

Федеральное агентство по образованию
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина



А.В. Нечаев

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное электронное текстовое издание
Подготовлено кафедрой общей химии и природопользования
Научный редактор: доц., канд. хим. наук Н.И. Останин

Учебное пособие по курсу «Общая и неорганическая химия» для студентов дневной формы обучения направления 270100 – Строительство; специальности 270112 – Водоснабжение и водоотведение, а также может быть использовано студентами других специальностей.

Излагаются основные положения электрохимических процессов применительно к курсу общей химии. Приведены сведения об электродном потенциале, электродных процессах, протекающих при электролизе, практическом применении процессов электролиза.

© УрФУ, 2010

Екатеринбург

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЧАСТЬ I. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	7
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ.....	7
1. Электродный потенциал.....	7
2. Электродвижущая сила элемента.....	12
3. Знак электродного потенциала.....	18
4. Электродные потенциалы металлов.....	18
5. Потенциал кислородного электрода.....	21
6. Потенциалы окислительно-восстановительных систем.....	23
7. Задачи на расчет потенциалов электродов.....	24
ЧАСТЬ 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	27
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.....	27
2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ.....	31
2.1. Концентрационная поляризация.....	34
2.2. Электрохимическая поляризация.....	37
3. БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ.....	41
4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ.....	41
5. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....	43
5.1. Катодные процессы.....	44
5.2. Анодные процессы.....	50
5.3. Электролиз раствора соли, образованной металлом.....	54
5.4. Электролиз раствора соли, образованной активным металлом и кислородсодержащей кислотой.....	57
6. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА.....	59
ЧАСТЬ 3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ.....	64
1. ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ.....	65
2. ХЕМОТРОНИКА.....	68

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	73
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	75
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ	78
6. ГАЛЬВАНОТЕХНИКА	81
6.1. Электролитическое меднение	85
6.2. Электролитическое никелирование	85
6.3. Электролитическое хромирование	86
6.4. Электролитическое цинкование и кадмирование	86
7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА	88
7.1. Гальванические элементы	88
7.2. Аккумуляторы	89
7.3. Электрохимические генераторы	91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	94
ПРИЛОЖЕНИЕ	96

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимия – это наука, изучающая процессы, протекающие на границе раздела фаз металл–электролит. Взаимное превращение электрической и химической энергии осуществляется в результате протекания электрохимических реакций. Отличительной особенностью электрохимических реакций является зависимость их энергии активации и скорости процесса от электродного потенциала. Зависимость скорости электродных реакций от потенциала делает электрохимический способ получения веществ весьма технологичным.

В настоящее время электрохимические методы широко применяются в различных отраслях промышленности: электрометаллургии, электролитическом получении и рафинировании металлов, гальванотехнике, электросинтезе неорганических и органических веществ, производстве химических источников тока, электрохимической обработке металлов, хемотронике.

Борьба с коррозией металлов – также одна из важнейших проблем, возникающая в процессе эксплуатации машин, аппаратов, зданий, конструкций и сооружений. Учитывая важность борьбы с коррозией металлов, необходимо осуществлять углубленное изучение электродных процессов и электрохимической кинетики.

Знание электрохимии позволяет глубже понять окислительно-восстановительные процессы и механизмы их протекания, будет способствовать более глубокому усвоению вопросов, связанных с теорией коррозии металла.

Задача учебного пособия – ознакомление будущих инженеров-эксплуатационников, связанных по роду своей деятельности с эксплуатацией различного рода машин, оборудования, а также зданий и сооружений, с вопросами электрохимии, их ориентации в различных областях технической электрохимии и коррозии металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия определяется как наука, исследующая процессы и закономерности превращения энергии химических реакций в электрическую (гальванические элементы) и, наоборот, электрической энергии в химическую (электролиз).

Еще М.В. Ломоносов предвидел существование глубокой связи между химическими и электрохимическими явлениями. В 1752 г. он высказал положение о том, что без химии путь к познанию истинной причины электричества закрыт. Но исследование этой связи было невозможно без подходящего источника электрической энергии, который появился только на рубеже XIX века.

На основании опытов биолога Л. Гальвани физик А. Вольта в 1799 г. создал первый химический источник электрической энергии. Это устройство, представляющее собой ряд последовательно соединенных гальванических элементов, получило название *вольтова столба*.

Одновременно с созданием вольтова столба возникли вопросы, которые связаны с природой самого гальванического элемента:

- за счет каких энергетических ресурсов гальванический элемент может производить работу?
- в каком месте элемента, представляющего довольно сложную систему, возникает электродвижущая сила?

Решение этих вопросов потребовало почти целого столетия. А. Вольта выдвинул контактную теорию ЭДС, согласно которой энергия гальванического элемента возникает в месте контакта двух разных металлов.

В 1857 г. А. Де-Ла-Рив выдвинул химическую теорию ЭДС элемента. Эта теория главное внимание обращала на место контакта металла с раствором электролита. Поверхность раздела фаз металл–электролит рассматривалась как место возникновения скачка потенциала. Было обнаружено, что при работе элемента на поверхности электродов протекают химические реакции – окисле-

ние и восстановление. Химическая теория указала, что энергия возникает за счет совершающихся в элементе химических реакций.

Основоположники современной теории гальванического элемента Д. Гиббс, Г. Гельмгольц, В. Нернст разработали вопрос о соотношении между электродвижущей силой гальванического элемента и энергией химической реакции, осуществляемой в гальваническом элементе.

В дальнейшем усилия ученых были направлены на изучение электрохимической кинетики. В 1905 г. Ю. Тафель вывел эмпирическое уравнение, связывающее плотность тока выделения водорода на различных металлах с перенапряжением. Это уравнение легло в основу изучения электрохимической кинетики. В 1930 г. Т. Эрдей-Груз и М. Фольмер, применив теорию абсолютных скоростей реакций, вывели кинетическое уравнение, справедливое для всех электродных реакций. В 1933 г. А. Фрумкин впервые связал кинетику электродных процессов со строением двойного электрического слоя, что позволило объяснить механизм электрохимической коррозии, процесс электроосаждения металлов, явление пассивации.

Изучение процессов переноса металла через границу металл–раствор привели к важным практическим результатам. Были разработаны методы получения и рафинирования металлов, гальванотехника, электрохимические методы обработки металлов, электрохимические преобразователи, методы электросинтеза неорганических и органических веществ, электрохимические источники тока и многое другое.

ЧАСТЬ I. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую и обратно называются *электрохимическими процессами*. Электрохимические процессы можно разделить на две группы: процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванические элементы и коррозия металлов) и процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз). Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником служат растворы или расплавы электролитов. Electroдами являются проводники, имеющие электронную проводимость. Для обеспечения работы электрохимической системы электроды замыкаются друг с другом металлическим проводником.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

1. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор электролита. Металл имеет кристаллическое строение. В узлах решеток расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами. При погружении металла в раствор электролита в результате взаимодействия поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода, на границе раздела фаз металл – раствор возникает разность потенциалов, которую принято называть *потенциалом электрода*, или *электродным потенциалом металла*. Это связано с образованием двойного электрического слоя, то есть несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз.

Причинами возникновения этого скачка потенциалов (разность зарядов между обкладками двойного электрического слоя) между металлом и электролитом являются:

1. Переход заряженных частиц (катионов) из одной фазы в другую (из металла в электролит или из электролита в металл) с образованием двойного электрического слоя в пределах этих фаз (рис. 1, а, б).

2. Избирательная адсорбция на поверхности инертного металла частиц из жидкой фазы; адсорбция приводит к появлению противоположного заряда в близлежащем слое электролита с образованием двойного электрического слоя в пределах одной (жидкой) фазы (рис. 1, в, г).

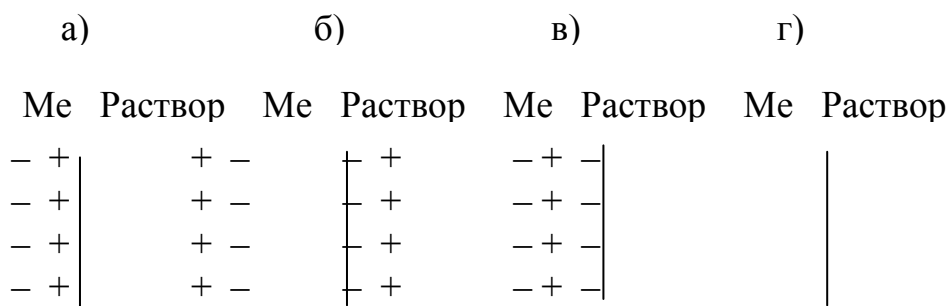
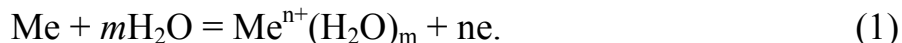


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя: а) переход заряженных частиц из металла в электролит; б) переход заряженных частиц из электролита в металл; в) избирательная адсорбция ионов; г) избирательная адсорбция полярных молекул

Рассмотрим возникновение электродного потенциала за счет окисления и восстановления самого металла (Рис 1, а). Если при взаимодействии металла с электролитом фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два процесса.

