

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА

Уже из анализа поляризационной диаграммы для коррозионного процесса (1) следует, что поляризация и омическое сопротивление в известной мере эквивалентны. При выводе нового уравнения для силы тока гальванической системы, учитывающего и явления поляризации (1), в знаменателе выражения поляризации и омическое сопротивление складываются:

$$J = \frac{\epsilon_K^0 - \epsilon_A^0}{\omega + P_K + P_A}, \quad (1)$$

где ω — омическое сопротивление, P_A — анодная поляризация, P_K — катодная поляризация.

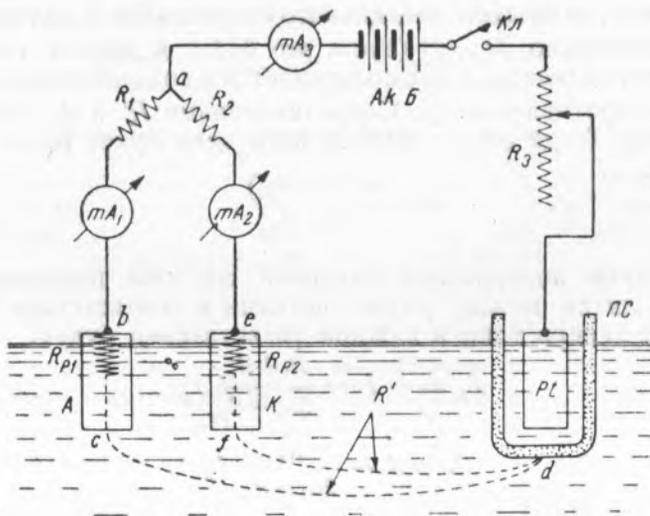


Рис. 1. Схема поляризации бинарной системы. А — анод; К — катод; Pl — платиновый электрод для поляризации системы А — К от внешнего источника тока; mA₁, mA₂, mA₃ — миллиамперметры; АкБ — аккумуляторная батарея; R₁, R₂, R₃ — внешнее омическое сопротивление; R' — внутреннее омическое сопротивление; R_{p1} и R_{p2} — электрические сопротивления, зависящие от поляризации; Кл — ключ, ПС — пористый сосуд

В электрохимии поляризованный электрод иногда рассматривается как комбинация некоторого сопротивления и емкости (2), Томашов (3,4)

сближает роль поляризации и омического сопротивления, рассматривая разнообразные сопротивления для прохождения всех процессов в гальванической системе.

Однако до настоящего времени не было прямых опытов, показывающих высокое электрическое сопротивление поляризованного электрода. Положим, что мы имеем двухэлектродную систему, которую мы начинаем поляризовать от постороннего источника тока (рис. 1) сначала анодно, затем катодно. Тогда при равных внешних сопротивлениях ($R_1=R_2$) и при отсутствии электрических сопротивлений, связанных с поляризацией ($R_{p_1}=R_{p_2}=0$) ветви $abcd$ и $aefd$ представляют равные сопротивления для прохождения тока, и поляризующий ток от внешнего источника должен равномерно распределиться на оба электрода. Следовательно, если сила поляризующего тока равна J_p , а начальная сила тока до поляризации в паре $A-K$ была J_1 , то при отсутствии сопротивления на поляризованном электроде показания приборов mA_1 и mA_2 были бы соответственно $J_1+J_p/2$ и $-J_1+J_p/2$. Если поляризованный электрод представляет некоторое специальное сопротивление прохождению электрического тока, то распределение поляризующего тока уже не будет равномерным по отношению к обоим электродам. Неполяризованный электрод будет брать на себя большую часть тока.

