

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ ЧАСТИЧНО ЗАПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

ВЛИЯНИЕ ОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В нашем прошлом сообщении (1) был принципиально рассмотрен вопрос о распределении поляризующего тока в ветвях бинарной системы. Далее, мы изучали влияние величины и соотношения омических сопротивлений в ветвях бинарной системы, подвергаемой поляризации от постороннего источника тока. Экспериментальная установка была та же, что и в прошлой работе (1). В табл. 1 приведены экспериментальные результаты опытов, когда $R_1=R_2=R_4=R_5=10\Omega$ и 50Ω , а на рис. 1 дано графическое построение.

Таблица 1

Экспериментальные результаты по поляризации пары
Cu—Zn в 1 N NaCl (площадь анода=площади катода=100 см²)

I_p — поляризац. ток	Анодная поляризация					Катодная поляризация				
	I_{Cu} мА	E_{Cu}^* мV	I_{Zn} мА	E_{Zn} мV	$E_{общ}$ мV	I_{Cu} мА	E_{Cu} мV	I_{Zn} мА	E_{Zn} мV	$E_{общ}$ мV
До замыкания		+33	—	-797	—	—	+33	—	-807	—

$$R_1=R_2=R_4=R_5=10\Omega^{**}$$

0	+3,0	-737	-2,9	-797	-777	+3,0	-737	-3,0	-797	-777
1	+3,0	-737	-3,9	-797	-767	+3,3	-747	-2,3	-797	-787
2	+3,2	-737	-5,1	-807	-767	+3,6	-767	-1,6	-816	-797
3	+3,1	-727	-6,0	-807	-747	+3,7	-767	-1,0	-816	-807
4	+3,0	-727	-6,9	-807	-737	+3,7	-797	+0,5	-816	-816
5	+3,0	-697	-7,9	-816	-737	+4,2	-797	-1,0	-815	-845
6	+3,1	-697	-9,2	-816	-717	+4,7	-835	+1,5	-865	-895
7	+2,8	-697	-9,9	-816	-717	+5,2	-905	+2,0	-955	-955

$$R_1=R_2=R_4=R_5=50\Omega$$

0	+2,3	-587	-2,3	-807	-717	+2,4	-567	-2,4	-807	-707
1	+2,2	-547	-3,3	-807	-677	+2,5	-627	-1,6	-807	-767
3	+2,0	-467	-5,0	-807	-557	+2,8	-707	+0,2	-807	-855
5	+1,7	-397	-6,7	-825	-487	+3,2	-835	+1,8	-895	-995
7	+1,6	-337	-8,6	-815	-377	+4,3	-915	+2,8	-985	-1145

* Значения потенциалов даны по водородной шкале.

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

Сопоставление трех случаев А (1) (рис. 2), В и С (рис. 1) для трех различных значений R омического сопротивления показывает, что чем

больше величина омического сопротивления, тем с большей точностью и более полно можно построить поляризационную диаграмму.

При малом R омическом в цепи электродов, т. е. для почти полностью заполяризованной пары, нужно накладывать очень большие силы поляризующего тока I_p , чтобы хоть немного отойти от I_{\max} и построить хотя бы часть поляризационной диаграммы.

Полученные результаты были проверены в ряде других опытов как с данной парой $\text{Cu} - \text{Zn}$, так и с парой $\text{Fe} - \text{Zn}$ в том же растворе 1 N NaCl , а также с парами $\text{Cu} - \text{Zn}$ и $\text{Fe} - \text{Zn}$ в $0,1 \text{ N HCl}$.

До сих пор нами разбирались случаи, когда сопротивление во всех ветвях одинаково.