1. Переход ионов металла в раствор с образованием гидратированных ионов (окислительный или анодный процесс):



Скорость процесса ($V_{\text{ок}}$) измеряется числом ионов, переходящих из твердой фазы в жидкую в единицу времени, и может быть выражена через соответствующий ток анодной реакции i_a .

2. Разряд ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки (восстановительный или катодный процесс):



Скорость данного процесса ($V_{\text{восст}}$) определяется числом ионов, переходящих из жидкой фазы в твердую в единицу времени, и может быть выражена через соответствующий ток катодной реакции $i_{\text{к}}$.

В металлическом теле, не имеющем избыточного электрического заряда, число положительных зарядов катионов равно числу электронов электронного газа (рис. 2).

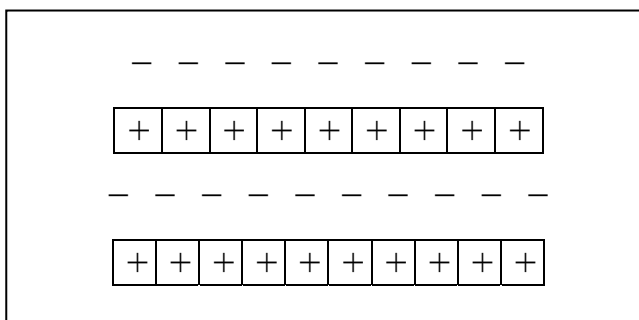


Рис. 2. Схематическое изображение кристаллической решетки металла
«Состав» металлического тела может быть выражен так:



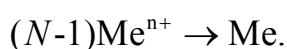
где N – число катионов в данном объеме металла;

Me – символ, изображающий катион валентности n^+ ;

e – заряд электрона.

При погружении металла в воду или другую жидкость с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, молекулы которой обладают значительными дипольными моментами, происходит соответствующая ориентация последних вокруг катионов металла на его поверхности. Полярные молекулы воды способствуют переходу ионов металла в раствор, так как этот процесс сопровождается освобождением энергии сольватации.

Переход катиона в раствор, согласно уравнению (1), нарушает электрическую нейтральность металла и раствора. «Состав» металла может быть представлен формулой:



Число катионов металла уменьшилось на единицу, в то время как число электронов осталось неизменным. Следовательно, металлическая поверхность приобрела избыточный отрицательный заряд, а раствор – положительный заряд

за счет перешедшего в него катиона. Поэтому отрыв второго катиона происходит с преобладанием высокого энергетического барьера, так как его удерживает более прочно металл, заряженный отрицательно, и отталкивает раствор, заряженный положительно. Каждый следующий катион, переходящий в раствор, преодолевает все более высокий энергетический барьер. Перешедшие в раствор катионы остаются у поверхности металла вследствие кулоновского взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью металла. Причем, повышение концентрации катионов у поверхности металла сопровождается ростом запаса их энергии.

Кроме возможности перехода катионов из металла в раствор, имеется еще возможность обратного их осаждения на поверхности металла, согласно уравнению (2). Катионы в растворе, участвуя в тепловом движении, обмениваются энергией с молекулами растворителя и друг с другом. При этом всегда существует известная вероятность того, что смогут преодолеть энергетический барьер, порвать сольватную оболочку и войти в состав кристаллической решетки металла на поверхности. Для первого катиона, перешедшего в раствор, энергетический барьер велик. Такой процесс маловероятен. По мере увеличения концентрации катионов у поверхности с ростом величины заряда раствора и металла барьер понижается, и процесс становится более вероятным. Скорость процесса дегидратации ионов (уравнение 2) увеличивается. При определенной концентрации ионов металла в растворе скорость растворения ($V_{ок}$) будет равна скорости осаждения ($V_{восст}$), то есть наступает динамическое равновесие между процессами окисления и восстановления. Энергетический барьер отрыва катиона металла становится равным энергетическому барьеру, необходимому для разрыва сольватной оболочки гидратированного иона металла.

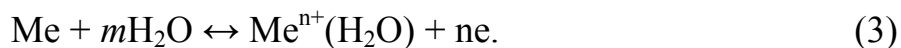
Возможен и противоположный случай, когда металл окисляется с трудом, уровень энергии катионов в растворе выше, чем на поверхности металла, а концентрация его катионов в растворе достаточно велика (благородный металл опущен в раствор собственной соли). Тогда в начальный момент скорость восстановления будет больше скорости окисления, и начнется осаждение (восста-

новление) катионов металла. При этом очевидно, поверхность металла приобретает избыточный положительный заряд за счет катионов, осаждающихся на ней, а остающийся в растворе избыток анионов, сообщает ему отрицательный заряд. По мере увеличения этих зарядов скорость осаждения ($V_{\text{восст}}$) будет уменьшаться, а скорость обратного процесса растворения ($V_{\text{ок}}$) будет расти.

При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса окисления металла будет равна скорости обратного процесса восстановления ионов металла:

$$V_{\text{ок}} = V_{\text{восст}}$$

Устанавливается равновесие:



Данное равновесие имеет динамический характер, при равновесии процессы окисления металла и восстановления ионов металла идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Ток прямой реакции анодного растворения металла равен току обратной реакции катодного осаждения ионов металла:

$$i_a = i_k = i_0,$$

где i_0 – ток обмена, обусловленный постоянно протекающим обменом ионов между металлом и раствором и характеризующий скорость обмена зарядами электрода и раствором.

Этому состоянию равновесия (уравнение 3) соответствует равновесный электродный потенциал. Равновесный электродный потенциал металла $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла в электролите, участвуют только ионы данного металла, то есть когда металл находится в равновесии с собственными ионами в электролите.

Скачок потенциала на границе раздела фаз электрод–раствор (электродный потенциал) может служить мерой окислительно-восстановительной способности системы. Однако в настоящее время абсолютное значение электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, можно опреде-

лить лишь разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этой цели составляют гальванический элемент и находят разность потенциалов в гальваническом элементе, составленном из измеряемого электрода и электрода сравнения.

В гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую и с его помощью можно совершить электрическую работу за счет энергии химической реакции.

2. Электродвижущая сила элемента

Электрическая работа равна произведению разности потенциалов на количество электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой (ЭДС)* элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

Максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества ($A_{MЭ}$), равна произведению разности потенциалов (ЭДС гальванического элемента) на количество электричества:

$$A_{MЭ} = nF\Delta E,$$

где ΔE – ЭДС гальванического элемента;

F – постоянная Фарадея;

n – число электронов токообразующей реакции.

С другой стороны, максимальная полезная работа (A_{MP}), которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции (ΔG):

$$A_{MP} = -\Delta G.$$

Так как $A_{MP} = A_{MЭ}$, получим:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

или из этого уравнения значение:

$$\Delta E = -\Delta G / nF. \quad (4)$$

Энергия Гиббса реакции зависит от активностей (a) исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln a,$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль К;

a – активность веществ.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ энергия Гиббса равна:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}. \quad (5)$$

Тогда, подставив уравнение (5) в уравнение (4), получим:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}. \quad (6)$$

При стандартных условиях (активности веществ равны единице) имеем:

$$\Delta E = -\Delta G / nF = \Delta E^0, \quad (7)$$

где ΔE^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (6) и (7) получаем уравнение для ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}. \quad (8)$$

Полученное уравнение носит название уравнения Нернста. Оно выражает значение ЭДС элемента в зависимости от активности продуктов реакции и реагирующих веществ элемента. При активностях реагентов и продуктов реакции, равных единицам, получаем, что $\Delta E = \Delta E^0$. Значение ЭДС при активностях реагирующих веществ, равных 1, называется *стандартной ЭДС* гальванического элемента.

Значение стандартной ЭДС можно вычислить, если известны значения стандартной энергии Гиббса реакции ΔG^0 . Последние можно легко рассчитать

по справочным данным по энергиям Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ.

Как уже указывалось выше, скачок потенциала на границе раздела фаз электрод–раствор может служить мерой окислительно-восстановительной способности системы. Однако невозможно произвести непосредственно измерение абсолютного значения скачка потенциала на границе раздела фаз электрод–раствор (электродного потенциала металла). Можно измерить только относительное значение электродного потенциала. То есть произвести измерение электродвижущих сил элемента (ЭДС), составленных из интересующего нас электрода и какого-нибудь одного (одинакового во всех случаях) электрода сравнения, потенциал которого условно принят за нуль.

Измерение ЭДС гальванического элемента проводят компенсационным методом. ЭДС элемента измеряется при компенсации его от какого-либо источника постоянного тока. Отсутствие тока в цепи определяется с помощью чувствительного гальванометра, включенного последовательно с измеряемым элементом. При полной компенсации сила тока, протекающая через элемент, близка к нулю.

Установка для измерения электродвижущей силы гальванической цепи изображена на рис. 3.

