

实验三 多电极系统腐蚀电池中各电极极性及支路电流的测定

一、实验目的:

1、验证多电极系统腐蚀电池的理论:

$$(1) \%耐酸度 = \frac{G}{A} \times 100$$

(2)混合电位 ψ_C 介于体系中各电极独立存在时的最正电位与最负电位之间。

2、理解在多电极腐蚀电池中改变最有效的阴极或阳极的电极表面对介于中间电位的电极极性的影响的概念。

二、基本原理:

如果一各复相金属电极是由N种金属组成的,若它们单独存在时的静止电位分别为 ψ_1 、 ψ_2 、……、 ψ_N ,其中,如果相应的金属单独存在时发生腐蚀的话,则其电位是非平衡电位(腐蚀电位),如果相应的金属相的平衡电位高于去极化剂y的平衡电位 $\psi_C(D/D^n)$,则其单独存在时的静止电位就是 $\psi_C(D/D^n)$,若以 $\Delta\psi_1$ 、 $\Delta\psi_2$ 、…… $\Delta\psi_N$,分别表示这些金属相互接触的极化值,其中阳极极化值为正值,阴极极化值为负值,如果内外电阻都为零,则可以得到这个复相电极的总电位(混合电位) ψ_C :

$$\psi_c = \frac{\sum_{j=1}^N \varphi_j}{N} + \frac{\sum_{j=1}^n \Delta\varphi}{N}$$

一般来说,电极个数越多, ψ_C 就越接近 $\sum_{j=1}^N \varphi_j / N$, ψ_C 可以通过实验测量得到。

由多于两个金属组成的腐蚀电池系统,称为多电极腐蚀电池,如果多电极腐蚀电池的电阻和外电阻小到可以忽略,如(3-1)式就表示该多电极电池工作的条件。在混合电位 ψ_C 下,系统总的总的阳极电流的绝对值与总的阴极电流的绝对值相等,即

$$\sum I_{ia} = \sum I_{jk}$$

多电极腐蚀电池的混合电位总是处于最高的静止电位与最低的静止电位之间。在一个多电极腐蚀电池中,静止电位低于混合电位 ψ_C 的金属相是阳极相,而静止电位高于混合 ψ_C 的

金属相是阴极相。

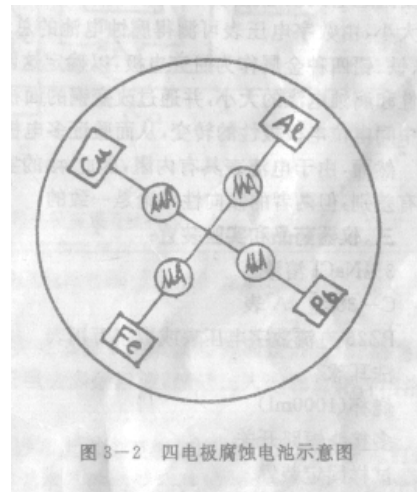
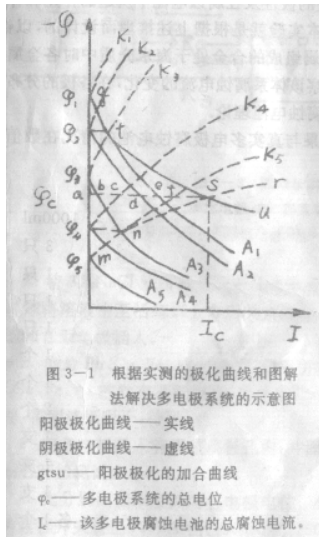
借鉴二元原电池的腐蚀系统极化图的概念，在考虑到多电极腐蚀电池的特点，就可以做出多电极系统的极化曲线图。以腐蚀极化曲线图的形式将所有的阳极极化曲线和阴极极化曲线进行加合和比较，就可以把任何数量电极的短路的(完全极化的)多电极腐蚀电池体系中每一个电极的极性及通过的电流的大小用图解的方法计算出来。这种图解的方法，是以下列两个原则为出发点：

- (1)、短路的多电极系统中各个电极的电位都近似于该系统的混合电位；
- (2)、当多电极系统处于稳定状态时，系统中的总的阳极电流的绝对值等于总的阴极电流的绝对值。

