетными данными для случая, когда $R_{Cu} = R_{Zn} = 500 \Omega$. Как видно, совпадение расчетных значений, полученных при графическом сложении

Таблица 2

Сравнение результатов эксперимента с расчетными данными для пары Cu—Zn в 1N NaCl

Знак поляризации	I_p , мА	$P_{Cu} + R_{Cu}$, ($R_{Zn} + R_{Zn}$), мV, измеренная	$P_{Zn} + R_{Zn}$, мV, расчетная	$P_{Cu} + R_{Cu}$, мV, расчетная
Катодная поляризация . . .	7	— 2727	— 2675	— 2735
	5	— 2147	— 2125	— 2127
	3	— 1455	— 1445	— 1417
	1	— 807	— 747	— 797
Анодная поляризация . . .	1	— 157	— 157	— 157
	3	+ 363	+ 353	+ 363
	5	+ 883	+ 885	+ 893
	7	+ 1382	+ 1365	+ 1393

нии кривых поляризации и кривых омического падения напряжения (P_{Cu+R} и P_{Zn+R}), с измеряемым значением общего потенциала в точках O_1 и O_2 на рис. 1) вполне удовлетворительно.

Лаборатория коррозии сплавов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
29 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 5 (1947). ² И. А. Левин, Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 7 (1947).