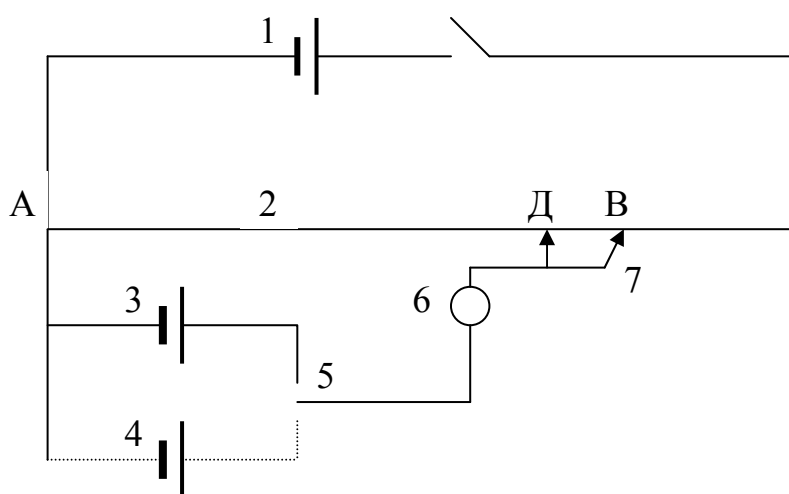


Рис. 3. Схема компенсационного метода измерения электродвижущей силы

Аккумулятор (1) с напряжением 2–4 В замыкается на реохорд (2), представляющий собой стальную проволоку постоянного сечения, обладающую вы-

соким сопротивлением. Навстречу аккумулятору в схему включается эталонный стандартный элемент Вестона (3), имеющий устойчивое постоянное во времени значение ЭДС, и элемент с ЭДС, подлежащей измерению (4). Один полюс элемента присоединяется к концу реохорда, куда подведен провод от того же полюса аккумулятора. Другой электрод стандартного элемента присоединяется к соединительному ключу (5), другая клемма которого через точный гальванометр (6) связана с подвижным контактом (7) реохорда.

Компенсационный метод обеспечивает точность измерения ЭДС гальванической цепи. В момент компенсации, когда напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента, ток в цепи отсутствует, поляризации электродов не наблюдается, в системе достигается равновесное состояние. Когда ЭДС гальванозлемента на бесконечно малую величину превышает внешнюю ЭДС, то создаются условия, необходимые для протекания обратимых процессов, а электрическая работа элемента в данный момент будет максимальной. Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС.

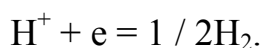
Более простой и несколько менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента высокоомным вольтметром. Так как при замыкании элемента на измерительный прибор невозможно достичь компенсации процессов на электродах, то при использовании вольтметра с высоким внутренним сопротивлением получаем величину U меньше ЭДС гальванического элемента.

Измеренная ЭДС будет характеризовать окислительно-восстановительную способность интересующего нас металлического электрода относительно некоторого условного нуля. Полученная таким способом величина называется *«собственным» потенциалом металла*. Мы обозначаем его символом $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, имея, разумеется, в виду, что на самом деле он представляет собой ЭДС элемента. Величина $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ не имеет, конечно, абсолютной значимости, но позволяет сравнивать окислительно-восстановительную способность

систем, состоящих из изучаемого электрода и электрода сравнения в определенном растворе.

В качестве электрода сравнения, равновесный потенциал которого принят условно за нуль, служит так называемый стандартный водородный электрод. За стандартный водородный электрод принят платиновый электрод, погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода H^+ , равной 1 г-ион/1000 г воды, насыщенный газообразным водородом под давлением 1 атм. (101,325 кПа).

Конструктивно водородный электрод представляет собой стеклянный баллон, в котором находится 2N раствор серной кислоты. В раствор серной кислоты (степень диссоциации 0,5) опущен платиновый электрод, покрытый платиновой чернью (губчатая платина). Тонкодисперсная платина (постоянно омывается газообразным водородом при $P_{H_2} = 1$ атм.), благодаря развитой поверхности, хорошо адсорбирует (поглощает) водород, поэтому мы как бы имеем дело с водородным электродом, опущенным в раствор с собственными ионами. На границе электрод–электролит протекает обратимо реакция:



Для газообразных веществ в уравнение Нернста под знаком логарифма вместо активностей входят парциальные давления соответствующих веществ. Согласно уравнению (8), потенциал водородного электрода равен:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}},$$

где E_{H^+/H_2}^0 – стандартный потенциал водородного электрода;

a_{H^+} – активность ионов водорода, г-ион/л;

P_{H_2} – парциальное давление водорода.

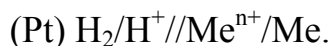
При парциальном давлении водорода $P_{H_2} = 1$ атм. потенциал водородного электрода, учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, равен:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \lg a_{H^+} = -0,059pH.$$

Для измерения электродных потенциалов могут применяться и другие электроды сравнения, потенциал которых относительно стандартного водородного электрода известен (например, хлорсеребряный, каломельный и др.).

Электродный потенциал находят на основании измерения ЭДС цепи, составленной из выбранного электрода и стандартного водородного электрода. Шкала потенциалов, в которой за нуль отсчета принят потенциал стандартного водородного электрода, называется водородной.

Схема гальванического элемента, составленного для измерения потенциала металлического электрода, выглядит следующим образом: слева записывается водородный электрод, справа – измеряемый электрод.



ЭДС такого элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{Me^{n+}/Me} - \varphi_{H^+/H_2}.$$

Поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят условно равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале E – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{Me^{n+}/Me} - \varphi_{H^+/H_2} = E_{Me^{n+}/Me}.$$

где $E_{Me^{n+}/Me}$ – потенциал металла по водородной шкале.

Составляя элемент с участием стандартного водородного электрода и любого другого электрода и измеряя его ЭДС, мы можем определить величины потенциалов любых металлов (электродов) относительно водородного электрода. Определенные таким образом относительные потенциалы металлов при стандартных условиях ($P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, $T = 298\text{К}$, $a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$, $pH = 0$) и активностях их ионов в растворе, равных единице, называются *нормальными*, или *стандартными электродными потенциалами металлов*.

3. Знак электродного потенциала

Потенциалы изучаемых электродов могут быть как больше, так и меньше потенциала стандартного водородного электрода, они могут иметь по водородной шкале как положительный, так и отрицательный знак. О знаке потенциала судят по направлению движения электронов в цепи гальванического элемента.

Если в цепи гальванического элемента движение электронов происходит от водородного электрода к измеряемому металлическому электроду, то потенциал исследуемого электрода $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > 0$ (водород является восстановителем).

В элементе (Pt) $\text{H}_2/\text{H}^+//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ восстанавливаются ионы меди, и окисляется водород. Стандартный потенциал медного электрода равен:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В.}$$

Если в цепи гальванического элемента движение электронов происходит от металлического электрода к стандартному водородному электроду, то потенциал исследуемого электрода $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < 0$ (ионы водорода являются окислителем).

В элементе (Pt) $\text{H}_2/\text{H}^+//\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ окисляется цинк, и восстанавливаются ионы H^+ . Стандартный потенциал цинкового электрода равен:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В.}$$

Стандартный электродный потенциал имеет положительный знак, если его потенциал положителен по отношению к потенциалу водородного электрода, и отрицательный знак, если его потенциал отрицателен по сравнению с водородным электродом.

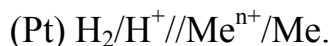
4. Электродные потенциалы металлов

При погружении металла в раствор собственных ионов в условиях равновесия:

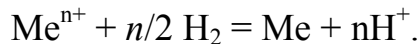


на границе раздела металл–раствор устанавливается равновесный электродный потенциал. Для измерения потенциала металла по водородной шкале составим

гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода ($P_{H_2} = 1$ и $a_{H^+} = 1$) и исследуемого металлического электрода:



Токообразующая реакция этого элемента:



Так как потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, то ЭДС элемента будет равна потенциалу металлического электрода по водородной шкале. Опыт показывает, что на величину ЭДС реакции, а следовательно, и на значение электродных потенциалов оказывают влияние концентрации каждого из веществ, которые участвуют в данной реакции.

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}} a_{H_2}^{n/2}}{a_{Me} a_{H^+}^{n/2}}.$$

Для металлов, которые являются практически чистыми индивидуальными соединениями, активность постоянна и равна единице. Поэтому при давлении водорода, равном единице, и активности ионов водорода, равной единице, равновесный потенциал металла можно рассчитать по следующему термодинамическому уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (9)$$

где $E_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный или нормальный потенциал металла, В;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль К);

T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея, (96 500 Кл);

n – число электронов, участвующих в обратимом процессе окисление–восстановление;

$a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе.

Потенциалы некоторых металлов (золото, платина, серебро, ртуть, медь, цинк, никель, кадмий и др.) в довольно широком диапазоне активностей собст-

венных ионов в растворе достаточно хорошо подчиняются уравнению (9), то есть эти металлы в растворе собственных ионов ведут себя обратимо.

Подставив в уравнение (9) числовые значения величин, входящих в предлогарифмический коэффициент, и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем выражение для определения равновесных потенциалов металла при $T = 298 \text{ К}$.

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (10)$$

В случае разбавленных растворов, когда концентрация потенциалопределяющих ионов (Me^{n+}) низка, коэффициент активности равен единице. Уравнение Нернста (10) преобразуется:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

Из анализа уравнения Нернста (10) видно, что величина равновесного потенциала зависит от природы металла, от температуры и от активности (концентрации) ионов металла в растворе. При активности ионов металла в растворе, равной единице ($a_{\text{Me}^{n+}} = 1$), равновесный потенциал металла равен стандартному потенциалу. Следовательно, стандартным потенциалом металлического электрода называется потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с активностью их, равной 1. Значения стандартных электродных потенциалов металлов приведены в приложении.

Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, называется *рядом напряжений*, или *рядом стандартных электродных потенциалов*. Ряд напряжений характеризует относительно-восстановительную способность металлов и окислительную способность ионов металлов. Чем отрицательнее значение имеет потенциал металла, тем более сильным восстановительными свойствами обладает сам металл. Чем положительнее потенциал металлического электрода, тем более сильными окислительными свойствами обладают его ионы. Поэтому металлы, имеющие меньший потенциал, вытесняют из растворов и расплавов солей металлы,

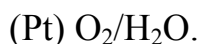
имеющие большой потенциал. В обычных условиях из водных растворов бескислородных кислот и разбавленной серной кислоты могут вытеснить водород только те металлы, которые имеют электроотрицательные стандартные потенциалы.

5. Потенциал кислородного электрода

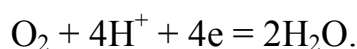
Кислородный электрод представляет собой металлическую платину, опущенную в раствор, содержащий кислород и ионы, которые образуются при восстановлении кислорода.

Рассмотрим поведение кислородного электрода и рассчитаем значение его потенциала в различных средах.

Кислая среда:



На данном кислородном электроде протекает реакция, описываемая уравнением:



Выражение равновесного потенциала для 298 К имеет следующий вид:

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{O_2} a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2},$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода;

a_{H^+} – активность ионов водорода H^+ в электролите;

a_{H_2O} – активность воды.

Так как активность воды в ходе реакции меняется незначительно, то ее считают величиной постоянной и, следовательно, постоянное значение $\frac{0,059}{4} \lg \frac{1}{a_{H_2O}^2}$ вводят в E_{O_2/H_2O}^0 . Тогда выражение равновесного потенциала кислородного электрода принимает вид:

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 + 0,0147 \lg P_{O_2} + 0,059 \lg a_{H^+},$$

где $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ – стандартный потенциал кислородного электрода, равный 1,23 В.

Учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, , получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

По полученному уравнению можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давлении кислорода. Потенциал кислородного электрода принимает более положительные значения с увеличением давления кислорода и уменьшением pH раствора.

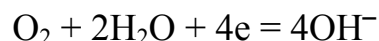
При $P_{\text{O}_2} = 1$ атм (101,325 кПа) потенциал кислородного электрода равен:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \text{pH}.$$

Щелочная и нейтральная среда:



На данном кислородном электроде протекает реакция:



и выражение равновесного потенциала принимает вид для 298 К:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4},$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода;

a_{OH^-} – активность ионов OH^- .

Так как активность воды в ходе реакции не изменяется ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$), то выражение $\frac{0,059}{4} \lg a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ вводят в $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0$. Тогда потенциал кислородного электрода будет равен:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} + 0,0147 \lg a_{\text{OH}^-}^4.$$

Подставляя в это уравнение значение активности ионов гидроксила

$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}$ и учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получим окончательное выражения

для кислородного электрода:

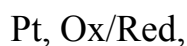
$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

При давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 1$ атм. (101,325 кПа) потенциал кислородного электрода можно рассчитать по уравнению:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH}.$$

6. Потенциалы окислительно-восстановительных систем

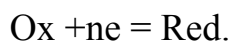
К окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относятся металлические инертные электроды, контактирующие с раствором, содержащим окислители и восстановители. Схема такого электрода может быть записана в форме:



где Ox – окисленная форма вещества;

Red – восстановленная форма вещества.

В общем виде равновесие на электроде для окислительно-восстановительных систем записывается уравнением:



Уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала окислительно-восстановительного электрода записывается следующим образом:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где a – активности окислителя и восстановителя;

n – число электронов, принимающих участие в реакции.

В сложных окислительно-восстановительных процессах, где участвуют ионы H^+ и OH^- , редокси-потенциалы зависят от pH среды.

Для системы $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ потенциал определяется уравнением:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{5F} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4},$$

Активность воды остается постоянной и вводится в величину стандартного потенциала E^0 . Подставляя значения величин R и F и учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем для температуры 298 К выражение:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,012 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,096 \text{ pH}.$$

Как видно из уравнения, окислительно-восстановительный потенциал существенно зависит от pH среды. Окислительная способность перманганат-ионов MnO_4^- растет с уменьшением pH раствора.

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной или восстановительной способности системы, позволяет установить вещество-окислитель и вещество-восстановитель и тем самым определить термодинамическую возможность самопроизвольного протекания химических реакций. Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС системы как разность потенциалов редокси-электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если ЭДС системы положительна:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} > 0.$$

Если ЭДС системы отрицательна, то реакция самопроизвольно идет в обратном направлении.

7. Задачи на расчет потенциалов электродов

Задача 1. Рассчитать потенциал медного электрода, погруженного при 25 °С в 0,002Н раствор сульфата меди. Коэффициент активности сульфата меди равен 0,74.

Решение. Из таблиц стандартных электродных потенциалов находим, что $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$. Активную концентрацию ионов меди в растворе находим по уравнению:

$$a_{\text{Me}^{n+}} = C_m \cdot n f,$$

где C_m – молярная концентрация соли металла в растворе, моль/л;

n – количество ионов металла, образующихся при диссоциации одной молекулы соли;

f – коэффициент активности электролита.

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,002}{2} \cdot 1 \cdot 0,74 = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Подставив значения стандартного потенциала и активности ионов меди в уравнение Нернста, рассчитываем значение электродного потенциала меди:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 7,4 \cdot 10^{-4} = 0,248 \text{ В.}$$

Задача 2. Рассчитать потенциал серебряного электрода, погруженного при 25 °С в насыщенный раствор хлорида серебра. $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Из табл. 1 находим стандартный потенциал серебряного электрода: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$.

Произведение растворимости хлорида серебра:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Так как по уравнению диссоциации AgCl концентрация $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, то произведение растворимости будет равно: $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = X^2$, Отсюда находим концентрацию ионов серебра в растворе:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,73 \cdot 10^{-10}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Подставив значения стандартного потенциала и концентрацию ионов серебра в уравнение Нернста, находим величину электродного потенциала:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + \frac{0,059}{1} \lg 1,31 \cdot 10^{-5} = 0,511 \text{ В.}$$

Задача 3. Рассчитать потенциал водородного электрода в растворе с $\text{pH} = 10,3$ при температуре 25 °С.

Решение. Подставив в уравнение $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$ значение водородного показателя электролита, рассчитываем равновесный потенциал водородного электрода:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 10,3 = -0,607 \text{ В.}$$

Задача 4. Рассчитать потенциал водородного электрода в 0,02N растворе гидроксида натрия при 25 °С. Коэффициент активности электролита составляет 0,871.

Решение. Рассчитываем активную концентрацию ионов OH^- в растворе:

$$a_{\text{OH}^-} = 0,02 \cdot 0,871 = 1,742 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л.}$$

Зная, что ионное произведение воды при 25 °С составляет 10^{-14} , находим активность ионов водорода:

$$a_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{1,742 \cdot 10^{-2}} = 5,74 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

По уравнению Нернста определяем потенциал водородного электрода:

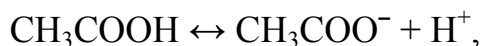
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 5,74 \cdot 10^{-13} = -0,723 \text{ В.}$$

Задача 5. Рассчитать потенциал водородного электрода в 1 М растворе уксусной кислоты при 25 °С. Константа диссоциации уксусной кислоты $K_{\text{д}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Рассчитаем степень диссоциации уксусной кислоты в 1 М раствора, используя закон разведения Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{K/C} = 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

Имея в виду, что диссоциация уксусной кислоты выражается уравнением:



находим активную концентрацию ионов водорода в растворе:

$$a_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_{\text{м}} \cdot n = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

По уравнению Нернста определяем потенциал водородного электрода в 1 М растворе кислоты:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 4,2 \cdot 10^{-3} = -0,141 \text{ В.}$$

ЧАСТЬ 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Под *электролизом* понимают окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

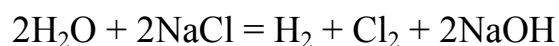
Если в химических источниках тока энергия химических реакций превращается в электрическую, то при электролизе наоборот – электрическая энергия расходуется на проведение химических реакций.

В отличие от химических источников тока, где окислительно-восстановительные процессы протекают самопроизвольно, при электролизе электрохимические реакции осуществляются принудительно.

Окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно в том случае, когда соблюдается неравенство:

$$E_{\text{ОК}} > E_{\text{ВОССТ.}}$$

Если такое условие не соблюдается, то реакции не могут протекать в заданном направлении самопроизвольно. Например, реакция:



не может самопроизвольно протекать в прямом направлении, так как равновесный потенциал окислителя (в данном случае ионы водорода в воде) более отрицателен по сравнению с потенциалом восстановителя (ионы хлора, концентрация которых принята равной 1 моль/л).

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,414\text{В}; E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}.$$

Указанная реакция осуществляется при электролизе водного раствора хлорида натрия и используется в промышленности для получения газообразного хлора и щелочи.

