

ОТВЕТ Дж. Дж. КОУЛМЕНУ

М. Д. Кочергинский, П. Д. Луковцев

В опубликованной нами статье [1] было указано на необоснованность предположения Коулмена [2] о постоянстве потенциала всех частиц MnO_2 в агломерате окисномарганцевого электрода в начальной стадии его разряда. Это предположение привело Коулмена к ошибочному выводу о распределении плотности поляризующего тока с минимумом в середине агломерата.

Однако в замечании [3] на нашу статью [1] Коулмен считает физически необоснованным наше заключение о непостоянстве потенциала частиц MnO_2 в начальной стадии разряда окисномарганцевого электрода и указывает на якобы допущенную нами ошибку при выводе уравнения (1) [3], которое было использовано нами для доказательства ошибочности указанного выше вывода Коулмена о распределении плотности поляризующего тока внутри агломерата.

В связи с замечанием Коулмена [3] необходимо указать на следующее. Считая, что в начальный момент разряда не может быть разницы в значениях потенциала отдельных частиц MnO_2 , Коулмен связывает изменение потенциала этих частиц только с их восстановлением и пренебрегает нашим указанием на то, что «потенциал частиц двуокиси марганца является функцией объемной плотности поляризующего тока j_v в данной точке» (стр. 661 [1]). Таким образом, при включении тока измеряемая величина потенциала ϕ частиц MnO_2 определяется не только степенью восстановления этих частиц, но и величиной возникающей при этом поляризации, а также наличием омических потерь напряжения, имеющих разную величину для частиц, находящихся в различных слоях агломерата.

В своей заметке [3] Коулмен дает подробный анализ уравнения (1) [3], выведенного нами на основе предположения Коулмена о постоянстве потенциала ϕ частиц MnO_2 . Результаты этого анализа совпадают с нашими выводами и, таким образом, указывают на физическую необоснованность предположения Коулмена, положенного в основу вывода уравнения (1) [3]. При этом следует указать, что в практически используемых марганцево-цинковых элементах сопротивление проводящего скелета агломерата всегда меньше сопротивления электролита в порах агломерата. Поэтому мы не считали необходимым рассматривать в статье [1] следствия, вытекающие из иных предположений о величинах указанных сопротивлений.

Последующая корректировка Коулменом уравнения (1) [3] с целью ликвидации мнимого «парадокса» путем введения поправок на падение напряжения при прохождении тока через частицы MnO_2 эквивалентно отказу от предположения об одинаковом потенциале частиц MnO_2 в начале разряда, так как указанное падение различно для частиц, находящихся в разных слоях агломерата.

Экспериментальные методы определения изменений потенциала ϕ частиц MnO_2 в реальных условиях их работы в агломерате не позволяют отдельно измерить такие составляющие этих изменений, которые зависят от плотности тока, т. е. поляризацию частиц MnO_2 и омические потери, связанные, например, с прохождением тока через частицы MnO_2 . Принятый в работе [1] экспериментальный метод дал возможность определить наряду с потенциалом ϕ частиц MnO_2 только омические потери на электропроводном (графитовом) скелете и в порах агломерата, заполненных электролитом.

Все сказанное выше указывает на необоснованность как замечаний, сделанных Коулменом [3], так и некоторых выводов его более ранних работ [2].

Поступило
7. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Кочергинский и П. Д. Луковцев, Журн. физ. хим., 28, 661, 1954.
2. G. G. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 445, 1946; Journ. Electrochem. Soc., 98, 26, 1951.
3. Дж. Дж. Коулмен, Журн. физ. химии, 29, 1323, 1955.