短路的多电极腐蚀电流的情况最具有实际意义，因为大多数腐蚀系统都是短路的腐蚀系统。

这一图解方法可以按下列方法完成。按照每个电极的面积值把其单独存在时测得的电流密度—电位曲线重作在电流强度—电极电位的总图上。在图 3—1 中示意地给出了五电极系统的这种图解。这里 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 、 ψ_5 为没有电流通过时，系统中各个电极在腐蚀条件下的稳定电位(对应于电极 1、2、3、4、5)，阳极极化曲线($\psi_1A_1 \sim \psi_5A_5$)用实线表示，而阴极极化曲线($\psi_1K_1 \sim \psi_5K_5$)则用虚线表示。这一图解可以表示出系统每一个电极的电流值与系统所建立的总电位的关系，多电极系统的这一总电位(ψ_C)将等于这样的电位：在该电位下，系统所有的阴极电流总合的绝对值等于系统的所有阳极电流的总合；也就是说它决定于所有阳极反应的加合的电流—电位曲线与类似的所有阳极反应的加合曲线的交点S，阳极的加合曲线(gust)和阴极的加合曲线(mnsr)是这样得到的，即在 ψ_1 和 ψ_5 之间的每一电位下把所有阳极反应的电流简单的相加起来，同时也在同一的电位区间内对应的把所有的阳极反应的电流值简单地加合起来。

阴极或阳极极化曲线和与横坐标轴相平行的直线 $\psi_C S$ 的交点的横坐标值就给出了这一系统中的每一个电极上的电流值和电流方向。在这一例子中，电极 4 和电极 5 与它们的阴极极化曲线与直线 $\psi_C S$ 相交，因此这些电极将起阴极作用，此时电极 4 和电极 5 上所流过的阴极电流的绝对值将对应正比于线段ac和af。



对于电极 1、2、和 3 来说，它们的阳极极化曲线与直线 $\psi_c S$ 相交，因此电极 1、2、3 在该系统中将起阳极作用，而在这些电极上的阳极电流值将对应地正比于线段 ae 、 ad 和 ab 。从这一图解我们可以看到，电位最正地电极的阳极极化曲线和电位最负的电极的阴极极化曲线在该作图过程中是多余的。因为它们不可能在 ψ_c 和 ψ_s 的电位区间与其他的阳极极化曲线和阴极极化曲线相加。

对于具有中间电位值的电极来说，实质上也需要一条阳极极化曲线，或是一条阴极极化曲线，但是在作出总图以前，还不可能预言多电极电池系统中该电极的阴极极化曲线参与加合，因此在一般情况下必须同时作出阴极极化曲线和阳极极化曲线。

参考图 1，使我们可以得出结论。电极中某一电极的极化率越小(或该电极的面积比越大)，也即极化曲线的行经越平坦，则该电极对其它电极的极性的影响也越大，举例说，增加最有效的阴极的面积将使中间的阴极转化为阳极。相反，减少强阳要的极化率(增加它的面积)或强阳极的电位较负(当极化率相同时)将促使中间的阳极转化为阴极状态。另一方面，若在相同的面积情况下，加入能强烈降低最有效的阴极的极化率，将使中间电位的电极转变为阳极。

从上述理论分析来看，用图解法确定多电极腐蚀电池中流过各电极的电流，各电极的极性及其腐蚀电池的总电位使很复杂的，但我们可设计一个实验来达到上述目的，只需要知道合金中各金属相及各相的相对比例，然后制备与各金属相同和相同物理化学性质的单电极，按相同的比例让它们处于同一介质中。将它们短路并在各电路中串入电流表(实验示意图如图 2 所示)根据流过电流表电流的大小和方向就可知道各电极的极性及在腐蚀电池中所起的作用和作用的大小，由数字电压表可测得腐蚀电池得总电位，本实验就是根据上述推理而设计得，以铝、铁、铅四种金属作为研究电极，以确定这四种金属组成的合金处于海水介质中时

