

Вапиров В.В., Ханина Е.Я., Волкова Т.Я.

Основы электрохимии

**Учебное пособие для студентов
инженерно-технических специальностей университетов**

1. Окислительно-восстановительные реакции

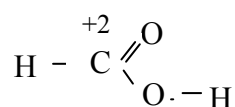
1.1. Степень окисления

Каждый элемент в химическом соединении характеризуется определенной степенью окисления. Это связано с тем, что электроны, образующие химическую связь, могут быть по-разному распределены между элементами. Если химическая связь образована одинаковыми атомами, валентные электроны являются в равной степени общими и ни один из элементов не обладает эффективным электрическим зарядом. В ковалентной связи между различными атомами электроны смещены к более электроотрицательному элементу, в результате чего последний приобретает некоторую долю отрицательного заряда, а элемент, от которого смещены электроны – такую же долю положительного. В соединениях с ионной связью происходит почти полная передача электронов с образованием ионов. Для характеристики состояния элемента в молекуле и введено понятие степени окисления.

Степень окисления – условный электрический заряд, который может получить атом, если бы все электроны, образующие с ним химическую связь, были бы полностью смещены к более электроотрицательному элементу.

Обращает на себя внимание то, что степень окисления – величина формальная. Так, например, в молекуле HI ни атом водорода, ни атом йода не обладают целочисленными положительными или отрицательными зарядами, однако степень окисления водорода и йода в HI равны соответственно +1 и –1. Иными словами, степень окисления определяют исходя из предположения, что все связи в молекуле ионные и молекула состоит из ионов.

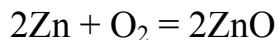
Не отражая истинного эффективного заряда атома в молекуле, степень окисления не всегда совпадает и с валентностью элемента. В молекуле муравьиной кислоты углерод является четырехвалентным, однако проявляет степень окисления +2.



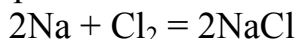
В результате многих химических реакций распределение электронов у одного и того же элемента, входящего в состав исходных веществ и продуктов реакции, может принципиально отличаться. При этом, несмотря на формальность, степень окисления отражает изменение электронного окружения элемента.

Химические реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.

В окислительно-восстановительной реакции один из элементов теряет электроны (окисляется), а другой их приобретает (восстанавливается). Однако не следует понимать, что при этом всегда происходит полная передача электронов от одного атома к другому. При окислении цинка кислородом



цинк только частично передает валентные электроны атому кислорода, но при этом меняет степень окисления от 0 до +2. При химическом взаимодействии натрия с хлором



происходит почти полный перенос электрона от натрия к хлору и степени окисления элементов в молекуле NaCl совпадают с зарядами ионов.

При окислении элемента его степень окисления всегда увеличивается, а при восстановлении – уменьшается.

Элемент, восстанавливающийся в результате реакции, выступает в роли окислителя, а окисляющийся – в роли восстановителя. Процессы окисления и восстановления между собой тесно взаимосвязаны и один не возможен без другого.

В роли восстановителей в химической реакции могут выступать вещества, которые содержат элементы, способные отдавать электроны (окисляться), повышая при этом свою степень окисления. К типичным восстановителям относятся элементы главных подгрупп I и II группы периодической системы Д.И. Менделеева, водород и вещества, содержащие в своем составе атомы в состоянии низшей степени окисления – сероводород, аммиак, а также ионы, хлорид-анион, иодид-анион и т.д.

Роль окислителя могут выполнять вещества, содержащие элементы в высшей степени окисления, так как они способны только к восстановлению. К ним относятся азотная кислота, селеновая кислота, концентрированная серная кислота, бихромат калия и т.д. В роли окислителя могут выступать и элементы, способные к расширению своего электронного окружения (галогены, кислород, азот).

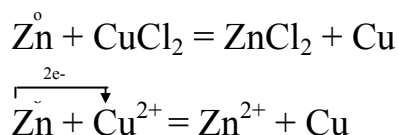
Вещества, образованные элементами в промежуточных степенях окисления, в зависимости от условий, могут выполнять функцию, как окислителя, так и восстановителя.

1. 1.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

В реакциях окисления-восстановления донор и акцептор электронов могут находиться в одном или в разных веществах. В зависимости от этого окислительно-восстановительные реакции подразделяют на:

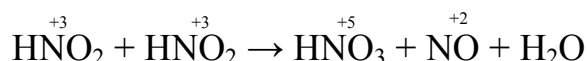
Межмолекулярные реакции

Атомы, выполняющие функцию донора и акцептора электронов, находятся в различных веществах.

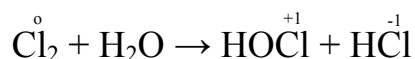


Реакции диспропорционирования

Переход электронов в данном типе реакций осуществляются между *одинаковыми* элементами одного вещества.



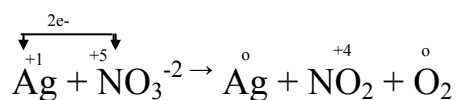
Эти элементы могут находиться, как в указанном выше примере, в разных молекулах, так и в одной.



Так как реакции диспропорционирования предусматривают переход двух атомов из одинаковой степени окисления в различные, степень окисления элементов до реакции должна быть промежуточной, позволяющей им выступать в роли как донора, так и акцептора электронов.

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Переход электронов в этих реакциях происходит между атомами, принадлежащих одной молекуле, в результате чего образуются более простые вещества.



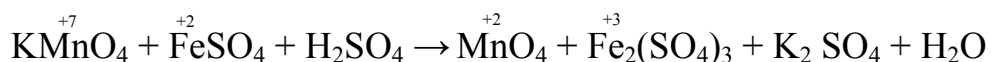
2. 1.3. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнения окислительно-восстановительного процесса необходимо знать продукты реакции, которые устанавливаются либо экспериментально либо на основе известных свойств веществ. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях осуществляется двумя методами – методом электронного баланса и методом электронно-ионного баланса.

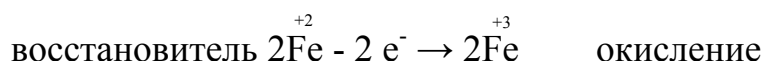
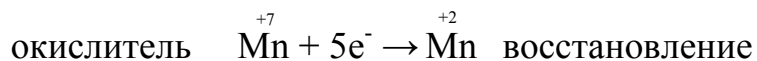
Метод электронного баланса

Рассмотрим применение метода электронного баланса на примере окисления сульфата железа пермангатом калия. Для расстановки коэффициентов поступают следующим образом.

1. Записывают схему окислительно-восстановительной реакции и определяют элементы, изменившие степень окисления.

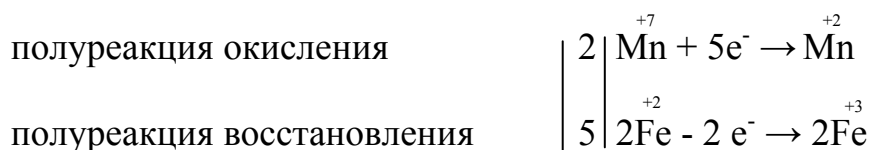


2. Несмотря на то, что процессы окисления и восстановления взаимосвязаны и восстановитель отдает электроны окислителю, эти процессы записывают отдельно, указывая при этом число отданных или принятых электронов.

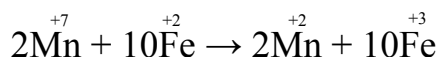


В окислительно-восстановительной реакции не образуется свободных электронов, поэтому число отдаваемых и приобретаемых электронов должно быть сбалансировано. Общее число перемещающихся электронов находят по правилу наименьшего общего кратного (НОК), а коэффициенты в полуреакциях окисления и восстановления делением НОК на количество приобретенных и отданных электронов.

Таким образом, уравнения полуреакций принимают вид



Складывая два уравнения с учетом найденных коэффициентов и производя его алгебраическое решение, получают краткое ионное уравнение:



Коэффициенты из краткого ионного уравнения переносят в полное молекулярное, а затем подбором подводят баланс в левой и правой части уравнения.

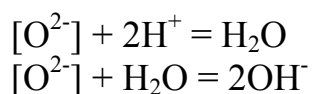


Метод электронно-ионного баланса

Для расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительном уравнении реакции протекающей в растворе наиболее оправдано использовать метод электронно-ионного баланса. Преимущество данного метода в том, что нет необходимости пользоваться формальной величиной

степени окисления, так как для многих реакций в растворах она лишена физического смысла. Например, частица Mn, которой мы оперировали в методе электронного баланса, в водном растворе существовать не может и под действием воды переходит в MnO_4^- . Таким образом, в методе электронно-ионного баланса рассматриваются реально существующие частицы в растворе. Кроме того, этот метод позволяет учитывать роль среды (H_2O , H^+ , OH^-) на протекание окислительно-восстановительной реакции.