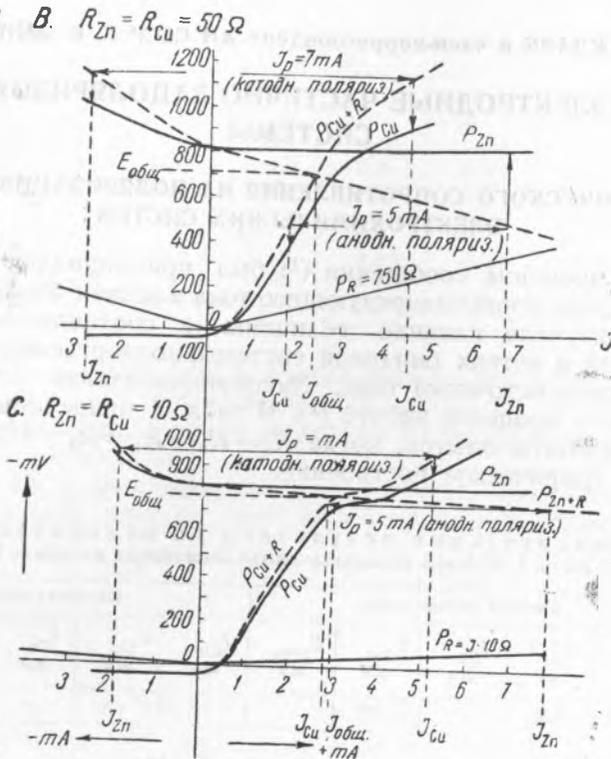


Рис. 1. Поляризация пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ в 1 N NaCl при $R_{\text{Cu}} = R_{\text{Zn}} = 50 \Omega$ (B) и $R_{\text{Cu}} = R_{\text{Zn}} = 10 \Omega$ (C).

Сплошные линии — поляризационные кривые (P_{Zn} и P_{Cu}); пунктирные линии — суммарные поляризационные кривые, включающие и омическое падение напряжения ($P_{\text{Cu}+R}$ и $P_{\text{Zn}+R}$); прямая $P_R = IR$ — омическое падение напряжения

На рис. 2 дано графическое изображение для той же пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ в 1 N NaCl , когда $R_{\text{Zn}}/R_{\text{Cu}} = 10 \Omega/100 \Omega$ (случай A) и $R_{\text{Zn}}/R_{\text{Cu}} = 100 \Omega/10 \Omega$ (случай B). Здесь также P_{Cu} и P_{Zn} — кривые анодной и катодной поляризации, $P_{\text{Cu}+R}$ и $P_{\text{Zn}+R}$ — суммарные кривые, включающие и омическое падение напряжения. Ясно, что при $R_{\text{Zn}} = 100 \Omega$ сильно изменяется наклон анодной кривой, а при $R_{\text{Cu}} = 100 \Omega$ сильно изменяется наклон катодной кривой, но так как $R_{\text{Cu}} + R_{\text{Zn}} = 110 \Omega$, то I в обоих случаях должно быть одинаково и равно $2,6 \text{ mA}$.

Значение $E_{\text{общ}}$ различно для обоих случаев. Когда $R_{\text{Zn}} = 100 \Omega$, общий потенциал $E_{\text{общ}}$ близок к значению потенциала заполяризованного катода — 570 mV ; когда же $R_{\text{Cu}} = 100 \Omega$, общий потенциал близок к E_A^0 и равен -790 mV .

В другой нашей работе (2) нами было выведено уравнение для расчета I_A и I_K в зависимости от силы поляризующего тока I_p для различных омических и поляризационных сопротивлений в цепях электродов:

$$I_A = -I_1 \pm I_p \frac{R_2 + Rp_2}{R_1 + Rp_1 + R_2 + Rp_2}, \quad (1)$$

$$I_K = +I_1 \pm I_p \frac{R_1 + Rp_1}{R_1 + Rp_1 + R_2 + Rp_2}, \quad (2)$$

где I_1 — ток пары до поляризации; I_p — ток поляризации; R_1 и R_2 — омическое сопротивление в цепи анода и катода; Rp_1 и Rp_2 — поля-

