

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

СИСТЕМА ИЗ ТРЕХ ЭЛЕКТРОДОВ, СОЕДИНЕННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО

В сообщениях (^{1,2}) нами было дано решение задачи об электрохимическом поведении электродов, соединенных „звездой“, в частично поляризованной системе из любого числа электродов. В данной работе мы даем решение случая наиболее простой (трехэлектродной) системы электродов, соединенных последовательно.

На рис. 1 показана такая система. Пусть начальные потенциалы электродов $E_1^0 > E_2^0 > E_3^0$. Электрод I, как наиболее положительный, будет катодом, а электрод III, как наиболее отрицательный, — анодом. Мы, зная поляризационные кривые всех электродов нашей системы и учитывая площади всех электродов, а также омические сопротивления между электродами, должны решить вопрос о том, какая полярность будет у электрода II и с какими токовыми нагрузками будет работать каждый из электродов. Рассмотрим последовательно, как решаются оба эти вопроса.

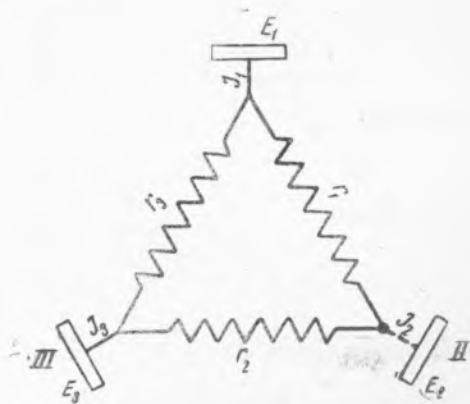


Рис. 1. Схема соединения трех электродов последовательно

1. Для выяснения полярности электрода II определим, какой потенциал установится у точки *B* (от электродов I и III, т. е. в том случае, когда электрод II выключен из системы).

Если при этом общая токовая нагрузка на электродах I и III равняется I , то ток в цепи r_1 и r_2 будет $\frac{r_3 I}{r_1 + r_2 + r_3}$, а потенциал точки *B* будет

$$E_1 - \frac{r_1 r_3 I}{r_1 + r_2 + r_3} = E_3 + \frac{r_2 r_3 I}{r_1 + r_2 + r_3}.$$

Если ввести обозначения:

$$\frac{r_1 r_3}{r_1 + r_2 + r_3} = \alpha, \quad \frac{r_2 r_3}{r_1 + r_2 + r_3} = \beta, \quad (1)$$

то потенциал в точке *B* равен

$$E_1 - \alpha I = E_3 + \beta I. \quad (2)$$

Потенциал точки B может быть найден графически как потенциал точки пересечения суммарных поляризационных кривых $P_{K1+\alpha}$ и $P_{A3+\beta}$ *

Если начальный потенциал электрода II E_2^0 больше E_B , то электрод II будет работать катодом, в противном случае он будет работать анодом.

2. Для решения вопроса о токовых нагрузках на электроде возвращаемся к рис. 1. Предположим, что электрод II работает катодом;

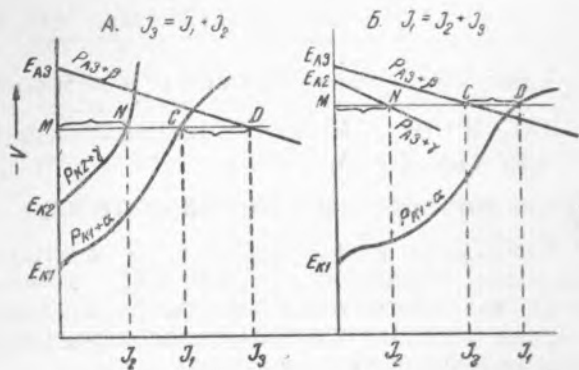


Рис. 2. Графический метод определения токовых нагрузок каждого электрода сложной трехэлектродной системы: А — промежуточный электрод-катод, Б — промежуточный электрод-анод

уравнение

$$E_1 = E_3 + r_3 i. \quad (4)$$

Получаем

$$E_1 = E_3 + \beta I_3 + \alpha I_1, \text{ или } E_1 - \alpha I_1 = E_3 + \beta I_3. \quad (5)$$

