

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ЛЕВИН, член-корреспондент АН СССР Г. В. АКИМОВ
и Г. Б. КЛАРК

МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ ЧАСТИЧНО ЗАПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

СИСТЕМА ЭЛЕКТРОДОВ, СОЕДИНЕННЫХ „ЗВЕЗДОЙ“

Для более полного и правильного решения коррозионных вопросов часто приходится обращаться к разбору поведения многоэлектродных систем. Такая трактовка коррозионных вопросов была впервые применена Г. В. Акимовым (1-3). В результате ряда работ Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова была разработана теория многоэлектродных электрохимических систем (4-8).

Благодаря этим работам в настоящее время мы можем решать вопросы, относящиеся к многоэлектродным, практически полностью заполяризованным системам (т. е. системам, в которых можно пренебречь омическим сопротивлением), или случаи, где необходимо считаться только с омическим сопротивлением (т. е. системы, в которых можно пренебречь поляризацией). Случаи более общие, требующие учета и поляризации и омического сопротивления, до сего времени не были решены.

В данной работе приводится решение задачи для системы электродов, соединенных „звездой“*.

В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из 4 электродов. Пусть начальные потенциалы электродов будут:

$$\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0 > \epsilon_3^0 > \epsilon_4^0.$$

На рис. 1 показана такая система. Электрод I, как наиболее положительный, будет катодом, а электрод IV, наиболее отрицательный, — анодом. Необходимо решить вопрос о том, какими электродами будут II и III, какие на них установятся потенциалы и с какой нагрузкой они будут работать. Эта задача решается при условии, что мы знаем поляризационные кривые всех электродов, их площади, а также омические сопротивления (R_1, R_2, R_3, R_4) между электродами и общей точкой O, соединяющей все электроды, и признаем некоторую эквивалентность поляризации и омического сопротивления, допускающую их сложение (9).

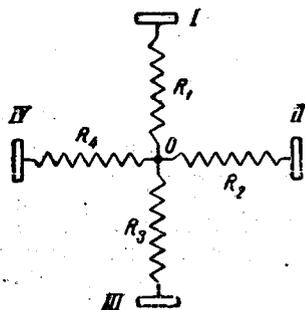


Рис. 1. Схема соединения четырех электродов „звездой“

* Работа по системе электродов, соединенных последовательно, заканчивается и в ближайшее время будет опубликована.

Решение задачи с системами, полностью поляризованными, основывалось на том факте, что все электроды в результате поляризации обладают одним и тем же потенциалом. В данном случае это не имеет места. При решении нашей задачи используется следующая зависимость потенциала точки $O(\epsilon_0)$ от потенциалов электродов, сопротивлений и сил тока:

$$\epsilon_0 = \epsilon_1 + R_1 I_1 = \epsilon_2 + R_2 I_2 = \epsilon_3 + R_3 I_3 = \epsilon_4 + R_4 I_4$$

(где I_1, I_2 и т. д. — сила тока для соответствующего электрода с учетом направления тока).

Таким образом, нас интересует взаимосвязь между силой тока и потенциалом точки O , а не потенциалами электродов, как в случае с полностью поляризованными системами.

Чтобы найти эту взаимосвязь, поступаем следующим образом. Зная поляризационные кривые электродов и их площади, мы можем построить кривые, связывающие потенциалы электродов с силами тока на них. Пусть на рис. 2 кривая P_{k1} является такой катодной кривой для электрода I; прямая линия P_{R1} представляет падение напряжения по сопротивлению R_1 в зависимости от силы тока, в нем протекающего. Учитывая, что сила тока на электроде I и по сопротивлению R_1 одна и та же, мы можем найти зависимость потенциала точки $O(\epsilon_0 = \epsilon_1 + R_1 I_1)$ от силы тока, суммируя ординаты кривых P_{k1} и P_{R1} . Кривая P_{k1+R1} , являющаяся суммой этих кривых, определяет эту зависимость*.