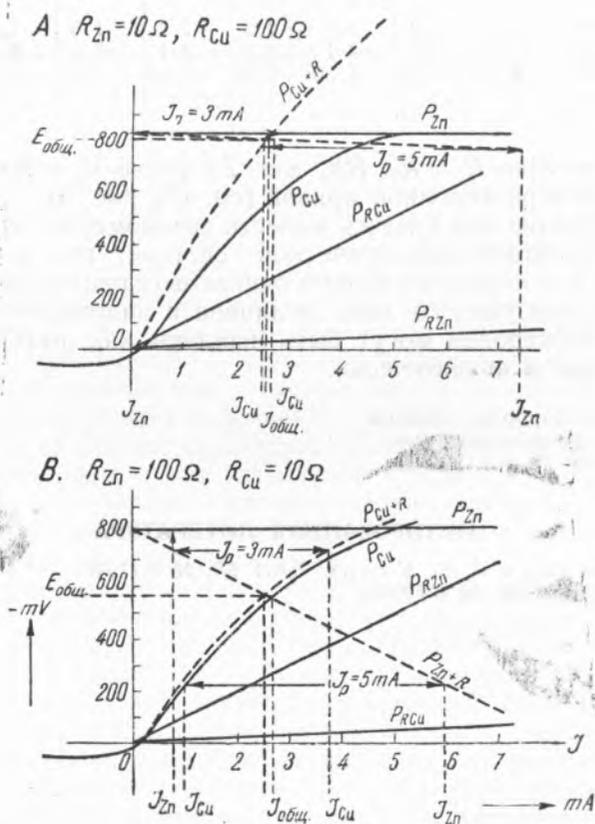


Рис. 2. Поляризация пары Cu — Zn в N NaCl при различном соотношении сопротивления в цепях.

Сплошные линии — поляризационные кривые (P_{Cu} и P_{Zn}); пунктирные линии — суммарные поляризационные кривые, включающие и омическое падение напряжения; прямая $P_R = IR$ — омическое падение напряжения

ризации на аноде и катоде. Знак $+$ отвечает катодной поляризации пары; знак $-$ отвечает анодной поляризации пары.

При $R_1 = R_2$ и $Rp_1 = 0$ уравнения принимают вид:

$$I_A = -I_1 \pm I_p \frac{R_1 + Rp_2}{2R_1 + Rp_2}, \quad (3)$$

$$I_K = +I_1 \pm I_p \frac{R_1}{2R_1 + Rp_2}. \quad (4)$$

По этим уравнениям мы подсчитали силу тока в цепи анода и катода при анодной и катодной поляризации. В табл. 2 даны только несколько случаев сопоставления результатов расчета с результатами, полученными из графических построений.

Таблица 2

Сравнение значений, полученных графически, с рассчитанными по уравнениям для пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ в $1N \text{NaCl}$

I_p мА	R_{p_2} для Cu , Ω	$R_1=R_2$, Ω	I_1 , мА	Анодная поляризация				Катодная поляризация			
				I_{Zn} , мА		I_{Cu} , мА		I_{Zn} , мА		I_{Cu} , мА	
				расч.	графич.	расч.	графич.	расч.	графич.	расч.	графич.
1	170	50	2,4	-3,2	-3,3	+2,2	+2,2	-1,6	-1,6	+2,6	+2,55
2	360	50	2,4	-4,2	-4,1	+2,2	+2,1	-0,6	-0,6	+2,6	+2,7
1	170	500	0,8	-1,37	-1,30	+0,38	+0,34	-0,23	-0,14	+1,22	+1,1

В нашем случае $R_1=R_2$, R_{p_1} для Zn равно 0, а R_{p_2} для Cu рассчитано по поляризационной кривой (см. (2), рис. 3).

Таким образом, нам удалось вывести закономерности распределения сил токов в сложной гальванической системе, где и омическое сопротивление и поляризация играют одинаково важную роль. Для любого значения поляризующего тока величина и направление тока в цепи каждого из электродов могут быть найдены как путем графических построений, так и аналитически.

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, № 8 (1947). ² Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 5 (1947).