

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ФОРСБЛОМ и В. П. МАШОВЕЦ

ОБ УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 13 V 1953)

Моделирование успешно применяется во многих областях современной техники для решения самых разнообразных задач. Естественно, что этот метод все чаще привлекается исследователями и при изучении важных электрохимических процессов — гальванического осаждения металлов, промышленного электролиза, явлений коррозии и т. д. К сожалению, при этом обычно ограничиваются соблюдением только геометрического подобия модели и природы, совершенно не учитывая обязательности выполнения условий электрохимического подобия.

Как будет показано ниже, именно здесь исследователя и ожидают наибольшие трудности.

В литературе вопрос об электрохимическом подобии почти не затрагивался. Статья Эгера и Хоара (1), в которой делается попытка установить правила моделирования электролитических ячеек, приводит к ошибочному выводу, что «две ванны конечных размеров могут правильно моделировать друг друга, если удельная электропроводность электролита будет пропорциональна их линейным размерам». В действительности дело обстоит значительно сложнее.

Задачей моделирования промышленного электролизера в лабораторных условиях является создание в модели электрического поля, геометрически подобного тому, какое изучается, т. е. полю реального или проектируемого электролизера (природы). Геометрические размеры поля модели могут быть в m раз больше или меньше размеров изучаемого поля, т. е.

$$x^* = mx, y^* = my, z^* = mz. \quad (1)$$

Здесь, как и везде в дальнейшем изложении, величины, относящиеся к модели, снабжены значком*.

В работе С. А. Христиановича, С. Г. Михлина и Б. Б. Дэвисона (2) были рассмотрены условия моделирования методом ЭГДА поля безвихревого движения жидкости. Эти условия в виде соотношений между параметрами реального поля и поля модели могут быть в нашем случае написаны для величины потенциалов в соответствующих точках поля как

$$U^* = DU + C; \quad (2)$$

для удельной электропроводности:

$$\kappa^* = k\kappa; \quad (3)$$

для силы тока:

$$I^* = \frac{1}{n} I, \quad (4)$$

где D , k и $\frac{1}{n}$ — переходные коэффициенты, а C — постоянная интегрирования.

Применяя закон Ома, можно показать ⁽²⁾, что переходные коэффициенты связаны соотношением:

$$D = \frac{1}{kmn}. \quad (5)$$

Условия (2), (3) и (4) должны соблюдаться для всех сходственных точек полей природы и модели, в том числе и для тех, которые расположены на их границах.

Для того чтобы было выдержано это последнее условие, необходимо установить связь между зависимостями электродных потенциалов электродов (катода и анода) природы от плотности тока и подобными же зависимостями для электродов модели.

Согласно ⁽²⁾, для сходственных точек фазовой границы электрод — электролит должно иметь место равенство:

$$e^* = De + C, \quad (6)$$

где e и e^* — электродные потенциалы, соответственно, природы и модели.

Представляя e и e^* в виде зависимостей их от плотности тока, можем переписать (6):

$$e_0^* + f^*(j^*) = D [e_0 + f(j)] + C, \quad (7)$$

где e_0 и e_0^* — равновесные электродные потенциалы точек, соответственно, природы и модели, а j и j^* — плотности тока в этих точках.

Так как из (4) следует, что при j равной нулю и j^* будет равна нулю, то из (7)

$$e_0^* - De_0 = C, \quad (8)$$

и уравнение (7) для любой конечной плотности тока может быть написано в виде:

$$f^*(j^*) = Df(j). \quad (9)$$

Учитывая (5), получим:

$$f^*(j^*) = \frac{1}{kmn} f(j). \quad (10)$$

Отсюда следует, что для осуществимости моделирования переменные части в уравнениях поляризации (зависимости электродных потенциалов от плотности тока) соответствующих электродов (катода и анода) модели ($f^*(j^*)$) и природы ($f(j)$) должны выражаться кривыми одного и того же семейства (при этом, очевидно, величина $D = \frac{1}{kmn}$ должна быть одинакова в уравнениях, написанных для катодов и для анодов). Величины же равновесных электродных потенциалов модели (e_0^*) и природы (e_0) не играют никакой роли при выборе условий моделирования.

Для практических целей уравнение (10) удобнее представить в несколько ином виде.

Учитывая (1) и (4), можем написать:

$$j^* = \frac{1}{m^2 n} j. \quad (11)$$

Подставляя это выражение в (10), получим

$$f^*\left(\frac{1}{m^2 n} j\right) = \frac{1}{kmn} f(j). \quad (12)$$

Теперь, задавшись каким-либо нам удобным значением

$$m^2 n = p \quad (13)$$

и учитывая, что из (9) и (12)

$$\frac{f^* \left(\frac{1}{m^2 n} j \right)}{f(j)} = D = \text{const}, \quad (14)$$

можем из последнего равенства вычислить D при каком-либо частном значении j , а из (5) и (13) определить и другие переходные коэффициенты.

Выбор электрохимической системы для строго правильного моделирования, как это следует из изложенного, далеко не всегда легко осуществим. Поэтому в ряде случаев приходится отказаться от получения точного количественного решения, ограничиваясь получением полуколичественных или даже качественных результатов.

Однако в некоторых практически важных задачах удается правильно построить модель, которая достаточно точно воспроизводит изучаемое реальное поле. Сюда прежде всего относятся случаи, когда один из электродов поляризуется значительно слабее, чем второй, и его можно считать неполяризуемым (явление, обычное при электролизе расплавленных солей), а также случаи линейной зависимости электродных потенциалов от плотности тока (что весьма часто наблюдается в области средних и высоких плотностей тока для самых разнообразных комбинаций электрод — электролит).

Наконец, можно на ряде примеров показать, что и при более сложных условиях рациональным подбором переходных коэффициентов k , m и n иногда удается обойти трудности, связанные с выбором условий моделирования. Это, однако, уже выходит за пределы задачи настоящего сообщения, в котором имелось в виду лишь в общем виде рассмотреть вопрос электрохимического подобия при моделировании и установить принципиальные основы осуществления такого подобия.

Всесоюзный
алюминиево-магниевый институт

Поступило
8 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. N. Agar a. T. P. Hoar, Disc. Farad. Soc., № 1, 158 (1947). ² С. А. Христианович, С. Г. Михлин, Б. Б. Дэвисон, Сборн. АН СССР под ред. Н. Е. Кочина, 1938.