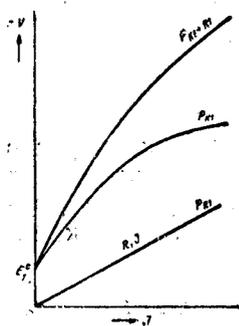


Рис. 2. Графический метод сложения кривой поляризации P_{k1} и омического падения напряжения P_{R1}

Аналогичным образом, можно получить „суммарные“ (анодные и катодные) кривые для электродов II, III и IV; следует только учесть, что к ним соответственно подложены сопротивления R_2, R_3 и R_4 . Если заменить обычные кривые (типа P_k) в диаграмме Эванса на „суммарные“ кривые (типа P_{k+R}), то, следуя тем же путем (?), как и для случая полностью поляризованной системы,

мы можем определить потенциал точки O .

На рис. 3 изображены „суммарные“ кривые для каждого из компонентов четырехэлектродной системы. Сплошными линиями нанесены катодные кривые ($P_{k1+R1}, P_{k2+R2}, P_{k3+R3}, P_{k4+R4}$), пунктирными — анодные кривые ($P_{A1+R1}, P_{A2+R2}, P_{A3+R3}, P_{A4+R4}$). Складываем (по силе тока) последовательно все катодные ветви этих кривых и таким образом находим общую катодную кривую P_{k+A} ; аналогичным способом складываем анодные ветви и получаем общую анодную кривую P_{A+R} . Точка пересечения S этих кривых определяет потенциал точки $O(\epsilon_0)$. Все электроды, начальные потенциалы которых более отрицательны, чем ϵ_0 , работают в системе анодами (в нашей системе анодами работают электроды III и IV). Все электроды, начальные потенциалы которых более положительны, чем ϵ_0 , являются в системе катодами (электроды I и II).

Для определения силы тока, соответствующей каждому электроду (а следовательно, и подключенному к нему сопротивлению), нужно через точку S провести горизонтальную прямую и найти точки пересечения этой прямой с „суммарными“ катодными кривыми для катодов и „суммарными“ анодными кривыми для анодов системы. По этим

* Независимо от нас, подобный же прием складывания кривых был применен Н. Д. Томашовым и М. А. Тимоновой в работе „Электрохимическое исследование процессов коррозии металлов в растворах этилен-гликоля“ при определении долей контроля, приходящихся на поляризацию и омическое падение напряжения при работе гальванической пары.

силам тока при помощи кривых типа P_{k1+R1} на рис. 2 легко определить потенциалы электродов, устанавливающиеся в рассматриваемой системе.

Из кривых рис. 2 видно, что увеличение сопротивления, подключенного к электроду, увеличивает крутизну „суммарной“ кривой, т. е. действует аналогично увеличению поляризуемости электрода в том смысле, что уменьшает роль данного электрода в системе, снижая его долю в суммарном токе. Нетрудно показать, что это снижение роли электрода может привести к переводу другого электрода из катода в анод и наоборот. Легче всего рассмотреть это на трехэлектродной системе.

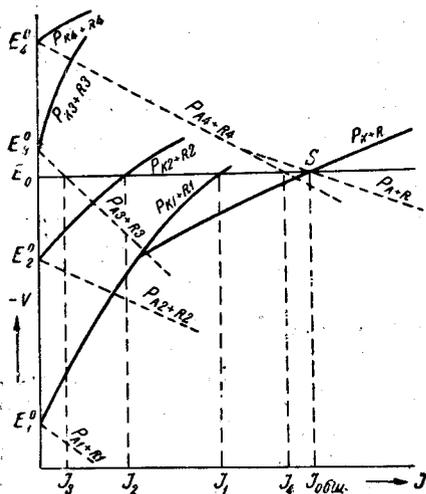


Рис. 3. Графическое определение потенциала точки O и сил токов, соответствующих каждому из электродов системы