Очевидно, общее сопротивление всей цепи будет

$$\Sigma R = R' + \frac{(R_1+R_{p_1})(R_2+R_{p_2})}{R_2+R_{p_2}+R_1+R_{p_1}} + R_3. \quad (2)$$

Рассмотрим простой случай, когда омические сопротивления в обеих ветвях цепи равны $R_1=R_2$; пусть один из электродов не поляризуется и, следовательно, не создает специального сопротивления для прохождения тока; следовательно, $R_{p_1}=0$ (пусть это будет в данном случае анод). Другой электрод (катод) пусть поляризуется и создает некоторое дополнительное сопротивление R_{p_2} . Сопротивлениями R' и R_3 для простоты пренебрежем. Тогда сопротивление всей цепи будет равно:

$$R = \frac{R_1(R_1+R_{p_2})}{2R_1+R_{p_2}}. \quad (3)$$

При анодной поляризации бинарной системы поляризующий ток J_p распределится между двумя ветвями в соответствии с законом Кирхгофа и теперь токи в каждом разветвлении будут:

$$J_A = -J_1 - \frac{R_1+R_{p_2}}{2R_1+R_{p_2}} J_p, \quad (4)$$

$$J_K = J_1 - \frac{R_1}{2R_1+R_{p_2}} J_p. \quad (5)$$

При катодной поляризации знак у второго члена каждого выражения будет обратный. Понятно, что чем больше отношение R_{p_2}/R_1 , тем в большей степени будет блокирована ветвь катода и тем большая часть поляризующего тока пойдет через анодную ветвь. Экспериментальные данные подтверждают это положение.

На рис. 2 изображены результаты опыта с поляризацией пары $Cu-Zn$ в растворе $1 N NaCl$. Как видно из диаграммы, при малом внешнем сопротивлении (1Ω) без поляризации от постороннего источника сила тока пары была равна $5 mA$ (нулевая ордината). Анодная поляризация почти линейно изменяет силу тока в ветви анода (Zn). При этом почти весь ток идет через анодную ветвь. Сила тока в

катодной ветви почти не изменяется. Хорошо известно, что в данных условиях цинк принадлежит к весьма слабо поляризуемым анодам. тогда как медь — к сильно поляризуемым катодом. Катодная поляризация от постороннего источника (левая часть диаграммы) дает ту же самую картину. Начальный ток в анодной ветви линейно уменьшается с поляризацией, причем практически весь ток идет через анодную ветвь. Увеличение омического сопротивления до 50Ω в каждой ветви существенно изменяет картину.

Включение значительного омического сопротивления уменьшает поляризацию электрода и роль R_p снижается. В то же время в анодной ветви сопротивление тоже стало больше за счет включения одинако-

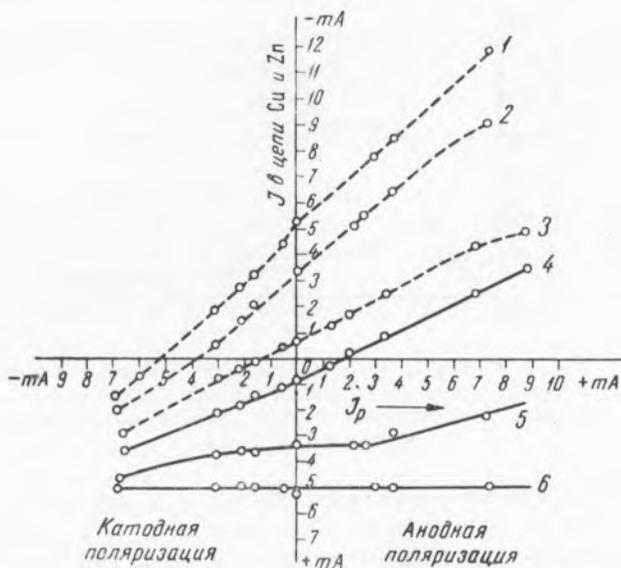


Рис. 2. Изменение силы тока в ветвях Zn и Cu для пары Zn — Cu в растворе 1 N NaCl при катодной и анодной поляризации системы от постороннего источника тока (по схеме, изображенной на рис. 1). 1 — J_{Zn} при $R=1\Omega$, 2 — J_{Zn} при $R=50\Omega$, 3 — J_{Zn} при $R=500\Omega$, 4 — J_{Cu} при $R=500\Omega$, 5 — J_{Cu} при $R=50\Omega$, 6 — J_{Cu} при $R=1\Omega$