Необходимо помнить, что если в результате реакции частица теряет кислород в форме $[\text{O}^{2-}]$, то его акцептором в кислой среде являются ионы водорода, а в нейтральной и щелочной средах – вода



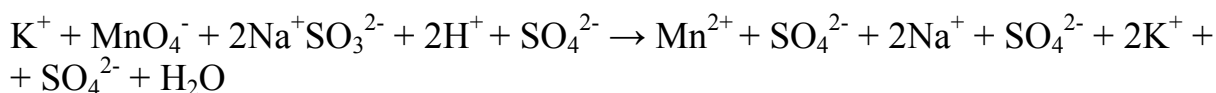
И наоборот, в щелочной среде донором O^{2-} являются группы OH^- , а в кислой и нейтральной – H_2O . Участие среды в данных процессах неизбежно, так как частицы $[\text{O}^{2-}]$, вследствие высокой реакционной способности, появятся в свободном виде не могут и должны быть связаны в устойчивую форму.

Применяя метод электронно-ионного баланса, расставим коэффициенты в уравнениях окисления сульфита натрия перманганатом калия в различных средах.

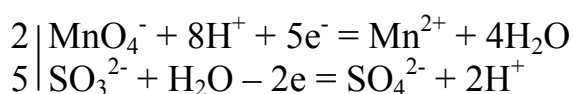
1. В кислой среде происходит обесцвечивание раствора перманганата калия, первоначально имевшего розовую окраску, что указывает на переход окрашенных ионов MnO_4^- в бесцветные катионы Mn^{2+} . Уравнение протекает по следующей схеме:



В этом методе учитывают конкретные формы ионов, участвующих во взаимодействии, поэтому уравнение записывают в ионном виде.

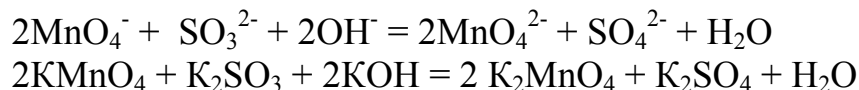
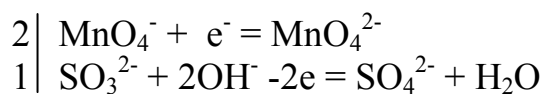


Процессы восстановления и окисления записываются в виде полуреакций:



Суммируя две полуреакции получаем ионное уравнение:

Используя тот же подход для нахождения стехиметрических коэффициентов запишем



2. Электродный потенциал

Одним из центральных понятий в электрохимии является электродный потенциал, который связан с возникновением двойного электрического слоя на границе металл-раствор.

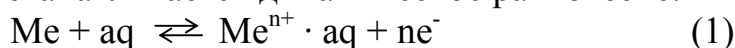
Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала на примере ионно-металлического электрода, который представляет собой металлическую пластину, погруженную в полярную жидкость.

Как известно, в кристаллической решетке металлов находятся как атомы, так и ионы, связанные подвижным равновесием:



где Me – атом металла, Me^{n+} – ион металла, n – заряд иона, e^- – электрон.

Под действием полярных молекул воды ионы поверхностного слоя металла гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на металле создают отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует выходу катионов в раствор, часть же катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входят в узлы кристаллической решетки металла, которую они покинули. При достижении равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождением в металл устанавливается динамическое равновесие.



где aq – молекулы воды.

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя (рис. 1), который напоминает плоский конденсатор, одна из обкладок которого представлена поверхностью металла, а другая – слоем ионов, находящихся в растворе.

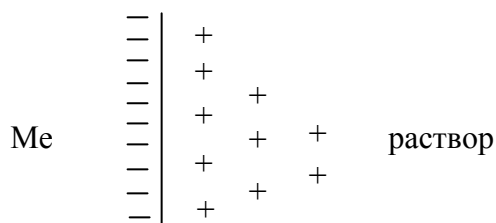


Рис. 1 Двойной электрический слой на границе раздела фаз металл – раствор

Однако ионный слой не весь сосредоточен у поверхности металла, а вследствие теплового движения частично размыт в растворе. На границе раздела фаз металл – раствор (как и в случае между обкладками конденсатора) возникает разность электростатических потенциалов, которую называют скачком потенциала или электродным потенциалом.

Аналогичный процесс можно наблюдать и при погружении металла в водный раствор собственной соли. Здесь могут наблюдаться три случая:

1. Вследствие увеличения концентрации катионов в растворе равновесие (1) будет смещено в сторону входа катионов в узлы кристаллической решетки, поэтому отрицательный заряд электрода в растворе собственной соли будет меньше, чем в чистой воде.

2. Изменяя концентрацию соли в растворе, можно добиться того, что образование двойного электрического слоя не произойдет.

3. Малоактивные металлы: медь, серебро, золото, платина и другие характеризуются наличием прочной металлической решетки (высокой энергией связи катиона с электроном). В данном случае окисление металла происходит с трудом, в то время как катионы из раствора активно осаждаются на поверхность металла. Электрод в этом случае заряжается положительно, а раствор отрицательно, из-за избытка оставшихся в нем анионов.

Таким образом, строение двойного электрического слоя, а следовательно, и электродный потенциал зависят от металла, который используют в качестве электрода, концентрации катионов металла в растворе, оказывающей влияние на равновесие (1), и температуры, которая влияет на K_p .

Зависимость электродного потенциала от концентрации катионов в растворе и температуры описывается уравнением:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})} \quad (2)$$

где n – число e^- участвующих в окислительно-восстановительной реакции, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, $a(\text{ox})$, $a(\text{red})$ – активности, соответственно, окисленной и восстановительной формы. Если рассматривать потенциал металла в растворе его собственной соли, то при $P = 101,3$ кПа и $T = 298$ К активность чистого металла постоянна и принята равной единице, следовательно $a(\text{red}) = a(\text{Me}) = 1$. В этом случае выражение (2) упрощается:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+}) \quad (3)$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации. Уравнение (2) носит название уравнения Нернста, которое характеризует электродный потенциал в условиях отличных от стандартных. В данном уравнении φ^0 – стандартный электродный

потенциал. Стандартным электродным потенциалом считают потенциал, возникающий при погружении металлического электрода в раствор собственной соли при стандартных условиях ($T = 298$, концентрация катионов металла – $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и измеренный относительно водородного электрода. Если в уравнении (2) подставить значения соответствующих констант R , T и F , то с учетом перехода от \ln к \lg получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

2.1. Измерение электродного потенциала

Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе металл – раствор, невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод. В таком случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт. Согласно международному соглашению таким стандартным электродом является водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой тонким слоем платиной черни и опущенной в водный раствор серной кислоты с активной концентрацией $a(\text{H}^+)$, равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через этот раствор пропускается ток чистого водорода под давлением $101,3 \text{ кПа}$, который омывает платиновую пластину. Избыток водорода удаляется через верхнюю трубку (рис. 2). Платина, как и многие другие металлы этой группы, способна насыщаться водородом, в результате чего вся поверхность платиновой пластинки оказывается покрытой слоем водорода. В результате адсорбции на платине в газовой форме устанавливается равновесие



Таким образом, водородный электрод, подобно металлическому, представляет собой восстановительную форму H^0 , погруженную в раствор, содержащий окисленную форму H^+ .

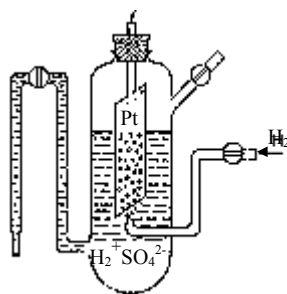
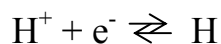


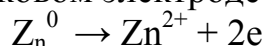
Рис. 2. Строение водородного электрода

Между поверхностным слоем водорода на платине и раствором устанавливается равновесие

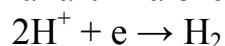


и возникает разность потенциалов, которая, как указано выше, принята равной нулю.

Для измерения величины стандартного электродного потенциала металлического электрода, данный электрод соединяют с водородным электродом проводником первого рода. При замыкании электрической цепи вследствие разности электродных потенциалов начнется движение электронов от электрода с меньшим потенциалом (обладающие избытком электронов) к электроду с большим потенциалом (обладающим меньшим количеством электронов). Так, если в качестве измеряемого электрода выступает цинк, то движение электронов будет направлено от цинка к платине. Уменьшение электронов на цинковой пластине будет смещать равновесие в сторону выхода катионов цинка в раствор, а следовательно на цинковом электроде будет протекать процесс окисления.



На водородном электроде катионы H^+ принимают электроны и восстанавливаются.



Принято считать электрод, на котором протекает процесс окисления – анодом, а на котором процесс восстановления – катодом.

Зная величину ЭДС, измеренную в такой системе, можно легко вычислить потенциал электрода (метод измерения ЭДС разобран в разделе 3).