В качестве источников тока при проведении процессов электролиза обычно используют генераторы постоянного тока, выпрямители, питающиеся от сети переменного тока, аккумуляторы и гальванические элементы.

Устройства, в которых осуществляются процессы электролиза, называют *электролитическими ячейками*, или *гальваническим ваннами*, или *электролизерами*. Отрицательный полюс источника тока присоединяют к электроду, который называют *катодом*; положительный полюс к электроду, который называют *анодом*. (В гальванических элементах и коррозионных гальванопарах катод имеет положительный знак, анод – отрицательный). Анод может быть как растворимым, например, медь при ее электролитическом рафинировании, так и нерастворимым, например, платина при электролизе воды или свинец при электролитическом хромировании.

Схема устройства для электролиза приведена на рис. 4.

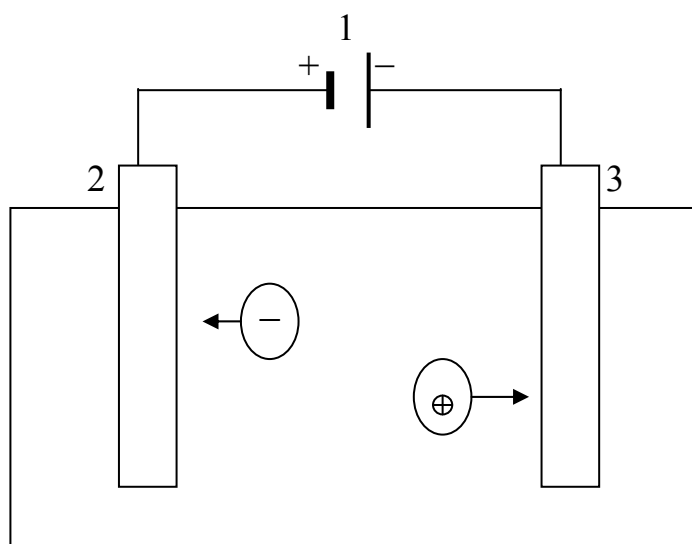


Рис. 4. Схема устройства для электролиза:

1 – источник постоянного тока; 2 – анод; 3 – катод

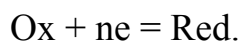
При включении внешнего источника постоянного тока движение ионов в электролите становится направленным. Отрицательно заряженные частицы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) направляются к катоду. Внешний источник тока выполняет при этом роль своеобразного электронного насоса, который «перекачивает» электроны с анода на катод.

С увеличением напряжения на электролизере усиливается приток электронов на катод и отвод их с анода. При этом в процессе электролиза потенциал катода сдвигается в отрицательную, а потенциал анода – в положительную сто-

рону. Когда потенциалы электродов достигают определенных значений, создается возможность протекания на катоде реакции восстановления каких-либо окислителей, например, катионов металлов или ионов водорода в водных растворах. На аноде, в свою очередь, создается возможность протекания реакции окисления каких-либо восстановителей, например, анионов или металла, из которого сделан анод. Если металл анода окисляется до ионов и в виде ионов переходит в раствор или расплав, то этот процесс называют *электролизом с растворимым анодом*. Соответственно, если анод не переходит в раствор в виде ионов, то такой процесс называют *электролизом с нерастворимым анодом*. В качестве нерастворимых анодов могут использоваться: графит, некоторые инертные металлы: золото, платина, палладий и др. В случае электролиза с нерастворимым анодом на аноде идет окисление анионов.

Таким образом, сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде и окисления на аноде. Причем восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На катоде происходит передача электронов веществам, находящимся в растворе или расплаве электролита. Катод при этом выступает в роли восстановителя. Функцию окислителей могут выполнять катионы металлов или другие окислители, которые восстанавливаются на катоде по схеме:



Для того чтобы процесс восстановления на катоде протекал в указанном направлении, потенциал окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$) должен быть больше потенциала катода ($E_{\text{к}}$), т.е. должно выполняться условие:

$$E_{\text{к}} < E_{\text{Ox/Red}}.$$

Чем выше окислительная способность ионов или молекул (выше их потенциал), тем легче они восстанавливаются на катоде. Следовательно, на катоде в первую очередь будут разряжаться ионы или молекулы, имеющие более положительный окислительно-восстановительный потенциал.

Скорость катодного процесса при электролизе определяется величиной смещения потенциала катода от равновесного значения. Скорость процесса будет тем больше, чем сильнее смещен потенциал катода в сторону отрицательных значений.

На аноде происходит процесс окисления. Окислению могут подвергаться анионы, подошедшие к аноду, молекулы растворителя, сам материал анода. Вещества, которые окисляются на аноде, являются восстановителями. Схема анодного процесса может быть представлена в общем виде следующей схемой:



Для того чтобы процесс на аноде протекал в указанном направлении, потенциал восстановителя ($E_{\text{Ox/Red}}$) должен быть меньше потенциала анода (E_A):

$$E_A > E_{\text{Ox/Red}}.$$

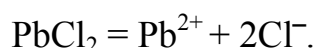
Чем выше восстановительная способность вещества (ниже его потенциал), тем легче оно окисляется на аноде. Поэтому на аноде в первую очередь разряжаются ионы или молекулы, имеющие более отрицательный окислительно-восстановительный потенциал.

От того, насколько смещен потенциал анода от равновесного значения, зависит и скорость анодного процесса. Скорость анодного процесса будет тем больше, чем сильнее смещен потенциал анода в область положительных значений.

Электролиз можно проводить в расплавах или растворах электролитов.

Пример: Электролиз расплава соли хлорида свинца (II).

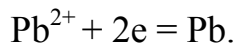
Температура плавления PbCl_2 равна 501°C . Температура расплава соли при электролизе поддерживается в пределах $510\text{--}520^\circ\text{C}$. В расплав соли опускают два графитовых электрода и начинают пропускать постоянный электрический ток. В расплавленном состоянии дихлорид свинца диссоциирует на ионы по уравнению:



Под действием постоянного электрического тока движение ионов становится направленным. Положительно заряженные ионы свинца Pb^{2+} (катионы)

перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные ионы хлора Cl^- (анионы) – к аноду.

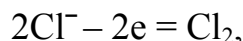
При прохождении тока на катоде будет происходить процесс восстановления ионов свинца:



Причем начнется процесс восстановления ионов свинца только с того момента, когда потенциал катода станет отрицательнее равновесного потенциала свинца в данном расплаве, то есть:

$$E_{\text{K}} < E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}.$$

На положительном электроде (аноде) будет протекать процесс окисления ионов хлора:



при условии, что $E_{\text{A}} > E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$.

Таким образом, при электролизе расплава дихлорида свинца на катоде и аноде выделяются соответственно свинец и газообразный хлор.

2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

При погружении металла в раствор, содержащий только собственные ионы металла, на границе раздела фаз металл–раствор устанавливается динамическое равновесие:



Потенциал, который устанавливается на металлическом электроде при наступлении равновесия, называется *равновесным электродным потенциалом металла*.

Равновесные потенциалы металлов можно определить только при условии отсутствия в цепи тока. При прохождении же через электролит электрического тока вследствие высокой энергии активации разряда частиц на электродах происходит сдвиг потенциала электрода от равновесного значения. Потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении через электролит тока называется *поляризацией*:

$$\Delta E = E_i - E^P,$$

где ΔE – поляризация;

E_i – потенциал электрода при прохождении тока;

E^P – равновесный потенциал.

Так как поляризация электрода может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают соответственно *катодную* и *анодную* поляризации.

Как указывалось выше, при электролизе восстановление катионов на катоде происходит при потенциалах более отрицательных, а окисление анионов на аноде при потенциалах более положительных, чем равновесные потенциалы соответствующих катодных и анодных процессов.

Величина смещения потенциала катода в отрицательную сторону, а потенциала анода – в положительную сторону при прохождении тока через электроды от их равновесных значений, необходимая для протекания данного процесса с определенной скоростью, называется *катодной поляризацией* и *анодной поляризацией электродов*, или *электродным перенапряжением*. Этот термин обычно употребляется, когда известна причина изменения потенциала. Потенциалы анода и катода под током можно выразить через равновесные потенциалы катода и анода (E_A^P и E_K^P) и анодное и катодное перенапряжение (ΔE_A и ΔE_K).

$$\text{Потенциал анода } E_A = E_A^P + \Delta E_A.$$

$$\text{Потенциал катода } E_K = E_K^P + \Delta E_K.$$

Равновесные потенциалы электродов для данных условий можно рассчитать по формуле Нернста, связывающей значение равновесного потенциала металлического электрода с концентрацией ионов металла в растворе.

Перенапряжение реакции является величиной кинетической, зависит не только от природы электродного процесса, но и от скорости его протекания. Поэтому перенапряжение невозможно вычислить только из термодинамических условий, его определяют, основываясь на закономерностях кинетики электрохимических реакций.

Электродную поляризацию характеризуют поляризационные кривые, устанавливающие зависимость потенциала электрода (E) от плотности поляри-

зующего тока (i) и характеризующие скорость соответствующего электрохимического процесса.

Для экспериментального определения величины поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности протекающего через электрод тока. Типичная поляризационная кривая зависимости плотности тока от потенциала представлена на рис. 5.

Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p .