С другой стороны,

$$E_2 = E_3 + r_2 (I_3 - i) = E_3 + I_3 r_2 - i r_2. \quad (6)$$

Имея в виду, что $I_3 = I_1 + I_2$, а $i = \frac{r_2 I_3 + r_1 I_1}{r_1 + r_2 + r_3}$, получаем вме-

сто (6) следующее выражение:

$$E_1 - \alpha I_1 = E_3 + \beta I_3 = E_2 - \gamma I_2, \quad (7)$$

где

$$\gamma = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + r_3}. \quad (8)$$

Начертим теперь суммарные поляризационные кривые (рис. 2).

Значения сил токов I_1 , I_2 и I_3 определяются графически по точкам пересечения кривых $P_{K1+\alpha}$, $P_{K2+\gamma}$ и $P_{A3+\beta}$ с такой прямой, параллельной оси абсцисс, чтобы отрезок MN был равен отрезку CD . В этом случае $I_2 = I_3 - I_1$ (случай А рис. 2).

* Суммарные поляризационные кривые строятся здесь так же, как было показано раньше (1), с той только разницей, что омическое падение напряжения в цепи каждого электрода равно не IR , а $I\alpha$, $I\beta$ или $I\gamma$ (см. ниже), где α , β и γ — омический коэффициент (см. формулы (1) и (2)).

Определив таким образом величины I_1 , I_2 и I_3 , нетрудно определить и соответствующие им значения потенциалов на электродах E_1 , E_2 и E_3 . Для этого надо при соответствующем значении найти пересечение вертикали с кривыми P_1 , P_2 , P_3 *.

Таблица 1

	I_{Cu} , мА	E_{Cu} , мВ	I_{Zn} , мА	E_{Zn} , мВ	E_B , мВ	E_{Cd} , мВ	I_{Cd} , мА
До включения Cd	+1,3	-177	-1,3	-797	-180	-567	—
Включен Cd	+1,2	-507	-0,5	-797	-527	-527	-0,7

3. Чтобы проверить правильность этого решения, нами была составлена модель из трех электродов Cu — Cd — Zn в 1 N NaCl. Предварительно были сняты поляризационные кривые для каждого электрода.

Последовательно нами проверялось решение обоих вопросов, а именно: определение полярности промежуточного электрода и определение токовых нагрузок всех электродов.

Обозначим (рис. 1) электроды I — Cu, II — Cd и III — Zn.

а) Для выяснения полярности электрода II в составленной нами трехэлектродной модели Cd предварительно был отключен и измерялся потенциал в точке B. Отдельно измерялся потенциал Cd-электрода **. Результаты этих измерений сведены в табл. 1.

Потенциал точки B = —180 мВ, потенциал Cd = —567 мВ. Ясно, что Cd в этой системе должен работать анодом. После включения в систему величина токов перераспределяется. Ток в цепи Cd = —0,7 мА. Cd действительно анод, ток в цепи Zn уменьшается, в связи с включением нового анода, с —1,3 до —0,5 мА.

Потенциал точки B может быть найден и графически. Он должен находиться в точке пересечения поляризационной кривой для Cu и для Zn при значении $\beta = 500 \Omega$. На рис. 3 мы видим, что $E_B = -200$ мВ.

б) Решение вопроса о токовых нагрузках было проверено при различных сопротивлениях в ветвях с тем, чтобы проверить правильность построений при работе промежуточного электрода как в