各金属的极性和腐蚀电流的大小，并通过改变铜的面积来观察该体系腐蚀电流的变化，在各级的分布以及中间电位电极极性的转变，从而验证多电极系统腐蚀电池理论。

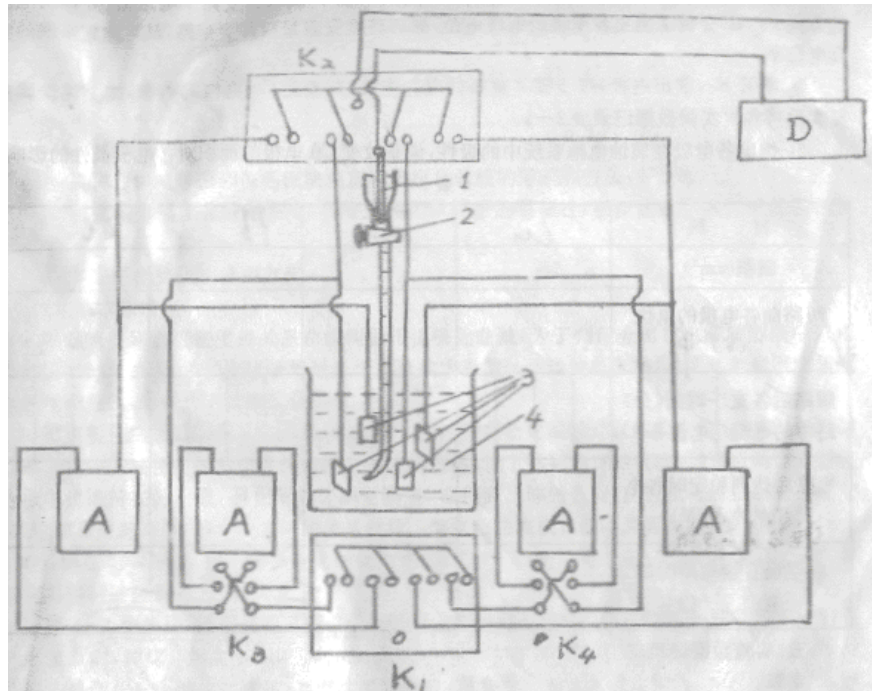
然而，由于电流表具有内阻，因此 ψ_c 的实验结果与真实多电极腐蚀电池的情况在数值上仍有差别，但两者的倾向性结论是一致的。

三、仪器药品与实验装置：

3%NaCl 溶液(1000ml)、C—38 型 UA 表(3 只)+、PZ26 直流数字电压表或数字万用表(1 只)、洗耳球(1 只)、烧杯 1000ml(1 只)、多接头短路开关(1 个)试样固定装置(1 个)、双刀双掷开关(2 个)、滴管(1 支)、鲁金毛细管(1 支)、饱和甘汞电极(1 支)、紫铜 碳钢 铝片 铅片(各 1 个)无水乙醇、工业滤纸、游标卡尺、脱脂棉球、饱和氯化钾溶液公用。

四、实验步骤：

1、将 3%NaCl 水溶液充入玻璃电解池中，将鲁金毛细管插入溶液并固定好，打开活塞用洗耳球将溶液中至活塞口上方后关紧活塞，用滴管吸去多余溶液，然后加入饱和氯化钾溶液，将饱和甘汞电极插入。



2、测量 Pb、Cu、Fe、Al 的暴露面积，并在刚玉砂布上由粗至细打磨至 180 目止(注意打磨 Pb、Cu、Fe、Al 不能混合，为什么?)，用浸过无水乙醇的脱脂棉球擦去试样表面的油脂油污，再用滤纸吸干，待用。

3、将各电极插入有机玻璃板孔内，并固定好，按图 3 接线，待电极试样浸入溶液 5-10 分钟后开始测试。

4、先分别测出未短路时各电极电位。先将接在Pb、Cu、Fe、Al的回路中的电流表量程分别将量程开关旋至 750ua档、150ua档、150ua档和 1000ua档。接通 k_2 即短路各电极，若

发现微安表光点反向偏置时，立即将 k_2 或 k_3 转换方向合上，分别于 k_1 接通短路各电要构成四电极腐蚀电池系统后，每隔 1 分钟，3 分钟，5 分钟，10 分钟读取各支路中电流值(并标明电流的方向)于 10 分钟末测出各电极的电极电位，然后将微安表量极开关短路，就可测定系统的混合电位 ψ_C 。

5、断开 k_1 ，取出电极，按步骤 2 重新处理各电极，并改变铜电极的表面积，按上述步骤重复实验将各次实验数据记录表 1。

6、指出各电极在腐蚀电池系统中的极性，说明改变铜电极的面积对各电极极性的影响。

表 1

| | | | | | |
|---------------------|---------------------|--|--|--|--|
| 材料 | | | | | |
| 面积(cm^2) | | | | | |
| 短路前各电极的电位(v) | | | | | |
| 短路后各支路中的电流 | 时间(分) | | | | |
| | 电流(μA) | | | | |
| 短路后达到稳定时各电极的电位(V) | | | | | |
| 各电极直接短路时的电位 | | | | | |

五、实验数据记录：

室温：_____ 介质：_____

参比电极：_____ 电极材料：_____

Pb _____ cm^2 Al _____ cm^2

Fe _____ cm^2 Cu _____ cm^2

六、思考与讨论：

1、在本实验讲义中若不将电流表量程开关置短路各电极短路后测得得各电极电位值不同，为什么？这与多电极系统腐蚀电池的理论是否矛盾？若将各电极直接短路，能否同时测出完全极化时的混合电位及流过各电极的电流值？

2、我们由串入各支路的电流表测得的电流时外电流还是多电极腐蚀电池的内电流？针

对各电极而言又是什么电流？

3、能不能在根据各电极单独存在时的稳定电位来判断多电极系统腐蚀电池中各电池的极性，混合电位和支路电流？