Так как в рассматриваемом процессе катодом является водородный электрод, а $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$

$$- \varphi_A = \text{ЭДС}$$

Если потенциал измеряемого электрода больше водородного, то движение электронов будет направлено от платины к металлу и величина потенциала электрода будет положительной.

2.2. Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить все металлы по возрастанию величины стандартного электродного потенциала, получают ряд напряжений металлов, который представляет собой электрохимическую характеристику металлов. В этом ряду, чем ниже алгебраическая величина электродного потенциала, тем с большей легкостью данный металл отдает электроны (окисляется) и тем самым проявляет более высокую восстановительную способность. Например, $\text{Ca}(\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 = -2,8 \text{ В})$ является

лучшим восстановителем, чем железо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - 0,44 \text{ В}$). Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем тяжелее данный металл отдает электроны, а катион, соответствующий данному металлу, является более активным акцептором электронов. Например, катион Cu^{2+} более сильный окислитель, чем Zn^{2+} , а тем более Cu^{2+} . Таким образом, в электрохимическом ряду напряжений с возрастанием величины стандартного электродного потенциала металлов увеличивается окислительная способность катионов, соответствующих этим металлам, восстановительная же способность атомов металлов в этом ряду уменьшается. С уменьшением стандартного электродного потенциала наблюдается зависимость, противоположная, рассмотренной выше.

Таблица 1

Электрохимический ряд напряжений металлов

Электрод	, В	Электрод	, В
Li^+/Li	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,924	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,127
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Na^+/Na	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Al^{3+}/Al	-1,70	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,607	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Zr^{4+}/Zr	-1,58	Cu^+/Cu	+0,52
Mn^{2+}/Mn	-1,18	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	+0,79
V^{2+}/V	-1,18	Ag^+/Ag	+0,80
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Cr^{3+}/Cr	-0,74	Au^{3+}/Au	+1,50
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^+/Au	+1,70

Все металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, имеют более отрицательный потенциал, чем у водорода, а следовательно, в стандартных условиях могут быть окислены H^+ . По этой причине эти металлы могут вытеснять водород из растворов разбавленных сильных минеральных кислот. Металлы, расположенные после водорода, не вытесняют водород из растворов разбавленных кислот.

Потенциал водородного электрода зависит от концентрации катионов H^+ в растворе

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

Так как величина $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}$$

Из этого следует, что металлы, имеющие более отрицательный потенциал, чем $-0,413 \text{ В}$, могут восстанавливать водород из воды. К ним относятся металлы, включая кадмий. Однако на практике не все металлы, расположенные до кадмия, вытесняют водород из воды, а металлы, расположенные до водорода – водород из растворов кислот. Это происходит потому, что при окислении некоторых металлов на их поверхности образуются нерастворимые пленки, препятствующие дальнейшему взаимодействию. Примером этому может служить пассивирование свинца в серной кислоте из-за нерастворимости соли PbSO_4 . Металлы в ряду электрохимического напряжения до магния взаимодействуют с водой, магний вытесняет водород из горячей воды, а все последующие металлы, включая кадмий, образуют на поверхности нерастворимые гидроксиды и не взаимодействуют с водой.

Таким образом, электрохимический ряд напряжений металлов нужно использовать с учетом особенностей данного химического процесса.

2.3. Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительным называют потенциал, возникающий на границе платинового электрода и раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества. Для примера рассмотрим платиновую пластину, погруженную в водный раствор солей FeCl_2 и FeCl_3 .

Платина является инертным металлом и поэтому переход катионов платины в раствор невозможен.

Катионы Fe^{3+} являются окисленной формой по отношению к катионам Fe^{2+} и могут восстанавливаться, отбирая при этом электроны у платинового электрода и заряжая его положительно. Катионы Fe^{2+} являются восстановленной формой и отдают электроны платине, окисляясь до Fe^{3+} . При достижении равенства скоростей процессов окисления и восстановления устанавливается химическое равновесие.

Суммарный окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации как окисленной (Fe^{3+}) так и восстановительной (Fe^{2+}) формы катионов железа в растворе и определяются уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $\varphi_{\text{ox/red}}^0$ считают потенциал, возникающий на платиновом электроде, погруженном в раствор с концентрацией окисленной и восстановительной формы, равной 1 моль/л при температуре 298 К.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов относительно стандартного водородного электрода. Некоторые значения $\varphi_{\text{ox/red}}^0$ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	0,076
$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0,252
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,29
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588
$\text{J}_2 + 2\text{e} = 2\text{J}^-$	0,621
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{O}$ (при pH=7)	0,815
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CrOH}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,26
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,39
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01

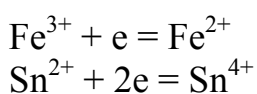
2.4. Направление окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию хлорида железа (III) с хлоридом олова (II), которая протекает по схеме:



Для предсказания возможности протекания данной реакции необходимо рассчитать величину изобарно-изотермического потенциала ΔG . Реакция протекает в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Однако для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса могут служить величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Представим реакцию (5) в виде:



Каждая из этих реакций характеризуется своим потенциалом ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$. $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,153 \text{ В}$).

Так как перемещение электрона возможно от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, так и окислительно-восстановительная реакция протекает от меньшего значения окислительно-восстановительного потенциала к большему. На электроде с меньшим значением φ идет процесс окисления, а на электроде с большим значением φ – восстановления. Следовательно, в стандартных условиях катионы Fe^{3+} могут окислить катионы Sn^{2+} , так как значение $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$.

С увеличением концентрации катионов Sn^{4+} величина окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0$ увеличивается, а с увеличением концентрации Fe^{2+} величина $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ уменьшается. Окислительно-восстановительная реакция возможна до установления в системе равенства потенциалов. Таким образом, разность $\Delta\varphi$ (т.е. ЭДС) при стандартных условиях может служить критерием возможности протекания процесса. Окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении от меньшего окислительно-восстановительного потенциала к большему до состояния равновесия. В этом же направлении изменяется (уменьшается) свободная энергия Гиббса, которая связана с изменением потенциала уравнением

$$\Delta G = -nF\Delta\varphi$$

где n - число электронов,

F – число Фарадея.

3. Гальванический элемент

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток. Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником. Работа гальванических элементов основана на пространственном разделении процессов окисления и восстановления.

Например, если из окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu составить электрохимическую цепь (цинковую и медную пластинки поместить соответственно в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 , разделенные диафрагмой), то получим гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 3).

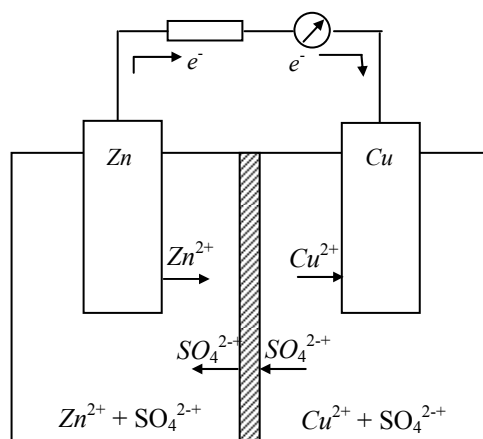
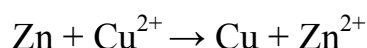


Рис. 3. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

На границе раздела фаз металл – раствор возникает двойной электрический слой и устанавливаются равновесные электродные потенциалы, характеризующие равновесие для цинкового электрода $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ и для медного электрода $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$.

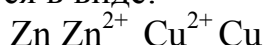
Для внешней цепи этой электрохимической системы цинковый электрод станет отрицательным полюсом ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$), а медный – положительным ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 V$). Если замкнуть внешнюю цепь, то вследствие разности потенциалов цинка и меди, часть электронов с цинковой пластины перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном слое у цинка (его потенциал повысится) и у меди (ее потенциал понизится). Изменение потенциала связано с изменением концентрации катионов металла у электродов. Обе системы Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu снова стремятся к равновесию за счет окисления цинка ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$) и восстановления меди ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$). Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода, где их избыток к цинковому, а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} - в обратном направлении, обеспечивая протекание ионного тока в растворе. Суммарный процесс выражается тем же уравнением реакции, что и при непосредственном взаимодействии окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu .



Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительный и восстановительный процессы оказываются

разделенными пространственно: на положительном электроде (катоде) происходит процесс восстановления, а на отрицательном (аноде) – процесс окисления.

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов. Наибольшего значения работа гальванического элемента достигает при изотермическом обратимом проведении реакции. В этом случае разность потенциалов максимальна и называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС). При схематической записи гальванического элемента границу раздела между металлом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между растворами – двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби, например, записывается в виде:



ЭДС элемента (E) равна разности электродных потенциалов Cu и Zn . Так как ЭДС величина положительная, то для ее расчета от потенциала катода вычитают потенциал анода ($E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,1 \text{ В}$).