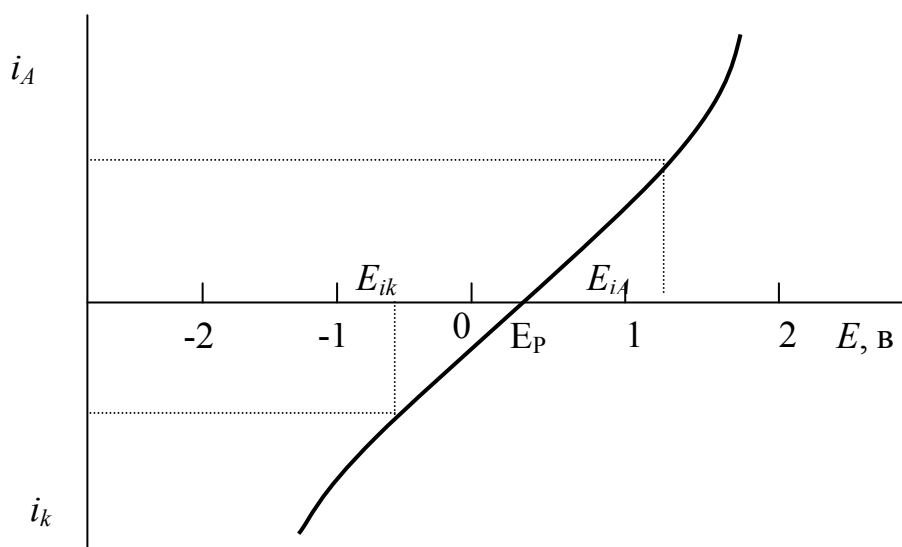


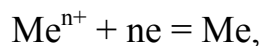
Рис. 5. Поляризационная кривая

Из поляризационной кривой следует, что для получения большего значения силы тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Следовательно, скорость электрохимической реакции может быть увеличена путем повышением поляризации электрода.

Причина поляризации – замедленность одного или нескольких процессов на электродах при прохождении электрического тока. Любая электрохимическая реакция протекает как минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду, б) собственно электрохимическая реакция, в) отвод продуктов реакции от электрода. Возникновение электродной поляризации обусловлено затруднением (замедлением) той или иной стадии электрохимического процесса.

Для процесса катодного осаждения металлов можно назвать следующие причины катодной поляризации (перенапряжения).

1. Замедленность катодной реакции восстановления:



связанной с разрядом катионов металла на катоде, то есть переходом электронов через границу раздела электрод–электролит и присоединением их к положительно заряженным ионам металла. Эта реакция определяется соответствующим значением энергии активации и приводит к возникновению электрохимической поляризации разряда, называемой электрохимическим перенапряжением.

2. Замедленность транспортировки катионов (диффузии).

Движение ионов под действием тока (миграция) к катодной поверхности приводит к уменьшению концентрации восстанавливающихся ионов в непосредственной близости границы раздела электрод–электролит, а это, в свою очередь, приводит к смещению потенциала в сторону отрицательных значений, то есть к возникновению так называемой концентрационной поляризации.

Причинами анодного перенапряжения могут быть:

1. Замедленность реакции анодного окисления.

Это связано с отрывом электрона от отрицательно заряженных ионов и переходом их через границу электрод-электролит:



В случае электрохимического растворения анода электродная реакция связана с отрывом электронов от атомов металла и переходом ионов из кристаллической решетки в электролит (электрохимическое перенапряжение).

2. Замедленность диффузии и миграции продуктов окисления, образующихся на аноде, от электрода в глубь электролита (концентрационная поляризация).

2.1. Концентрационная поляризация

Перенос реагирующих веществ в условиях электрохимической реакции осуществляется путем диффузии, миграции и конвекции. Протеканию электрохимической реакции всегда сопутствуют концентрационные изменения вблизи

поверхности электрода. Поляризация электрода в условиях лимитирующей стадии массопереноса называется *концентрационной поляризацией*.

Концентрационная поляризация обусловлена изменением потенциала электрода вследствие увеличения или уменьшения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении через электролит электрического тока. Изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода.

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода пропорционален логарифму активностей ионов (в разбавленных растворах концентрации ионов). Следовательно, концентрационная поляризация будет пропорциональна разности логарифмов концентраций ионов в приэлектродном слое (C_S) и в объеме раствора (C_V):

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_V}.$$

С увеличением плотности тока растет разность между концентрациями ионов в приэлектродном слое и в объеме раствора, и, соответственно, возрастает также концентрационная поляризация. С одной стороны, по закону Фика масса продиффундирующего вещества (m) пропорциональна разности концентраций ионов в объеме раствора (C_V) и в приэлектродном слое (C_S):

$$m = D \frac{C_V - C_S}{d} t,$$

где D – коэффициент диффузии реагента;

t – время;

d – толщина диффузионного слоя.

Диффузионным слоем называется тонкий слой около поверхности электрода, в котором не происходит перемешивания жидкости, и молекулы переносятся лишь путем диффузии.

С другой стороны, по закону Фарадея масса вещества пропорциональна силе тока (I) и времени (t):

$$m = \frac{It}{zF}$$

С учетом поверхности электрода плотность тока (i) будет равна:

$$i = zFD \frac{C_V - C_S}{d}$$

Толщина диффузионного слоя уменьшается при увеличении скорости движения жидкости относительно электрода. При $d = const$ с увеличением плотности тока растет разность между концентрациями реагирующего вещества у поверхности электрода в приэлектродном слое и в объеме раствора, и в конечном итоге концентрация ионов в приэлектродном слое будет уменьшаться до нуля. При этом достигается предельное значение тока (предельный ток диффузии), которое называется предельной плотностью тока ($i_{пр}$).

Типичные кривые зависимости потенциал – плотность тока для концентрационной поляризации – приведены на рис. 6.

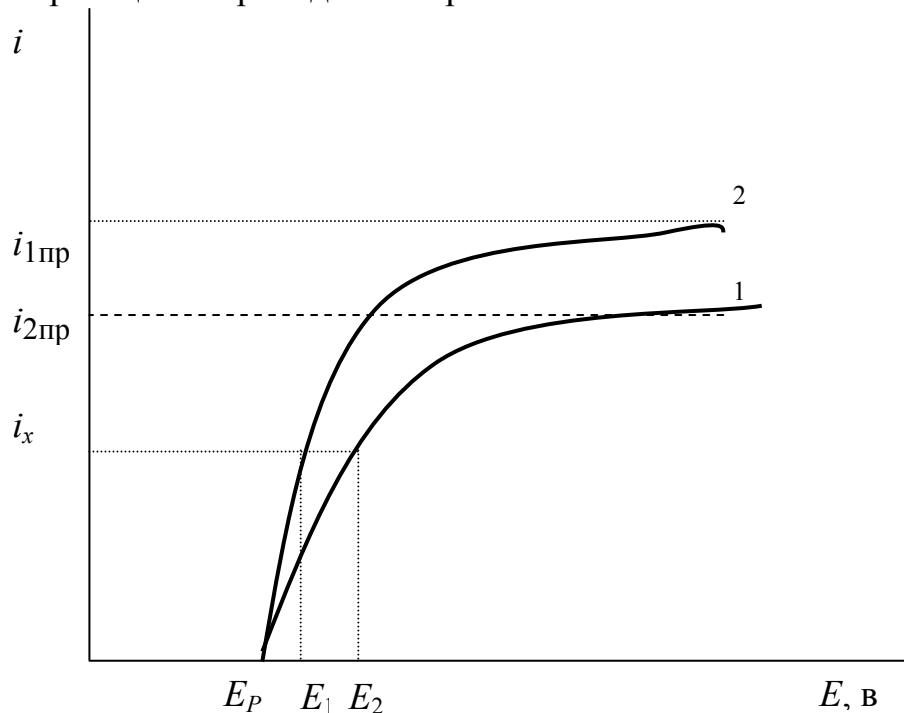


Рис. 6. Кривые потенциал–ток для концентрационной поляризации при перемешивании (1) и без перемешивания (2) раствора

При $C_S \rightarrow 0$ скорость реакции целиком определяется скоростью диффузии, и предельный ток будет равен:

$$i = i_{пр} = zFD \frac{C_V}{d}$$

Тогда, разделив и преобразовав вышеприведенные уравнения, получим:

$$C_S = C_V (1 - i / i_{\text{пр}}).$$

Таким образом, с увеличением плотности тока растет разность между концентрациями вещества в приэлектродном слое и в объеме раствора и, соответственно, возрастает концентрационная поляризация. Подставив значение C_S в выражение для концентрационной поляризации, окончательно получим:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{zF} \ln\left(i - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right).$$

Как следует из приведенных выше уравнений, концентрационная поляризация снижается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента и уменьшением толщины диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя, а также концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора, что способствует увеличению предельной плотности тока (кривая 2 на рис. 6).