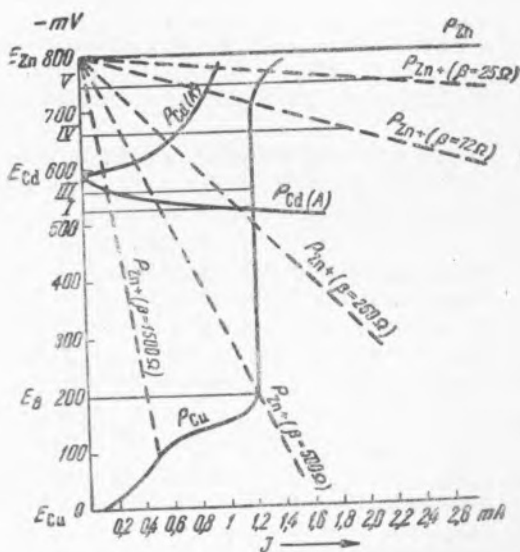


Рис. 3. Многоэлектродная система Cu — dC — Zn в 1 N NaCl: сплошные линии — поляризационные кривые (P_{Cu} , $P_{Cd(A)}$, $P_{Cd(K)}$, P_{Zn}); пунктирные линии — суммарные поляризационные кривые для различных значений сопротивлений, включенных в ветви, прилегающие к Zn-электроду (различные величины коэффициента β)

* Аналогично тому, как это было показано в нашем сообщении (3).

** В цепь были включены сопротивления: $r_1 = 10 \Omega$, $r_2 = r_3 = 1000 \Omega$, соответственно значениям $\alpha = 5 \Omega$, $\beta = 500 \Omega$ (подсчитаны по формуле (2)).

качестве анода, так и в качестве катода. Полученные результаты измерения даны на рис. 3 и табл. 2.

На рис. 3 нанесены основные поляризационные кривые для всех электродов. Для Cd нанесены и катодная и анодная кривые и для Zn ряд суммарных поляризационных кривых при различных значениях коэффициента β . Дано построение для двух случаев, когда Cd работает анодом I и III и для двух, когда Cd работает катодом IV и V. В случае, когда Cd работает анодом, значения сил токов I_1 , I_2 и I_3 определяются графически по схеме, приведенной на рис. 2, Б; в случае работы Cd в качестве катода — по схеме 2 А. Рассмотрение табл. 2, где сопоставлены расчетные данные с измеренными, показывает вполне удовлетворительную сходимость результатов. Правильность этого графического метода решения была проверена также и для системы Cu—Fe—Zn в 1 N NaCl при различных соотношениях сопротивлений.

Таблица 2

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

	Cu			Zn			Cd			Сопротивления в Ω		
	α , Ω	I , mA	E , mV	β , Ω	I , mA	E , mV	γ , Ω	I , mA	E , mV	r_1	r_2	r_3
I. Расчетное	5	+1,2	-515	1500	-0,2	-797	5	-1,0	-525	10	3000	3000
Измеренное		+1,2	-517		-0,2	-797		-1,0	-527			
II. Расчетное	5	+1,2	-520	500	-0,5	-797	5	-0,7	-540	10	1000	1000
Измеренное		+1,2	-507		-0,5	-797		-0,7	-527			
III. Расчетное	5	+1,2	-555	250	-0,95	-797	5	-0,25	-565	10	500	500
Измеренное		+1,1	-547		-1,0	-797		-0,10	-552			
IV. Расчетное	5	+1,2	-657	72	-1,9	-797	5	+0,7	-657	10	150	150
Измеренное		+1,1	-657		-1,8	-797		+0,7	-657			
V. Расчетное	5	+1,2	-750	25	-2,1	-797	5	+0,9	-747	10	50	50
Измеренное		+1,1	-747		-2,0	-797		+0,9	-747			
VI. Расчетное	50	+1,2	-640	50	-1,9	-797	50	+0,7	-657	150	150	150
Измеренное		+1,0	-657		-1,8	-797		+0,7	-657			

Примечания. 1. Площади электродов Cu 100 см², Cd 20 см², Zn 70 см². 2. Значения потенциалов даны по водородной шкале. 3. Внутреннее сопротивление нами не учитывалось, оно было порядка 1 Ω .

Результаты данной работы позволяют решать вопросы последовательного соединения сложных трехэлектродных систем. Необходимо, однако, отметить, что вопрос для последовательного соединения является более сложным, чем для соединения звездой, где решение дано для любого числа электродов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 И. А. Левин, Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 7 (1947).
- 2 Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк и И. А. Левин, ДАН, 59, № 1 (1948).
- 3 Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 58, № 8 (1947).