Измерить ЭДС элемента можно скомпенсировав ее от внешнего источника (противоположно направленной ЭДС) – компенсационным методом (рис. 4). Перемещая подвижный контакт K , можно подобрать такое положение на потенциометре, при котором ток в цепи будет отсутствовать и в системе у электродов достигается равновесие, т.е. создаются условия, необходимые для протекания обратимых полуреакций и электрическая работа элемента будет максимальна. Следовательно, падение напряжения на участке AK и есть ЭДС гальванического элемента.

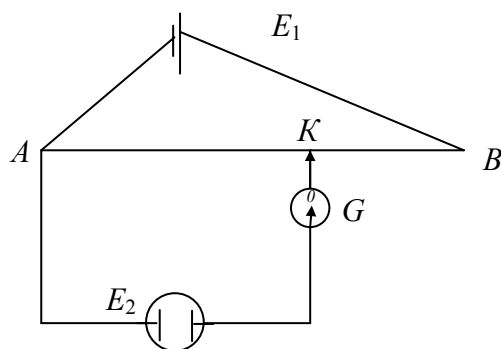


Рис. 4. Схема компенсационного измерения ЭДС

E_1 – внешний источник

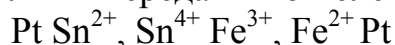
E_2 – гальванический элемент, AB – потенциометр

K – подвижный контакт, G – гальванометр.

Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое входное сопротивление.

В рассмотренном элементе Даниэля-Якоби материал электрода сам участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Такие элементы

называются элементами с активным электродом. В окислительно-восстановительных гальванических элементах с инертными электродами металл электрода служит лишь передатчиком электронов. Например,

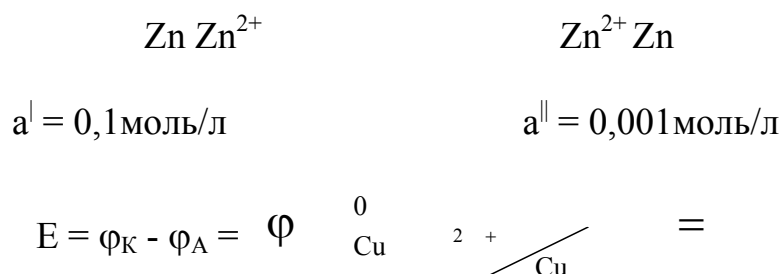


Один полуэлемент (электрод) представляет собой раствор, состоящий из смеси солей Sn^{2+} и Sn^{4+} , в который погружен платиновый электрод. На поверхности электрода устанавливается равновесие $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e$, которое определяет потенциал электрода (в стандартных условиях) $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}$. В другом полуэлементе платиновый электрод

погружается в раствор смеси солей Fe^{3+} и Fe^{2+} (например, FeCl_3 и FeCl_2). На его поверхности устанавливается равновесие $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$, характеризующее в стандартных условиях потенциалом $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$.

Следовательно, при замыкании внешней цепи, состоящей из этих двух полуэлементов, один из них будет выступать анодом ($\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$), а второй – катодом ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$) и $E = 0,77 \text{ В} - 0,15 = 0,62 \text{ В}$.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя одинаковые электроды и один и тот же раствор, но разной концентрации. **В этом случае гальванический элемент называется концентрационным** и работает он за счет выравнивания концентраций растворов.



3.1 Поляризация и перенапряжение

ЭДС работающего элемента всегда меньше той расчетной величины, которая отвечает обратимой электрохимической реакции. Причиной этого является поляризация.

Поляризацией называется явление изменения потенциала от своего равновесного значения при протекании тока. Если в отсутствие тока система находится в равновесии, то мерой поляризации служит перенапряжение:

$$\eta = \varphi_{\text{P}} - \varphi(i)$$

где φ_{P} – равновесный потенциал, $\varphi(i)$ – потенциал при протекании тока.

Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса, который включает в себя по крайней мере три стадии:

1. подвод реагентов к электроду;
2. собственно электрохимическая реакция;
 - а) стадия разряда (окисления-восстановления), например, $H^+ + e \rightarrow H$;
 - б) химическая реакция, сопровождающая стадию разряда $2H \rightarrow H_2$.
3. отвод продуктов реакции.

Соответственно, в зависимости от характера самой медленной стадии различают три вида поляризации:

1. *концентрационная поляризация* – изменение потенциала электрода по сравнению с исходным равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов. Этот вид поляризации наблюдается при работе элемента Даниэля-Якоби. При окислении цинкового электрода в приэлектродном слое накапливаются катионы цинка Zn^{2+} и согласно уравнению Нернста, потенциал этого электрода увеличивается. И, наоборот, у медного электрода концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается вследствие их восстановления, и потенциал медного электрода уменьшается.

2. *Химическая поляризация* связана с изменением химической природы электрода. Так в элементе Вольта $Zn \ H_2SO_4 \ Cu$ поверхность медного электрода (катода) насыщается водородом ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) и образуется «водородный» электрод, потенциал которого имеет более низкое значение, чем потенциал медного электрода.

3. Изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимических стадий реакций – называется *электрохимической поляризацией* и характеризуется перенапряжением перехода. Эта стадия играет главную роль в электрохимической кинетике, т.к. на перенос заряда непосредственно влияет потенциал электрода. Связь между перенапряжением перехода и плотностью тока выражается уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i$$

Константа «b» зависит от природы окислителя и восстановителя, температуры, «a» – от природы окислителя и восстановителя, состава раствора, температуры, материала электрода, «i» - плотность тока.

При использовании гальванического элемента, как источника питания, важное значение приобретает процесс устранения поляризации – так называемая деполяризация. Так, например, перемешивание раствора способствует уменьшению концентрационной поляризации.

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности тока, протекающего в системе, так называемую поляризационную кривую. Согласно первому закону Фарадея, ток, протекающий в системе, пропорционален количеству

вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е. скорости электрохимической реакции. Так как в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале токи могут быть разными, то скорость реакции относят к единице площади поверхности электрода и характеризуют плотность тока

$$i = \frac{I}{S}$$

На рисунке 5 представлены поляризационные кривые элемента Даниэля-Якоби.

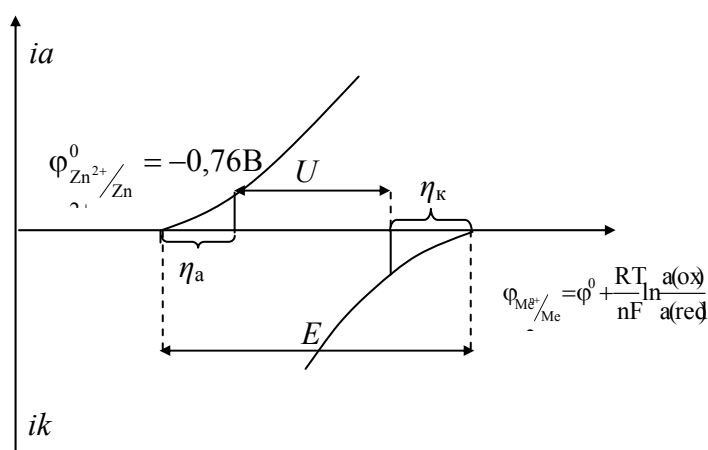


Рис. 5. Поляризационные кривые, характеризующие работу гальванического элемента

E – ЭДС гальванического элемента

U – напряжение, снимаемое с клемм

η_a и η_k - анодное и катодное перенапряжение, соответственно.

Скорость электрохимической реакции, протекающей на аноде, характеризуют плотностью анодного тока (i_a), на катоде – плотностью катодного тока (i_k). Перенапряжение обусловлено конечной скоростью электродной реакции и количественно характеризует замедленность протекания отдельных ее стадий.

Напряжение « U », измеряемое на электродах при протекании в системе плотности тока i , меньше, чем ЭДС. Чем больше ток в системе, тем сильнее отклонение потенциала от равновесного, т.е. тем выше поляризация и меньше U .

4. Электролиз

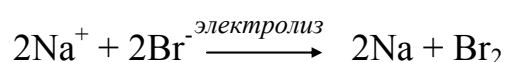
Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Процессы окисления и

восстановления и в этом случае пространственно разделены: они протекают на разных электродах. На отрицательном электроде (катоде) происходит восстановление катионов, а на положительном электроде (аноде) – окисление анионов. Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов: состава электролитов, материала электрода, режима электролиза (i , T).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов. В качестве примера рассмотрим электролиз расплава бромида натрия. В расплаве соли бромида натрия NaBr существуют ионы Na^+ и Br^- . При подведении напряжения к электродам через расплав начнет протекать электрический ток.

Катионы Na^+ подходят к катоду и восстанавливаются до металлического натрия, за счет электронов, поступающих к электроду от внешнего источника $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$. К аноду подходят бромид-ионы Br^- и окисляются до Br_2 , отдавая электроны во внешнюю цепь $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$.

Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных реакций и для бромида натрия она выразится уравнением:

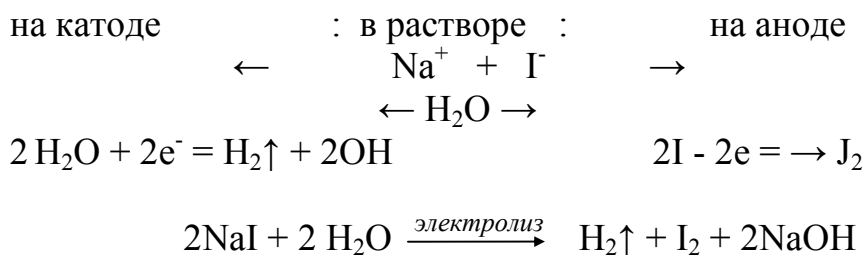


Электролиз водных растворов электролитов осложняется участием в электродных реакциях молекул воды, способных восстанавливаться на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\varphi_{\text{Me}}^0 = -0,41 \text{ В}$) и окисляться на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi_{\text{Zn}}^0 = 0,814 \text{ В}$). На электродах возможно и разрядка ионов H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой.

Из нескольких возможных параллельных электродных процессов будет протекать тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины электродных потенциалов соответствующих равновесных систем.

В общем случае на аноде легче окисляются атомы, молекулы или ионы с наименьшим электродным потенциалом, а на катоде восстанавливаются те ионы, молекулы, атомы, потенциалы которых наиболее высокие.

Например, при электролизе нейтрального водного раствора NaI на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как $\varphi_{\text{Me}}^0 = -0,41 \text{ В}$, а $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 = -2,71 \text{ В}$. Окисляются же на аноде ионы I^- , так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 0,536 \text{ В}$, а $\frac{I}{S} = 0,814 \text{ В}$. Схематически это можно записать следующим образом:



Для качественного предсказания результатов электролиза водных растворов электролитов можно руководствоваться следующими практическими правилами:

Для процессов на катоде:

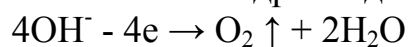
1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие электродный потенциал положительнее водородного (от Cu^{2+} до Au^{3+}).
2. Катионы металлов, электродные потенциалы которых отрицательнее потенциала алюминия включительно, не восстанавливаются, на катоде идет восстановление молекул воды или ионов H^+ .
3. При электролизе солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и водород.

Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так из смеси Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} сначала будут восстанавливаться катионы меди, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$, затем катионы олова $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ и, наконец, катионы хрома $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}$.

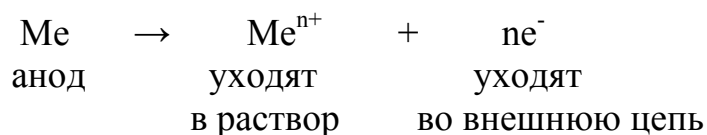
Для процессов на аноде:

Характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различаются нерастворимые (инертные) электроды и растворимые (активные) электроды. Инертные электроды изготавливаются обычно из платины, графита, иридия. В процессе электролиза они служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. При использовании инертных электродов:

1. в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания их $\varphi (\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-)$;
2. при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородосодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), на аноде окисляются молекулы воды.
3. в щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы:



При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, никеля, серебра и т.д.) анодному окислению будет подвергаться сам материал анода:



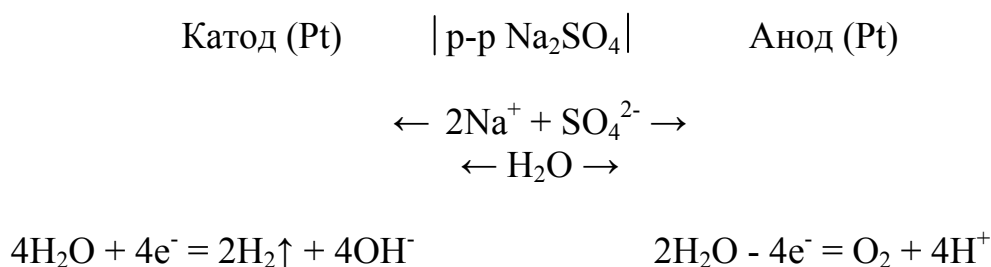
Так, например, при электролизе раствора сульфата меди с медным анодом происходит его растворение, поскольку потенциал системы $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (0,34 В) меньше потенциалов других возможных анодных процессов: $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2,01 В) и $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (1,23 В при $\text{pH} < 7$).

Как будет показано ниже, указанные правила не являются догмой, а руководством к действию и зачастую процессы на аноде и катоде осложняются, так как на практике электрохимические процессы проводят в условиях отличных от стандартных.

Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов:

1. Как протекает электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами.

Схематически процесс можно представить так:

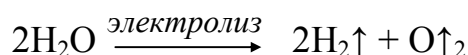


Из вышеприведенной схемы видно, что если катодное и анодное пространство будут разделены перегородкой, то в прикатодном пространстве будут накапливаться катионы Na^+ гидроксид-анионы, образующиеся в результате восстановления воды. При упаривании воды из этого раствора может быть выделен NaOH . Около анода среда становится кислой, вследствие окисления воды, в результате чего в этой области накапливается серная кислота.

Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду.

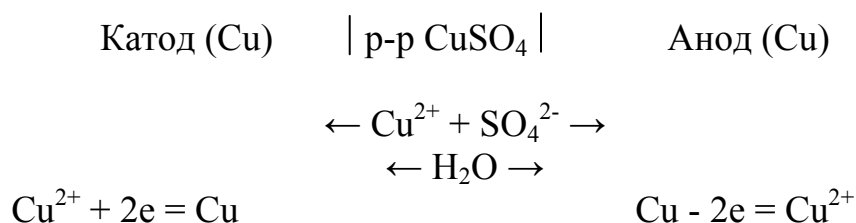


Электролиз водного раствора Na_2SO_4 в конечном итоге сводится к электролизу воды, которая окисляется на аноде и восстанавливается на катоде.



2. Как протекает электролиз водного раствора сульфата меди с применением электродов из меди.

Схематически процесс изобразится следующим образом:



Медный анод растворяется, ионы меди Cu²⁺ перемещаются к катоду и там восстанавливаются до свободного металла. При равных площадях электродов количество соли в растворе остается неизменным: сколько меди растворяется на аноде, столько же ее восстанавливается на катоде.

4.1. Напряжение разложения электролита. Поляризация электродов

Протекание электрического тока через электрическую ванну приводит к сдвигу потенциалов от их равновесных значений, отвечающему определенной плотности тока, т.е. к поляризации электродов.

Рассмотрим электролиз 0,1М раствора HCl. Если к электродам приложить небольшую разность потенциалов от внешнего источника тока, а затем постепенно ее увеличивать, то можно зафиксировать изменение силы тока в цепи в зависимости от приложенного напряжения (рис. 6). Лишь при определенном напряжении (1,3 В) происходит резкое увеличение тока в цепи и одновременно начинается видимое разложение электролита.

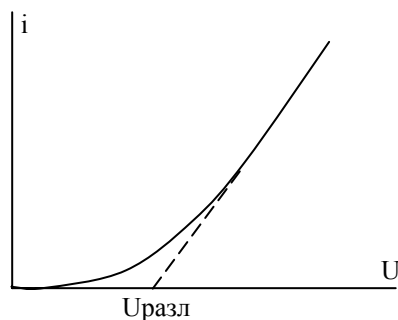
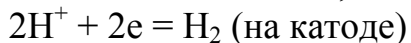


Рис. 6. Зависимость силы тока от напряжения при электролизе

При электролизе водного раствора серной кислоты это напряжение — 1,7 В, а для раствора сульфата натрия — 2,3 В. То есть каждому электролиту свойственно определенное минимальное напряжение, которое необходимо приложить к раствору, чтобы начался электролиз. Такое необходимое напряжение получило название «напряжение разложения» (Уразл.).

Это объясняется тем, что катодный и анодный процессы



$2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ (на аноде) для раствора HCl сопровождаются химической поляризацией электродов, обусловленной превращением

катода в водородный электрод а анода в хлорный с соответствующими потенциалами (рис. 7).