2.2. Электрохимическая поляризация

Изменение потенциала электрода, обусловленное замедленностью собственно электрохимической стадии реакции (разряда частиц на электродах), называется *электрохимической поляризацией (перенапряжением)*. Разряд частиц на электродах требует определенной затраты энергии. Как и при химической реакции, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, равной большей энергии активации. Только активные частицы способны к эффективному взаимодействию на электродах. Скорость электрохимических процессов, как и скорость химических реакций, может быть увеличена повышением температуры и применением катализаторов. При повышении температуры растет доля активных молекул, а при использовании катализатора снижается энергия активации. Энергия активации электрохимической реакции может быть также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т.е. при поляризации электрода. А так как при уменьшении энергии активации растет скорость реакции, то увеличение поляризации приводит к ускорению электрохи-

мической реакции, т. е. к повышению плотности тока. И чем больше энергия активации процесса, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, которая выражается через плотность тока. Связь между электрохимическим перенапряжением (поляризацией) и плотностью тока выражается уравнением Тафеля:

$$\Delta E_{\text{эл}} = \pm (a + b \lg i).$$

где $\Delta E_{\text{эл}}$ – электрохимическое перенапряжение;

i – плотность тока.

Знак «+» относится к анодному перенапряжению, знак «-» – к катодному перенапряжению. Константа b зависит от природы реакции и от температуры. Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Значение констант a и b определяют построением зависимости величины поляризации от логарифма плотности тока. Прямая $E_{\text{эл}} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат при $\lg i = 0$ значение a , а тангенс угла наклона прямой дает значение b .

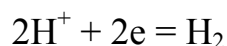
Перенапряжение для разных частиц различно. Для металлов и галогенов оно составляет несколько мВ. Для большинства металлов катодная поляризация при электроосаждении металлов из растворов простых солей невелика (за исключением железа, кобальта и никеля). Значительная поляризация наблюдается, когда электролиз ведется из растворов комплексных солей металлов (цианидов, аммиакатов, цитратов и др.). Чем меньше константа нестойкости комплексного соединения, тем труднее восстанавливается катион, тем больше перенапряжение.

Другой причиной поляризации катода при восстановлении ионов металлов является перенапряжение кристаллизации. Скорость катодной реакции зависит от количества зародышей кристаллов на поверхности электрода, возникновение которых затруднено. Поэтому потенциал катода в первый момент после включения поляризующего тока резко падает, после чего снова поднимается и затем мало меняется во времени. Первоначальное падение потенциала указывает на наличие перенапряжения кристаллизации.

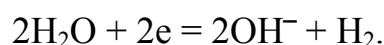
Восстановление ионов железа, кобальта и никеля из растворов простых солей, а также процессы электроосаждения различных металлов из растворов комплексных солей протекают при наличии поляризации перехода, связанной с замедленностью самого электрохимического процесса. Электроосаждение остальных металлов из растворов их простых солей совершается в условиях перенапряжения диффузии.

Более высокое значение перенапряжения характерно для выделения водорода на катоде и кислорода на аноде. Перенапряжение водорода зависит от плотности тока, от материала электрода, от состояния поверхности электрода, от температуры, от состава и природы электролита. В одних случаях (в аккумуляторах, коррозия металлов) восстановление водорода – нежелательное явление, в других (электролитическое получение водорода) важно предельно снизить перенапряжение водорода.

Причина высокого перенапряжения водорода связана с задержкой его выделения на катоде. Термин *водородное перенапряжение* обычно означает катодную поляризацию, сопровождающую разряд ионов водорода из кислого раствора:



или же электролиз нейтральных и щелочных растворов с выделением водорода:

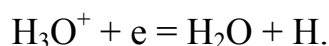


Поскольку ион водорода в водных растворах гидратирован и существует в виде иона гидроксония H_3O^+ , то в процессах выделения водорода следует учитывать затраты энергии и на десольватацию.

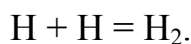
Разряд ионов водорода протекает в несколько стадий. К их числу, прежде всего, относится диффузия ионов гидроксония из глубины раствора к катоду. Поскольку ионы гидроксония обладают самой высокой подвижностью, то предельный диффузионный ток достигается при настолько больших плотностях тока, что в широкой области значений плотности поляризующего тока можно полностью пренебречь перенапряжением диффузии. Далее следует собственно электрохимический акт разряда ионов водорода одновременно с их дегидрата-

цией. Образовавшийся в результате этого атомарный водород, адсорбированный на поверхности катода, превращается в молекулярный водород (реакция рекомбинации или молизации). Из этого следует, что водородное перенапряжение определяется перенапряжением перехода, связанного с торможением электрохимической стадии ассимиляции электрона водородным ионом, перенапряжением реакции, возникающим вследствие задержки рекомбинации. В настоящее время различают три стадии при разряде ионов водорода.

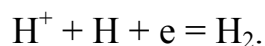
1. Собственно сама стадия разряда ионов водорода (Фольмера):



2. Стадия рекомбинации (Тафеля):



3. Стадия электрохимической десорбции, когда стадия разряда и молизации совмещены (Гейровского):



Соотношение между этими стадиями существенным образом зависит от прочности связи адсорбированного водорода с металлом катода, которая определяет степень заполнения поверхности атомами водорода. На большинстве металлов замедленной является стадия Фольмера. Перенапряжение этой стадии уменьшается с повышением теплоты адсорбции атомарного водорода металлом. Стадии удаления атомарного водорода (стадии Гейровского и Тафеля) в некоторых случаях протекают параллельно, или протекает преимущественно одна из них. На металлах с высоким перенапряжением стадии Фольмера (Hg, Pb, Zn, Cd и др.) атомарный водород удаляется по механизму электрохимической десорбции. На металлах группы железа и платины удаление атомарного водорода происходит по механизму Тафеля.

Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение – на свинце, ртути и кадмии. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагентов и не зависит от перемешивания раствора.

3. БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Для характеристики параметров процесса электролиза пользуются плотностью тока и напряжением на электролизной ванне.

Плотность тока на электроде (i) характеризует скорость протекания электролиза. Она равна отношению силы тока (I) к площади поверхности электрода (S).

$$i = I / S.$$

Выражают плотность тока в А/м^2 , А/дм^2 , А/см^2 .

Напряжение на электродах электролитической ячейки, или напряжение на ванне, равно разности потенциалов электродов плюс падение напряжения в электродах, в электролите и в контактах.

Напряжение на ванне определяется выражением:

$$U = E_A - E_K + \sum IR,$$

где U – напряжение на ванне;

E_A, E_K – потенциалы анода и катода;

$\sum IR$ – сумма падения напряжения в электродах, контактах и в электролите.

Используя выражение потенциалов анода и катода через равновесные потенциалы и перенапряжение, можно записать формулу для напряжения на ванне в развернутом виде:

$$U = E_A^P - E_K^P + \Delta E_A - \Delta E_K + \sum IR.$$

В формуле первые два слагаемых представляют собой разность равновесных потенциалов анода и катода. Эта разность потенциалов по величине равна ЭДС гальванического элемента, образованного электродами в электролите, но величины имеют противоположный знак. Чтобы начать электролиз, необходимо подать на электроды ячейки напряжение, превышающее ЭДС гальванического элемента, создаваемого электродами, опущенными в электролит.

4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

При электролизе электролитов, содержащих различные катионы и анионы, разряд последних происходит в определенной последовательности. Последовательность разряда ионов на катоде зависит от положения металла в ряду

напряжений (от значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала), от концентрации ионов в растворе и от перенапряжения. Чем отрицательнее стандартный потенциал металла и чем меньше концентрация его ионов в растворе, тем при большем сдвиге потенциала катода в отрицательную сторону происходит разряд его ионов. Катодное перенапряжение при выделении металлов имеет небольшое значение и обычно не учитывается в приближенных расчетах потенциалов выделения металлов. Если в растворе одновременно находятся ионы двух и более металлов, то в первую очередь разряжаются ионы того металла, у которого более положительный потенциал. Например, при электролизе раствора, содержащего ионы меди и цинка сначала на катоде выделится вся медь, а затем уже цинк ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$). Если потенциалы двух металлов очень близки, то наблюдается совместное выделение двух металлов с образованием сплава, например, сплава олова и свинца ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$, $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$).

В водных растворах электролитов на катоде возможен процесс восстановления ионов водорода. Исходя из положения водорода в ряду стандартных потенциалов, можно было бы полагать, что все металлы, имеющие стандартные потенциалы отрицательнее водорода, восстанавливались бы на катоде после водорода. Но поскольку концентрация ионов водорода в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах достаточно мала ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$), а катодное перенапряжение водорода имеет большие значения, то потенциал выделения водорода имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом многих металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода. Вследствие этого такие металлы, как олово, свинец, никель, железо, кобальт, кадмий, из нейтральных растворов выделяются раньше водорода. В нейтральных и слабокислых растворах водород может выделяться совместно с такими активными металлами, как цинк, хром, марганец. В водных растворах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих очень отрицательные стандартные потенциалы (по ряду напряжений, включительно до циркония, стан-

дартный потенциал которого равен $-1,58$ В), на катоде при электролизе выделяется только водород.

В процессе электролиза водных растворов с нерастворимым анодом ионы разряжаются также в определенной последовательности. Раньше начинают разряжаться те ионы, которые имеют более отрицательное значение потенциала. Наиболее легко окисляются остатки бескислородсодержащих кислот, затем гидроксид-ионы (или вода) и наиболее трудно, то есть при более высоких положительных значениях потенциала, разряжаются кислотные остатки кислородсодержащих кислот в высших степенях окисления. По активности к окислению на аноде анионы можно расположить в ряд: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- .