вого с катодным сопротивлением $R_1=50\Omega$. Таким образом, условия для прохождения тока через две ветви выравниваются. Теперь уже часть тока идет и через катодную ветвь. В соответствии с этим и крутизна прямой для анодной ветви уменьшается. При повышении сопротивления до 500Ω это становится еще более заметным. Мы видим теперь, что наклон обеих прямых для катодной и для анодной ветви стал близким. Подобного же рода картина получается и для многих других изученных нами гальванических пар в нейтральных или кислых растворах.

Какова же физическая картина возникновения электрического сопротивления на поляризованном электроде? Поляризация означает, что имеется затруднение для реакции перехода электрических зарядов от электрода к ионам раствора или обратно. Например, при катодной поляризации притекающие к электроду электроны не успевают ассимилироваться раствором. Вследствие этого происходит накопление электронов в двойном слое и изменение потенциала в отрицательную сторону. Какова бы ни была причина задержки электронов в любом участке электрической цепи, эта задержка может рассмат-

риваться как электрическое сопротивление. Таким образом становится понятным, что поляризация, связанная с затруднением движения электрических зарядов на границе электрод|электролит, эквивалентна в то же время и некоторому дополнительному электрическому сопротивлению. Признание равноправности в этом смысле поляризации и омического сопротивления чрезвычайно важно для решения ряда задач в области гальванических систем. В частности, это положение является ключом к решению проблемы наиболее сложных многоэлектродных систем, когда эффект и поляризации и омического сопротивления является соизмеримым.

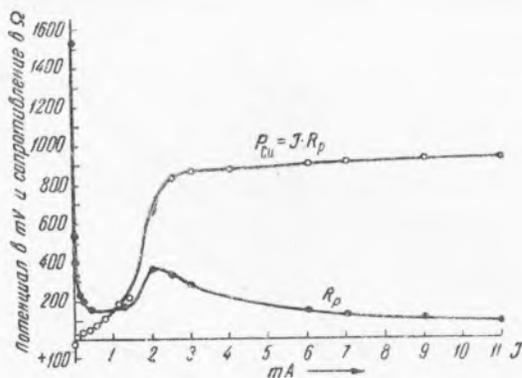


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая и соответствующая вычисленная кривая поляризационного сопротивления R_p для медного катода в растворе 1 N NaCl

Электрическое сопротивление, связанное с поляризацией электрода, очевидно, не будет постоянным. Величина его, так же как и сама поляризация, будет зависеть от плотности тока. Вообще поляризационное сопротивление будет равно

$$R_p = E/J. \quad (6)$$

На рис. 3 приведена катодная поляризационная кривая для меди в растворе 1 N NaCl. На той же диаграмме изображена и расчетная кривая R_p , отвечающая различным плотностям тока.

Это выражение для поляризационного сопротивления не следует смешивать с другим выражением $R' = \partial E / \partial J$, применяемым при нагрузке электрода переменным током, или когда сдвиг потенциала мал и зависимость потенциала и тока можно считать линейной.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при обсуждении этой работы.

Лаборатория коррозии сплавов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
3 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, Тр. II конференции по коррозии металлов АН СССР, 1940, стр. 25; Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945, стр. 73—77, 84—86; Основы учения о коррозии и защите металлов, 1946, стр. 161—165, 175—176. ² Gatty and Spooner, *Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals*, Oxford, 1938. ³ Н. Д. Томашов, ЖОХ, 12, 585 (1942), ⁴ Н. Д. Томашов, ДАН, 52, № 9 (1946).