

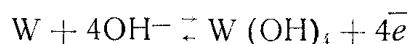
**К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С ВОЛЬФРАМОВЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ**

Н. В. ПОДБОРНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В системах автоматизации технологических процессов химических производств широко применяются различные электрохимические преобразователи. Большинство из них построено по дифференциальному принципу и состоит из двух полуэлементов с электродами, между которыми имеется электролитическое соединение в виде пористой перегородки или микроотверстия. При контроле кислотности в качестве электродов находят применение металлоксидные, в том числе и вольфрамовые электроды.

Возникновение потенциала на вольфрамовом электроде и его зависимость от активной концентрации ионов водорода поясняют, учитывая существование на поверхности электрода гидроокиси вольфрама. Валентность образующейся гидроокиси не оказывает влияния на вид зависимости. При реакции взаимодействия вольфрама с ионами гидроксила по уравнению



величина потенциала электрода выразится следующим образом:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{2,3 RT}{4F} \lg a_{OH^-}^4 \cdot \frac{a_W}{a_{W(OH)_4}}.$$

Ввиду малой растворимости вольфрама и его гидроокиси величины их активностей a_W и $a_{W(OH)_4}$ постоянны, а $a_{OH^-} = \frac{K_W}{a_{H^+}}$ (K_W — ионное произведение воды). Можно записать:

$$\varphi = \varphi_0' + \frac{2,3 RT}{F} \lg a_{H^+}$$

или

$$\varphi = \varphi_0' - \frac{2,3 RT}{F} \text{pH}. \quad (1)$$

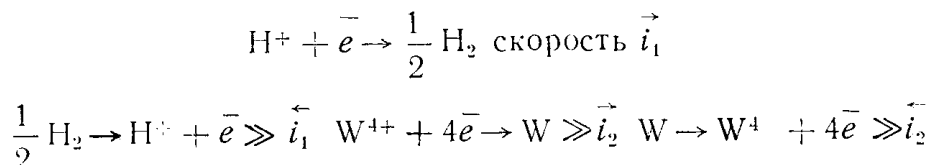
Если бы величина потенциала определялась только процессом, описываемым этим уравнением, то фактор $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\text{pH}}$ составил бы при 25°C

0,0591 в/ед. pH. В действительности же величина $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\text{pH}}$, полученная эк-

спериментально, не совпадает с теоретически вычисленным значением. В свою очередь экспериментальная величина φ_0 не соответствует значениям стандартных электродных потенциалов окислов вольфрама.

Как $\frac{\Delta\varphi}{\Delta pH}$, так и φ_0 имеют различное значение не только для разных электродов, но и несколько изменяются с изменением состава раствора.

А. Н. Фрумкин отмечал [1], что часто на электродах, которые мы рассматриваем как равновесные, в действительности происходит одно-временное протекание многих электрохимических реакций и такие электроды следует рассматривать как стационарные. Так, в частности, при растворении вольфрама схему процесса можно записать в виде:



В стационарном состоянии

$$\vec{i}_1 - \vec{i}_1 = \vec{i}_2 - \vec{i}_2. \quad (2)$$

Скорость саморастворения вольфрама может быть вычислена, если известны кинетические закономерности отдельных электрохимических реакций, происходящих на поверхности электрода, концентрации компонентов и величина потенциала электрода.

Если предположить, что кинетические закономерности реакций разряда и ионизации металла имеют такой же вид, как и для реакций с участием водорода, то уравнение (2) примет вид:

$$\begin{aligned} \kappa_1 [\text{H}^{\cdot}] \exp\left(-\frac{\alpha_1 F \varphi_c}{RT}\right) + \kappa_2 [\text{W}^{4+}] \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \varphi_c}{RT}\right) &= \kappa_1' p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\beta_1 F \varphi_c}{RT}\right) + \\ + \kappa_2' \exp\left(\frac{\beta_2 F \varphi_c}{RT}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Ток обмена на вольфрамовом электроде при его равновесном потенциале невелик, и при потенциалах более положительных, чем равновесный, скорость катодного процесса разряда ионов вольфрама \vec{i}_2 станет еще меньше, и ею в первом приближении можно пренебречь. Величина перенапряжения водорода на вольфраме невелика, а равновесный потенциал его сдвинут в отрицательную сторону, поэтому можно считать, что скорость ионизации мала. Таким образом, можно записать:

$$\kappa_1 [\text{H}^{\cdot}] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \varphi_c F}{RT}\right) = \kappa_2' \exp\left(\frac{\beta_2 \varphi_c F}{RT}\right). \quad (4)$$

Решая относительно φ_c , получим выражение для величины стационарного потенциала:

$$\varphi_c = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2'} + \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln [\text{H}^{\cdot}]. \quad (5)$$

Применяя уравнение (5) для каждого полуэлемента дифференциальной ячейки и заменяя концентрации на соответствующие активности, получаем выражение для э. д. с. ячейки:

$$E = \frac{2.3 RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \lg \frac{a_{\text{H}^{\cdot} 1}}{a_{\text{H}^{\cdot} 2}}$$

или

$$E = \frac{2,3 RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \cdot \Delta pH. \quad (6)$$

Сумма коэффициента $\alpha_1 + \beta_2$ может отличаться от единицы. Здесь имеются два различных процесса, и между α_1 и β_2 нет никакой связи. Путем анализа большого количества экспериментальных данных было показано, что сумма этих коэффициентов для данной системы электрод—раствор не зависит от температуры. Таким образом, по уравнению (6) можно определить э. д. с. дифференциальной ячейки при любой температуре, если известно значение э. д. с. при комнатной температуре, знание которой необходимо для определения суммы

$$\alpha_1 + \beta_2.$$

Насколько такой подход соответствует действительности, видно из рисунка. Точками показаны экспериментальные значения э. д. с.

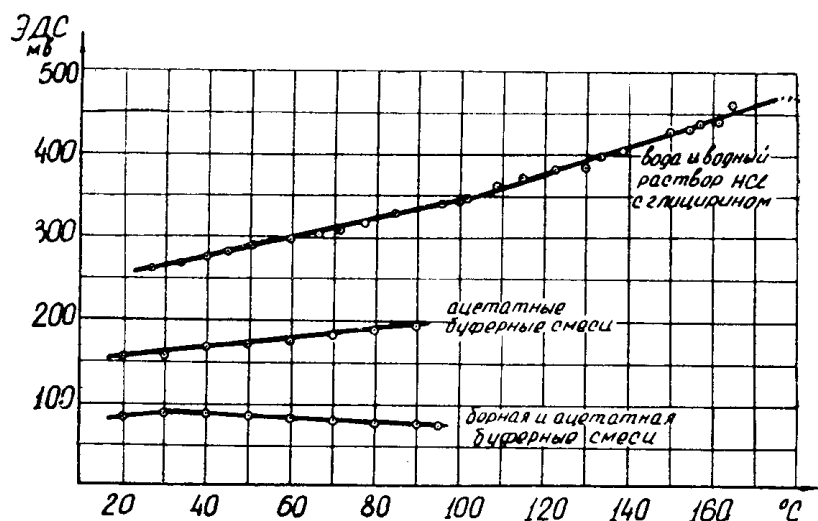


Рис. 1. Зависимость э. д. с. дифференциальной электрохимической ячейки с вольфрамовыми электродами от температуры (сравнение расчета с опытом)

дифференциальной ячейки с вольфрамовыми электродами. Сплошными линиями — предсказанные значения по уравнению (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.