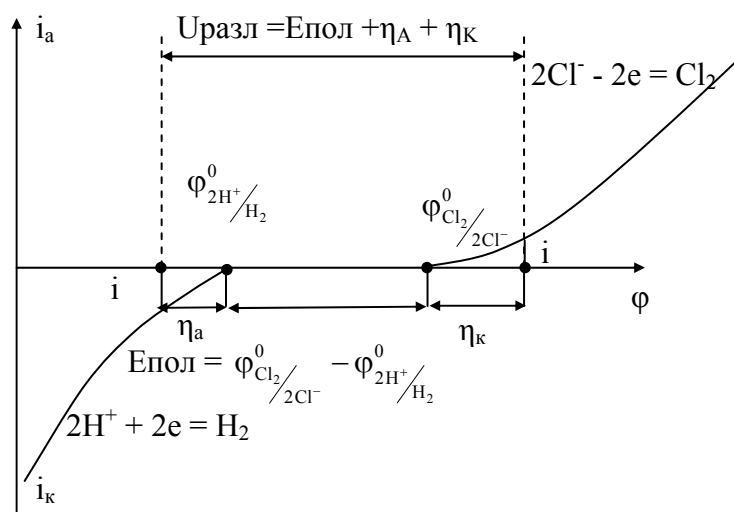


Рис. 7. Поляризационные кривые, иллюстрирующие процессы при электролизе раствора HCl с платиновым электродом

В результате химической поляризации электродов возникает гальванический элемент, электродвижущая сила которого равна $E_{пол} = \varphi_{Cl_2/2Cl^-}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0 = 1,36 - 0,000 = 1,36$ В и имеет направление противоположное внешней ЭДС. **Возникновение обратной ЭДС при электролизе, называемой ЭДС поляризации, составляет сущность явления поляризации при электролизе.** Поэтому электролиз возможен при условии компенсации ЭДС поляризации внешним напряжением. Часто реально напряжение разложения оказывается много больше ЭДС поляризации, так как необходимо скомпенсировать еще и водородное перенапряжение на катоде и хлорное перенапряжение на аноде, вызванные замедленностью реакции разряда.

Таким образом, в общем случае напряжение, при котором будет происходить электролиз (напряжение разложения), складывается из ЭДС поляризации ($E_{пол} = \varphi_k - \varphi_A$), анодного и катодного перенапряжения (η_A и η_k), омического падения напряжения на электролите ($\Delta U_{эл}$).

$$U_{разл} = E_{пол} + \eta_a + \eta_k + \Delta U_{эл}$$

Перенапряжение для катодных реакций, в процессе которых выделяются металлы, обычно невелико. Так, для меди и цинка η_k достигает несколько десятков милливольт. Ртуть, серебро, олово, свинец выделяются из водных растворов солей почти без перенапряжения. Наибольшее перенапряжение достигается у металлов семейства железа, доходя до нескольких десятых долей вольта. Очень велико перенапряжение при выделении водорода (водородное перенапряжение). Оно очень сильно

зависит от природы катода и состояния его поверхности. Эта зависимость отражена в константе «а» уравнения Тафеля ($\eta = a + b \lg i$). Постоянная «b» при 20°C для всех металлов $\approx 0,12$ В. В кислых растворах при $i = 1$ А/см² величина «а» для разных металлов имеет следующие значения: платина – 0,1 В; железо – 0,7 В; медь – 0,87 В; олово – 1,2 В; цинк – 1,24 В; свинец – 1,56 В; ртуть – 1,47 В. Это делает возможным при электролизе водных растворов разряд ионов тех металлов (Ni, Cd, Cr, Zn и др., вплоть до Mn), потенциалы которых оказываются в соответствующих условиях более электроотрицательными, чем потенциал водородного электрода (рис. 8). Благодаря этому получили широкое распространение методы электроосаждения металлов: например, электролитическое хромирование, цинкование, никелирование, лужение. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удается восстановить даже натрий.

Протекание анодных реакций часто сопровождается выделением газов и для них характерно также высокое перенапряжение, особенно для кислорода $\eta_{O_2} = 1,5$ В. Из-за большого кислородного перенапряжения в случае электролиза раствора NaBr или HCl на платиновом аноде выделяются Br₂ ($\varphi_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,06$ В) и Cl₂ ($\varphi_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36$ В), а не кислород, хотя в нейтральной и кислой средах соответственно равновесный потенциал кислородного электрода ниже, чем у брома и хлора (0,81 В и 1,23 В).

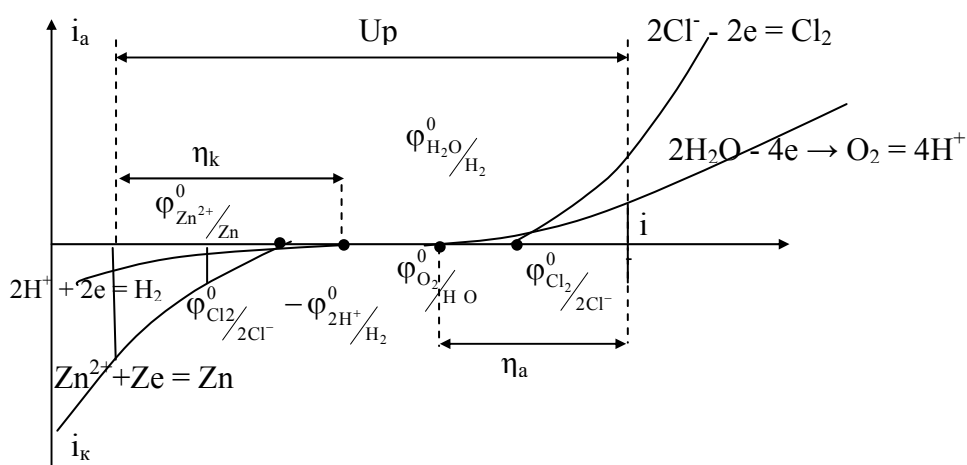


Рис. 8. Поляризационные кривые, иллюстрирующие процессы при электролизе водного раствора хлорида цинка с графитовыми электродами

Водородное и кислородное перенапряжение имеет большое прикладное значение и должно учитываться при электролизе водных растворов. Их роль в процессах очень различна. Она негативна, например, при промышленном получении кислорода и водорода электролитическим способом, так как перенапряжение связано с дополнительным расходом электроэнергии в этом случае и, позитивна при электролитическом

получении металлических покрытий, при зарядке кислотных аккумуляторов и т.д.

4.2. Законы электролиза

Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея:

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества

$$m = K_3 Q = K_3 I \cdot t, \text{ где}$$

m – масса выделившегося вещества, Q – количество электричества (Кл), I – сила тока (А), t – время (с), K_3 – электрохимический эквивалент вещества, выделившегося на электродах при протекании тока силой в 1 А в течение 1 сек (или количеством электричества в 1 Кл).

2. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

$$K_3 = \frac{M_3}{F}; \quad m = \frac{M_3}{F} I \cdot t, \text{ где}$$

F – число Фарадея, M_3 – молярная масса эквивалента. Если $I \cdot t = F = 96500$ Кл, то $m = M_3$. Для химического превращения молярной массы эквивалента любого вещества необходимо пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея (96500 Кл).

На законах Фарадея основан один из точных способов измерения количества электричества, прошедшего в системе. Для этого служат приборы, называемые кулонометрами.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы реально выделенного вещества на электроде к теоретической и умноженное на 100% называют выходом по току:

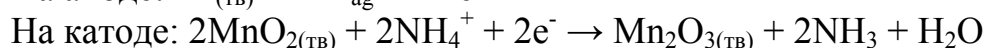
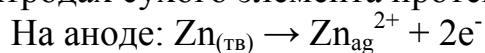
$$\eta_3 = \frac{m_{\text{экс}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

5. Химические источники тока

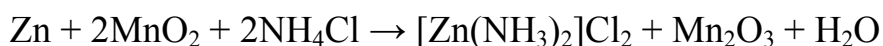
Любой гальванический элемент может быть источником постоянного тока. Но лишь немногие из них удовлетворяют техническим требованиям, делающим возможным их использование.

В основе некоторых современных сухих батарей, питающих слуховые аппараты, карманные фонари, переносную аппаратуру связи, лежит схема элемента Лекланше, предложенная в 1876 г.:

Zn/NH₄Cl/MnO₂. Удобство такого портативного источника тока заключается в том, все его составные части представляют собой твердые или пастообразные вещества, упаковка которых предотвращает их попадание на окружающие предметы. Анодом сухого элемента служит его цинковая оболочка, а катодом – графитовый стержень, спрессованный в слой оксида марганца (IV) и углерода. В качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды. На электродах сухого элемента протекают следующие полуреакции.



Суммарная реакция описывается уравнением:



Напряжение такого элемента – 1,5 В. Сухие элементы представляют собой первичные химические источники тока (или гальванический элемент одноразового действия). После разрядки сухой элемент использовать нельзя и его приходится выбрасывать.

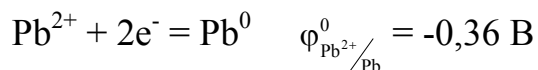
Вторичным источником тока являются аккумуляторы. Работоспособность разряженного аккумулятора можно восстановить, зарядив его, т.е. пропустив через него в обратном направлении ток от внешнего источника (электролиз). При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а при разрядке – как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно. В таблице 3 приведены характеристики наиболее распространенных гальванических элементов.

