

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ ЧАСТИЧНО ЗАПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНОЙ МНОГОЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ (СОЕДИНЕНИЕ „ЗВЕЗДОЙ“)

Теоретически вопрос о сложной многоэлектродной системе, где одинаково важны и омическое сопротивление и поляризация, был разобран в трех предыдущих работах (1-3).

Чтобы экспериментально проверить решение задачи для сложной многоэлектродной системы, нами была составлена модель из 4 электродов Cu, Fe, Pt и Zn, соединенных „звездой“. Площади для всех электродов были выбраны различные, сопротивление в цепи каждого электрода было включено разное.

Предварительно были сняты поляризационные кривые для каждого из электродов; значения удельных поляризаций были умножены на соответствующие величины площадей и, таким образом, все кривые могли быть нанесены на одну диаграмму, изображенную на рис. 1*.

После графического суммирования кривых поляризации для каждого из электродов с соответствующей прямой P_R (омического падения напряжения в данном участке цепи) мы получили суммарные кривые поляризации для всех электродов: $P_{Cu + 100\Omega}$, $P_{Fe + 50\Omega}$, $P_{Pt + 10\Omega}$ и $P_{Zn + R}$, где $R = 50, 150, 300$ и 700Ω .

Графическое сложение суммарных кривых поляризации дает сложную анодную и сложную катодную кривые.

Точкой пересечения этих кривых определяется значение общего измеряемого потенциала данной многоэлектродной системы ($E_{общ}$) и сила тока ($J_{общ} = \sum J_A = \sum J_K$).

Сила тока в цепи каждого из электродов при данном соотношении величин площадей и омических сопротивлений определяется точками пересечения суммарных поляризационных кривых ($P_{Cu + R}$, $P_{Fe + R}$ и т. д.) с прямой, проходящей через $E_{общ}$.

На рис. 1 такое построение дано для четырех различных значений сопротивления в цепи электрода Zn.

В табл. 1 дано сравнение экспериментальных результатов с расчетными; совпадение результатов графического построения суммарных кривых поляризации и определяемых графически величин сил токов в цепи каждого из электродов с результатами опыта вполне удовлетворительное.

* Необходимо отметить, что на поляризационных кривых сила тока, соответствующая диффузионному порогу, может изменяться в довольно широких пределах (для прямого и обратного ходов); поэтому трудно ожидать очень близкого совпадения значений потенциала, соответствующих поляризационным кривым, снятым в отдельных опытах, со значениями, устанавливающимися в сложной системе.

Таким методом построения можно определить как величину, так и направление тока в цепи каждого из электродов сложной системы. Если прямая $E_{\text{общ}}$ пересекает суммарную кривую анодной поляризации, то этот электрод в данной системе будет играть роль анода; если же она пересекает суммарную кривую катодной поляризации, то электрод будет работать как катод.

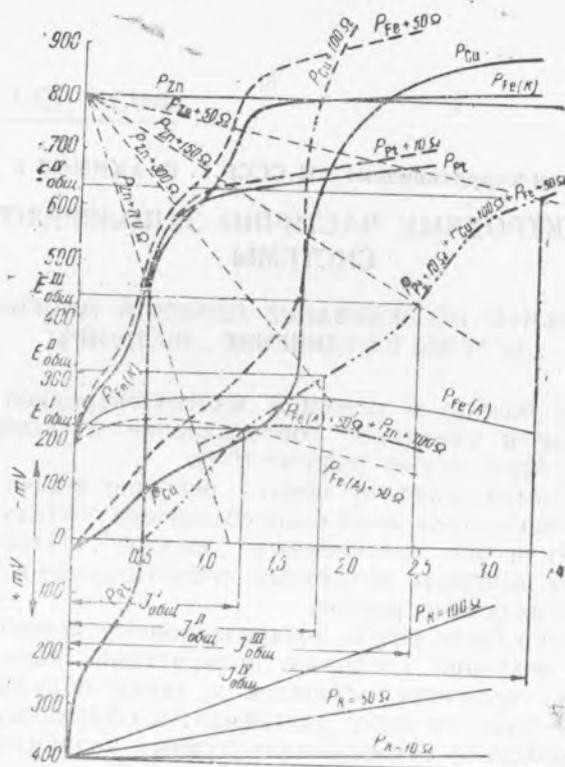


Рис. 1. Многоэлектродная система Cu—Pt—Fe—Zn в 1 N NaCl. Сплошные линии — поляризационные кривые (P_{Cu} , P_{Pt} , P_{Fe} , P_{Zn}); пунктирные линии — суммарные поляризационные кривые для каждого электрода, включающие и омическое падение напряжения ($P_{\text{Zn}} + R$, $P_{\text{Cu}} + R$, $P_{\text{Pt}} + R$ и $P_{\text{Fe}} + R$); кривые штрих-пунктир — сумма всех катодных и соответственно анодных кривых; прямые $P_R = IR$ — омические падения напряжения, соответствующие различным сопротивлениям

В многоэлектродной системе один и тот же электрод, в зависимости от соотношения сопротивлений, может быть и анодом и катодом.