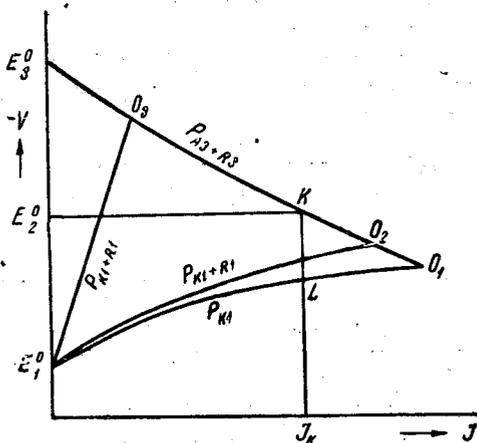


Рис. 4. Схематическое изображение влияния сопротивления R_1 на полярность электрода II

Пусть, как и раньше, начальные потенциалы электродов $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0 > \epsilon_3^0$. Электрод I является катодом, а электрод III — анодом. Предположим, что „суммарная“ кривая (анодная) для электрода III выражается кривой P_{A3+R3} (рис. 4). Катодная кривая для электрода I в случае отсутствия сопротивления R_1 изображается кривой P_{k1} ; „суммарная“ кривая для этого электрода при подключении небольшого сопротивления выражена кривой P_{k1+R1} , а при подключении большого сопротивления P_{k1+R1}' . Точки пересечения (O_1 , O_2 и O_3) этих кривых с кривой P_{A3+R3} показывают, какие потенциалы установятся в общей точке до подключения электрода II к этой точке.

Сравнивая начальный потенциал электрода II ϵ_2^0 с этими потенциалами, мы можем решить вопрос о том, катодом или анодом будет в каждом данном случае электрод II. Мы видим, что ϵ_2^0 более отрицательно, чем потенциалы, выраженные точками O_1 и O_2 и, следовательно, в случае отсутствия сопротивления R_1 или в том случае, когда оно невелико, электрод II будет работать анодом. Наоборот, в случае большого сопротивления он будет работать катодом, так как ϵ_2^0 положительнее потенциала, выраженного точкой O_3 . Легко найти величину сопротивления R_1 , при которой электрод II не будет работать даже в том случае, когда он будет подключен к системе.

При меньших значениях R_1 электрод II будет анодом, а при больших — катодом.

Чтобы найти пограничное значение для R_1 , проводим горизонтальную прямую через ϵ_2^0 . Пусть точка пересечения этой прямой с кривой

P_{A3+R3} будет K . Находим силу тока I_K , соответствующую точке K . Если пересечение кривой P_{A3+R3} с „суммарной“ катодной кривой электрода I лежит в точке K , то электрод II, будучи подключен к системе в общей точке O , работать не будет, так как его потенциал ϵ_2^0 равняется потенциалу общей точки O , устанавливаемому в результате работы электродов III и I. Пересечение кривой P_{A3+R3} и „суммарной“ катодной кривой для электрода I в точке K произойдет в том случае, когда $R_1 = KL/I_K$.

Как видно из всех этих рассуждений, полярность электрода II с потенциалом, промежуточным между крайними (т. е. будет ли он работать анодом или же катодом), не зависит от величины подключенного к нему сопряжения R_2 ; устанавливающийся же потенциал общей точки O и силы тока, соответствующие всем электродам, зависят и от него.

Данное в настоящей работе решение многоэлектродных систем электродов, соединенных „звездой“, можно распространить на любое число электродов.

Лаборатория коррозии сплавов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
3 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. В. Акимов, Тр. конф. по испытанию материалов; First Communic. New Intern. Ass. Testing Mater., Zürich, 127, 1930. ² Г. В. Акимов, Тр. ЦАГИ, 70 (1931). ³ G. W. Akimov, Korrosion und Metallschutz, 8, 197 (1932). ⁴ Г. В. Акимов и Н. Д. Томашов, ЖФХ, 8, 623 (1936). ⁵ Н. Д. Томашов, там же, 10, 43 (1937). ⁶ Н. Д. Томашов, там же, 12, 414 (1938). ⁷ Н. Д. Томашов, ДАН, 30, 615 (1941). ⁸ Г. В. Акимов, Усп. хим., 12, 374 (1943). ⁹ Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 5 (1947).