Наиболее распространенным является свинцовый (кислотный) аккумулятор. Свинцовый аккумулятор представляет собой систему свинцовых перфорированных пластин, заполненных губчатым свинцом и являющихся катодом, а положительным электродом служит оксид свинца PbO₂, впрессованный в свинцовую решетку. В качестве электролита используется 30%-ный раствор серной кислоты. Схема аккумулятора:

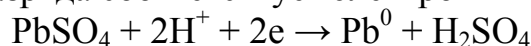


При погружении пластины в серную кислоту на их поверхности образуется труднорастворимая соль-сульфат свинца PbSO₄. В этом состоянии электроды имеют одинаковый химический состав и окислительно-восстановительное взаимодействие невозможно, аккумулятор разряжен. Поэтому предварительно проводят зарядку аккумулятора, пропуская через него постоянный электрический ток от внешнего источника. Процессы, протекающие при зарядке подобны процессам при электролизе.

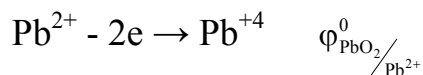
На катоде (-) происходит процесс восстановления.



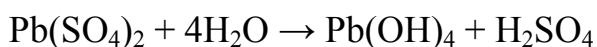
Этой реакции разряда соответствует электрохимическая реакция:



На аноде (+) ионы Pb^{2+} окисляются.



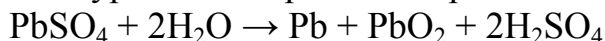
Образующаяся соль подвергается гидролизу



с последующим разложением $\text{Pb}(\text{OH})_4 = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. конечным результатом является образование оксида свинца (IV) - PbO_2 .

Таким образом, после зарядки один электрод аккумулятора представляет собой губчатый металлический свинец, а другой – оксид свинца (IV).

Общее химическое уравнение процесса зарядки:

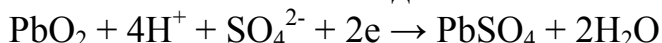


При работе аккумулятора (разрядке) процессы на электродах протекают в обратном направлении.

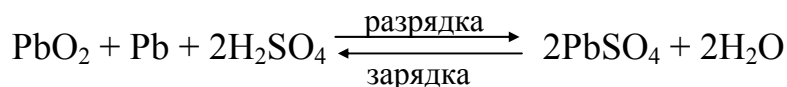
Окисление на аноде:



Восстановление на катоде:



Суммарная реакция



В процессе зарядки концентрация кислоты увеличивается, а в процессе разрядки наоборот, уменьшается. Относительная плотность серной кислоты указывает насколько разряжен аккумулятор. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В.

Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода, поэтому выделение пузырьков газа (кипение) служит признаком окончания заряда аккумулятора.

При разрядке аккумулятора его ЭДС и напряжение падают. Если напряжение упадет ниже 1,7 В, на электродах начинается образование пленки PbSO_4 особой кристаллической структуры (так называемое

сульфатирование), которая изолирует электроды от электролита. Вследствие этого недопустимо снижение напряжения до 1,7 В.

Свинцовый аккумулятор обладает высоким КПД ($\approx 80\%$), высокой ЭДС, простотой и невысокой ценой. Недостатки – небольшая удельная энергия $\approx 20\text{-}30$ Вт·ч/кг и малый срок службы (от 2 до 5 лет).

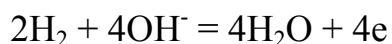
5.1. Топливный элемент

Разновидностью гальванического элемента является топливный элемент, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции сгорания газообразного и жидкого топлива превращается непосредственно в электрическую. Особенность топливных элементов состоит в том, что топливо и окислитель подводятся по мере их расходования. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени. Одновременно и также непрерывно выводятся продукты окисления.

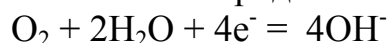
В качестве окислителя в топливных элементах почти всегда используется или чистый кислород или кислород воздуха. В качестве топлива применяются водород, гидразин, метанол, водяной и генераторный газы. Наибольшие успехи достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента.

Рассмотрим работу такого топливного элемента, который представляет собой два электрода специальной конструкции, погруженные в раствор щелочи (KOH). К поверхности одного из них непрерывно подводится водород (топливо), а к другому окислитель (кислород).

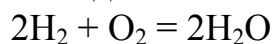
При замыкании внешней цепи на аноде протекает реакция окисления водорода:



На катоде восстанавливается кислород:



По внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду, а в растворе цепь замыкается движением ионов OH^- от катода к аноду. Суммарное уравнение реакции сводится к получению воды.



Для эффективной работы топливного элемента используются катализаторы, которые наносят на электроды.

Таблица 3

Некоторые гальванические элементы, применяемые
в промышленности и на транспорте

Название элемента	Электрохимическая схема	Электрохимические процессы		ЭДС В
		у анода	у катода	
Марганцево-магниевый	Mg/MgBr ₂ //MnO ₂ /C	Mg-2e ⁻ →Mg ²⁺	2MnO ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →Mn ₂ O ₃ +2OH ⁻	2,0
Свинцово-цинковый	Zn/H ₂ SO ₄ //PbO ₂ /Pb	Zn-2e ⁻ →Zn ²⁺	PbO ₂ +2e ⁻ +4H ⁺ →PbO ₂ +2H ₂ O	2,5
Серебряно-цинковый с оксидом серебра	Zn/KOH//Ag ₂ O/Ag	Zn-2e ⁻ →Zn ²⁺	Ag ₂ O+H ₂ O+2e ⁻ →2Ag+2	1,85
Кислородно-цинковый	Zn/NH ₄ Cl//O ₂ /C	Zn-2e ⁻ →Zn ²⁺	O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ →4OH ⁻ 4OH ⁻ +4NH ₄ ⁺ →4NH ₃ +4H ₂ O	1,4
Свинцово-кадмиевый	Cd/H ₂ SO ₄ //PbO ₂ /Pb	Cd-2e ⁻ →Cd ²⁺	PbO ₂ +2e ⁻ +4H ⁺ →Pb ²⁺ +2H ₂ O	2,2

Важнейшей проблемой топливного элемента является кинетика электродных процессов – даже при очень слабом токе напряжение на клеммах источника быстро падает, так как элемент сильно поляризуется. Только большая скорость реакции окисления и восстановления позволяет получить довольно высокий коэффициент использования топлива. Для снижения поляризации топливного элемента используются пористые электроды с сильно развитой поверхностью, изготовленные из порошков металлов или угля, обладающие каталитическим действием. В качестве катализаторов электродов используются металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт (поэтому топливные элементы еще являются дорогостоящими). Скорость электродных процессов можно также увеличить путем увеличения температуры и давления.

Топливные элементы вырабатывают постоянный ток низкого напряжения (1-1,1 В), обеспечивают довольно высокий КПД 70% (по сравнению с тепловыми машинами), работают бесшумно и не выделяют вредных продуктов. Топливные элементы использовались в космических кораблях «Джемини» и «Аполлон».

6. Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды.

Вред, причиняемый коррозией, весьма велик. По имеющимся данным, примерно треть получаемого металла выбывает из технического употребления из-за коррозии.

В процессе коррозии происходит переход из металлического состояния в ионное. Коррозия – самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$), увеличением энтропии системы и определенным энергетическим эффектом.

В некоторых случаях коррозия поражает всю поверхность, в других – часть ее. Характер разрушения зависит от свойств металла и условий протекания процесса. На рис. 7 представлены различные виды коррозионных разрушений: равномерное (а), пятнами (б), точечное (в), питтинг (г), межкристаллитное (д), растрескивающее (е), селективное (ж). Наиболее опасными являются питтинг и межкристаллитное разрушения.

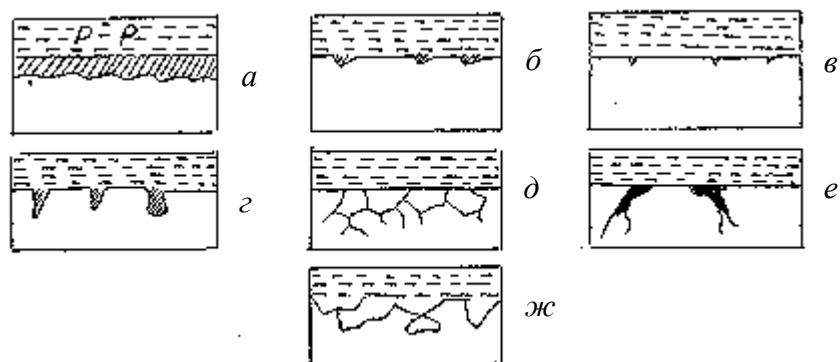


Рис. 7. Виды коррозионный разрушений

По принципу их протекания все коррозионные процессы принято подразделять на: химические и электрохимические.

6.1. Химическая коррозия

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. Химической коррозии подвергаются детали и узлы машин, работающих в атмосфере кислорода, галогенов, при высоких температурах (турбинные, ракетные двигатели, оборудование химических производств).