Разберем конкретный пример. При $R_{\text{Zn}} = 700 \Omega$ $E_{\text{общ}} = -212 \text{ mV}$, линия $E_{\text{общ}}$ пересекает суммарную катодную кривую $P_{\text{Cu}} + R$ при $J = 0,75 \text{ mA}$, а кривую $P_{\text{Pt}} + R$ при $J = 0,5 \text{ mA}$; таким образом, Cu и Pt — катоды. Сумма токов равна 1,25 mA.

Эта же линия $E_{\text{общ}}$ пересекает суммарную анодную кривую $P_{\text{Fe(A)}} + R$ при $J = -0,35 \text{ mA}$ и анодную кривую $P_{\text{Zn}} + R$ при $J = -0,85 \text{ mA}$. Сумма анодных токов равна 1,2 mA; таким образом, Fe и Zn — аноды.

При $R_{\text{Zn}} = 300, 150$ и 50Ω линия $E_{\text{общ}}$ пересекает суммарные катодные кривые Cu, Pt и Fe и, таким образом, при уменьшении сопротивления в цепи цинка железо становится катодом; в системе остается только один анод Zn. Например, $R_{\text{Zn}} = 150 \Omega$, $E_{\text{общ}} = -442 \text{ mV}$, $J_{\text{Cu}} = 1,6 \text{ mA}$, $J_{\text{Pt}} = 0,5 \text{ mA}$, $J_{\text{Fe}} = 0,45 \text{ mA}$. Сумма сил тока в катодных ветвях равна 2,5 mA, сила тока в цепи цинка J_{Zn} равна 2,4 mA.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных результатов с расчетными для сложной многоэлектродной системы Cu—Pt—Fe—Zn в 1 N NaCl

	Cu			Pt			Fe			Zn			Общее	
	R, Ω	J, mA	E, mV	R, Ω	J, mA	E, mV	R, Ω	J, mA	E, mV	R, Ω	J, mA	E, mV	J, mA	E, mV
Расчетное	100	+0,75	-137	10	+0,5	-212	50	-0,35	-257	700	-0,85	-802	1,2	-212
Измеренное		+0,79	-132		+0,43	-212		-0,35	-244		-0,85	-802	1,2	-217
Расчетное	100	+1,2	-187	10	+0,5	-302	50	+0,2	-295	300	-1,7	-805	1,8	-307
Измеренное		+1,2	-185		+0,43	-302		+0,16	-297		-1,7	-805	1,79	-307
Расчетное	100	+1,6	-270	10	+0,5	-438	50	+0,45	-410	150	-2,4	-805	2,5	-435
Измеренное		+1,6	-292		+0,43	-438		+0,4	-422		-2,4	-805	2,43	-442
Расчетное	100	+1,6	-480	10	+0,95	-627	50	+0,8	-592	50	-3,3	-805	3,3	-640
Измеренное		+1,5	-492		+0,8	-637		+0,9	-597		-3,1	-805	3,2	-647

Примечание. 1) Площади электродов: Cu = 100 см²; Fe = 50 см²; Zn = 70 см²; Pt = 50 см². 2) Внутреннее сопротивление нами не учитывалось, оно было порядка 1 Ω . 3) Значения потенциалов даны по водородной шкале.

Правильность данного графического решения была проверена также и на ряде различных других комбинаций омических сопротивлений для той же системы электродов в спокойном растворе и при перемешивании. Кроме того, была исследована система Cu—Fe—Mg—Zn в 1 N NaCl и получены аналогичные результаты.

Резюмируя, можно сказать, что знание поляризационных диаграмм, соотношения площадей и величин омических сопротивлений в различных цепях системы позволяет решить вопрос о распределении полюсов сложной многоэлектродной системы при соединении на „звезду“ и определить силу тока в каждой ветви системы.

Решение этого вопроса при последовательно соединенных электродах будет дано в другом нашем сообщении.

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). ³ Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 8 (1947). ⁴ Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, ДАН, 58, № 9 (1947).