Механизм реакции сравнительно прост. Продукты реакции образуются на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию. Так, на железе при 250-300°C появляется видимая пленка оксидов, при 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Окалина не может защитить металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые позволяют проникать кислороду к металлу. При повышении температуры свыше 800°C скорость окисления железа резко увеличивается.

Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению (образуется так называемая «защитная» пленка, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей). Защитными свойствами обладает только та пленка, которая может покрывать сплошь весь металл. Расчеты показывают, что это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида:

$$V_{\text{окс}}/V_{\text{ме}} > 1$$

Для щелочных и щелочно-земельных металлов это условие не соблюдается ($V_{\text{окс}}/V_{\text{ме}} < 1$). Такие пленки защитными свойствами не

обладают и эти металлы ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно нестойких. На алюминии и хrome образуются хорошие защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно стойки (хотя химически активны). Толщина таких пленок крайне мала, например, на алюминии она достигает только 100 Å. Такие пленки состоят всего из нескольких слоев молекул и могут быть обнаружены только специальными оптическими методами.

Если металл, покрытый пленкой, продолжает корродировать, то это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу, а атомов металла – в обратном направлении. Диффузия металла и кислорода в слое твердого защитного оксида может происходить по одному из двух возможных механизмов:

а) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки;

б) движение ионов по пустым узлам решетки.

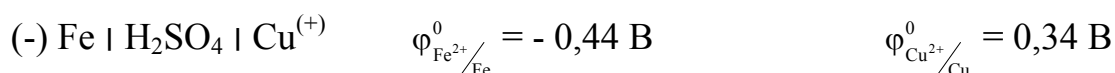
Первый механизм имеет место при образовании пленок ZnO, CdO, BeO, Al₂O₃; второй – Cu₂O, FeO, NiO, CoO, ZrO₂, TiO₂.

Диффузия катионов в защитной пленке сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по «электронным дефектам» (катионом с более высокой валентностью) при втором механизме. При повышении температуры окисление металлов на воздухе происходит более интенсивно (увеличивается скорость диффузии).

6.2. Электрохимическая коррозия

Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется электрохимической коррозией.

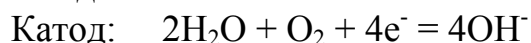
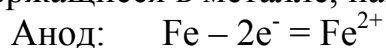
В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которых часто растворены электропроводящие примеси. Электродами обычно являются сам металл и примеси в нем содержащиеся. В качестве примера рассмотрим действие серной кислоты на железо, содержащего примесь меди. При таком контакте возникает множество микроскопических гальванических элементов.



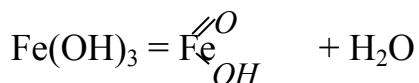
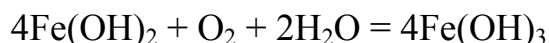
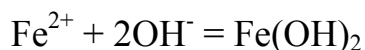
Более активный металл-железо – окисляется, посылая электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов Fe²⁺, а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди.

Помимо этого железо может растворяться и при непосредственном взаимодействии с кислотой ($\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$), но опыт показывает, что скорость этой реакции мала по сравнению со скоростью растворения железа как анода гальванопары. Механизм коррозии в кислой и нейтральной среде различен.

Рассмотрим коррозию технического железа на воздухе, когда оно покрыто влажной пленкой или находится в растворе электролитов с небольшой концентрацией гидроксид ионов. В качестве анода здесь служит основной металл – железо, катодом, являются примеси содержащиеся в металле, например, зерна графита:



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+}



ржавчина

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металлов, катодами – загрязнения, примеси и участки металла, имеющие более положительный потенциал. Механическая обработка изменяет электродный потенциал, поэтому соприкосновение двух участков металла деформированного и недеформированного достаточно для появления разности потенциалов. Корродировать будет деформированный участок. Разность потенциалов возникает и там где соприкасаются обнаженный и покрытый пленкой участки.

Поскольку ионы и молекулы, связывающие электроны в катодном процессе, называют деполяризаторами, то часто говорят о водородной деполяризации в кислой и кислородной деполяризации в нейтральной и слабощелочной средах.

Поскольку электрохимическая коррозия обусловлена деятельностью гальванических элементов, можно сделать вывод, что факторы способствующие деятельности гальванических элементов усиливают коррозию. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Скорость коррозии возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации окислителя в растворе.

Нередко продукты коррозии оказываются малорастворимыми в данной среде и своим присутствием защищают металл от дальнейшего разрушения. Например, железо в щелочных растворах, свинец в разбавленной серной кислоте коррозионно стойки вследствие образования пленок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, PbSO_4 .

Большое значение в процессах коррозии имеют поляризация электродов, образование пленок на металлах, перенапряжение водорода. Если бы в коррозионных процессах не происходило поляризации электродов (см. поляризация), то процессы коррозии протекали бы с такой скоростью, что железо и ряд других металлов потеряли бы свое значение в технике.

6.3. Подземная коррозия

Под влиянием веществ, растворимых в почве или под действием блуждающих токов, происходит разрушение газо- и нефтепроводов, оболочек кабелей, металлических конструкций, свай (почвенная коррозия). Интенсивность почвенной коррозии зависит от агрессивности действующих кислот, органических соединений и от деятельности бактерий. Наиболее активными считаются торфянистые и болотистые почвы. Под действием блуждающих токов, исходящих от электроустановок, работающих на постоянном токе, трамваев, метро, электрических железных дорог. Блуждающие токи вызывают появление на металлических предметах (трубопроводах, кабелях, рельсах участков входа и выхода постоянного тока, т.е. образование катодных и анодных зон на металле (анодные зоны – места выхода тока подвергаются коррозии. Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию изделий из стали и сильную – у изделий из цветных металлов.

Резко увеличивают коррозию ионы хлора, брома, йода.

6.4 . Методы защиты от коррозии

Широко применяются следующие методы защиты металлических конструкций от коррозии:

1. Защитные покрытия.
2. Антикоррозионное легирование металла.
3. Электрохимическая защита.
4. Обработка коррозионной среды.
5. Разработка и производство новых металлических конструкционных материалов повышенной коррозионной устойчивости.

Выбор одного из методов защиты основывается не только на технических соображениях, но и на экономических расчетах. Наиболее

дешевым и распространенным методом являются лакокрасочные покрытия.

Наличие пассивных пленок, образующихся в атмосфере на поверхности таких металлов, как алюминий, титан, хром, никель, значительно повышает их коррозионную стойкость. Защитная способность этих пленок зависит от плотности и электронной проводимости. Пассивные пленки наносят искусственно на такие металлы, как алюминий, железо (воронение железа), медь, магний.

Такие искусственно созданные пленки имеют значительно большую толщину и обладают большей механической и противокоррозионной стойкостью. Широко используют жаростойкое легирование, т.е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. Например, для повышения коррозионной стойкости стали в нее вводят легирующие элементы - хром, никель, титан, вольфрам, присутствие которых обеспечивает возникновение на поверхности сплошных пассивных пленок.

Для защиты от коррозии используют металлические покрытия. По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия. К анодным покрытиям относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия из менее активных металлов (луженое железо, никелевое покрытие железа).

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия. В порах цинкового покрытия на железе при образовании микрогальваноэлемента цинк является анодом, а железо - катодом. Цинк растворяется в электролите, а железо не будет разрушаться до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Никелевое покрытие на железе - катодное. При образовании микрогальваноэлемента железо выполняет роль анода и разрушается.

Для защиты от коррозии в коррозионную среду вводят небольшое количество добавок, или замедлителей коррозии (ингибиторов), которые в зависимости от среды разделяют на парофазные (или летучие) и жидкофазные. В качестве жидкофазных ингибиторов для нейтральных растворов применяют в основном неорганические ингибиторы анионного типа (нитриты, хроматы, фосфаты). Их тормозящее действие сводится к образованию или оксидных пленок, или пленок труднорастворимых соединений, в результате которого потенциал сдвигается в область более положительных значений. Ингибиторами кислотной коррозии, как правило, являются органические соединения, которые, абсорбируясь на поверхности металла, тормозят как анодный, так и катодный процесс.

В агрессивных средах (морская вода, почва) применяют электрохимический метод защиты. В промышленности часто применяют

так называемую протекторную защиту. К стальной конструкции корпуса судна, трубопровод) присоединяют пластины циника или цинка с алюминием. При этом образуется макрогальванический элемент, где роль анода выполняет цинк, а защищаемая конструкция становится катодом, коррозия конструкции вследствие сдвига потенциала уменьшается или вообще прекращается.

В других методах, называемых катодной защитой, аналогичный результат достигается присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника.

Сравнительно легкопассивирующие металлы, такие, как титан, никель, нержавеющая сталь, можно защитить от коррозии, присоединяя их к положительному полюсу генератора (так называемая анодная защита). Анодную плотность тока доводят до величины, которая приводит к полной пассивации, в результате чего металл перестает растворяться. Этот метод применяют для защиты конструкции от коррозии в сильно агрессивных средах.