В случае растворимого анода, состоящего из нескольких металлов (или металла, содержащего примеси), растворяется в первую очередь металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала.

5. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В отличие от электролиза расплавов, когда на катоде выделяется металл, а на аноде – продукт разряда аниона соли, при электролизе растворов необходимо учитывать присутствие ионов растворителя, которые при определенных условиях могут разряжаться на электродах. Так, при электролизе водных растворов следует учитывать присутствие ионов воды:



Для того чтобы определить, какие катионы будут восстанавливаться на катоде, а какие анионы будут окисляться на аноде, необходимо сравнить потенциалы их разряда с учетом величины перенапряжения разряда ионов на электродах.

Рассмотрим более подробно по отдельности катодные и анодные процессы, протекающие на катоде и на аноде при электролизе водных растворов.

5.1. Катодные процессы

На катоде происходит передача электронов находящимся в растворе веществам. Катод выступает по отношению к разряжающимся на нем частицам в роли восстановителя. Функцию окислителей могут выполнять катионы металлов или нейтральные молекулы. Следовательно, на катоде идет процесс восстановления окислителя:



Любой окислительно-восстановительный процесс может идти в прямом направлении только в том случае, если $E_{\text{ВОССТ}} < E_{\text{ОКИСЛ}}$.

Поэтому при электролизе восстановление окислителя на катоде будет происходить лишь в том случае, если потенциал катода-восстановителя (E_{K}) по алгебраической величине станет меньше потенциала окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$).

От того, насколько смещен потенциал катода (E_{K}) от равновесного потенциала окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$), зависит скорость катодного процесса. Чем сильнее смещен потенциал катода в сторону отрицательных значений, тем выше скорость восстановления окислителя.

Величина смещения потенциала катода ($E_{\text{K}} - E_{\text{Ox/Red}}$), необходимая для протекания данного процесса с определенной скоростью, называется, как уже отмечалось выше, *катодным перенапряжением* данного электродного процесса. Катодное перенапряжение складывается из затрат на преодоление сопротивления переносу ионов, разряду ионов на катоде, включению атомов в кристаллическую решетку металла. Катодное перенапряжение означает смещение потенциала катода в отрицательную сторону, то есть оно имеет отрицательное значение.

Величина перенапряжения при разряде частиц на катоде определяется природой разряжающихся частиц (их положением в ряду стандартных электродных потенциалов), зависит от плотности тока, температуры, материала электрода-катода и состояния его поверхности, состава и концентрации раствора и других факторов.

Катионы металлов в растворах простых солей разряжаются на катоде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к равновесным

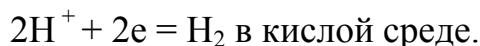
значениям $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Для ионов таких металлов, как цинк (Zn), кадмий (Cd), медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au), ртуть (Hg), катодное перенапряжение близко к нулю.

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита ионов водорода, которые присутствуют в водных растворах за счет диссоциации воды или кислот, вводимых в электролит для создания кислой среды.

При электролизе водных растворов на катоде могут разряжаться не только катионы металлов, но и молекулы воды:



или ионы водорода:



Эти процессы при потенциалах, достаточно близких к равновесному значению ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ В}$), идут с очень малой скоростью вследствие высокого перенапряжения выделения водорода. На величину перенапряжения водорода влияют как материал электрода, так и плотность тока. Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение – на свинце, ртути, цинке и кадмии.

Используя величины равновесных электродных потенциалов и перенапряжений, можно решать такие важные задачи, как последовательность и возможность протекания на электродах нескольких реакций.

Влияние материала электрода и катодной плотности тока на величину перенапряжения водорода указано в таблице.

Перенапряжение водорода и кислорода на металлах

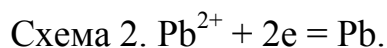
Металл	Перенапряжение водорода (В) при плотностях тока		Перенапряжение кислорода (В) при плотности тока 0,001 А/см ²
	0,001 А/см ²	0,1 А/см ²	
Свинец	1,05	1,24	1,2
Ртуть	1,06	–	1,38
Кадмий	0,51	0,93	1,16
Цинк	0,83	1,17	1,51
Медь	0,48	0,74	0,81
Железо	0,36	0,60	0,85
Олово	0,63	0,83	–
Платина	0	0	0,26

Для оценки последовательности и возможности совместного протекания на катоде при заданной плотности тока нескольких реакций находят сумму равновесного потенциала и перенапряжения для каждой из возможных реакций.

На катоде при заданной плотности тока в первую очередь будет происходить та реакция, которая имеет более положительный потенциал, то есть сумма $E_{\text{Ox/Red}} + \Delta E$ имеет наибольшее значение.

Пример. Определить, какой процесс будет происходить на свинцовом катоде, опущенном в электролит, содержащий ионы свинца Pb^{2+} и ионы водорода H^+ с активной концентрацией каждого 1 моль ионов/л. Перенапряжение восстановления ионов Pb^{2+} на свинцовом катоде принять равным нулю.

Решение. Записываем схемы возможных на свинцовом катоде реакций восстановления:



Поскольку активности ионов в растворе равны единице, то воспользуемся стандартными значениями электродных потенциалов. Из таблиц стандартных потенциалов находим:

$$(E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0\text{В}); E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13\text{В}.$$

Перенапряжение восстановления ионов водорода на свинце составляет $-1,05\text{В}$ (см. таблицу). Перенапряжение восстановления ионов свинца на свинцовом катоде близко к нулю.

Вычисляем значение ($E^0 + \Delta E_K$).

$$\text{Для схемы 1: } E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \Delta E_{\text{H}_2} = 0 + (-1,05) = -1,05\text{В.}$$

$$\text{Для схемы 2: } E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \Delta E_{\text{Pb}} = (-0,13) + 0 = -0,13\text{В.}$$

Так как во втором случае сумма ($E + \Delta E$) имеет более положительное значение, то на свинцовом катоде будет в первую очередь проходить реакция восстановления ионов Pb^{2+} .

Если же сравнивать между собой только стандартные потенциалы свинцового ($-0,13\text{ В}$) и водородного ($0,0\text{ В}$) электродов, то в первую очередь должен бы происходить процесс восстановления ионов водорода H^+ , что противоречит действительности.

Таким образом, характер реакций, протекающих на катоде в водных растворах, обусловлен положением металла в ряду стандартных потенциалов и катодным перенапряжением.

Для грубой оценки последовательности электродных реакций при разряде ионов металла на катоде можно пользоваться величинами стандартных электродных потенциалов.

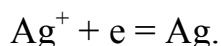
Как показывают опыты, при электролизе водных растворов все металлы можно разделить на три группы:

1. Металлы, осаждение которых на катоде не сопровождается выделением водорода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов за водородом (медь, серебро, золото и др.). Катионы этих металлов обладают более высокой окислительной способностью, чем ионы водорода.
2. Металлы, осаждение которых на катоде сопровождается выделением водорода. В ряду стандартных потенциалов эти металлы находятся между марганцем и водородом ($-1,0 < E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < 0$).
3. Металлы, которые в водных растворах не могут быть получены. В эту группу входят щелочные, щелочноземельные металлы, а также магний

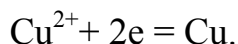
и алюминий. Катионы этих металлов обладают очень низкой окислительной способностью.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической суммы равновесного электродного потенциала и перенапряжения для соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} в водном растворе сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799 \text{ В}$), так как они обладают наибольшей окислительной способностью, затем катионы меди ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$) и последними – катионы цинка ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$). (Перенапряжение для данных металлов, как указывалось выше, близко к нулю.)

В интервале потенциалов катода $0,337 \text{ В} < E_{\text{К}} < + 0,799 \text{ В}$ могут восстанавливаться только ионы серебра:



После выделения всего серебра из раствора потенциал катода можно сместить в область более отрицательных значений. При потенциале катода $0 < E_{\text{К}} < 0,337 \text{ В}$ происходит выделение меди на катоде:



При смещении потенциала катода в область отрицательных значений при $E_{\text{К}} < 0$ на катоде начинается разряд ионов водорода ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$).

При сравнении стандартных потенциалов цинка и водорода можно сделать вывод о невозможности выделения цинка на катоде. Однако следует учесть следующее:

Во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активностям ионов H^+ , равной 1, то есть при $\text{pH} = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадение их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. Потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов некоторых металлов.

Во-вторых, выделение водорода на катоде происходит с высоким перенапряжением, в то время как перенапряжение при разряде металлов гораздо меньше. На многих металлах разряд ионов водорода происходит с очень большим перенапряжением (см. табл. 1). Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка из водного раствора сульфата цинка.

Как видно из поляризационных кривых, равновесный потенциал цинкового электрода отрицательнее потенциала водородного электрода и при малых плотностях тока на катоде выделяется лишь один водород. Скорость выделения водорода при этом остается незначительной. Но водородное перенапряжение на цинке значительно больше, чем перенапряжение разряда ионов цинка, поэтому при повышении плотности тока становится возможным выделение на электроде и цинка. Когда потенциал катода достигает значения $-0,763$ В, на катоде начинают разряжаться ионы цинка:

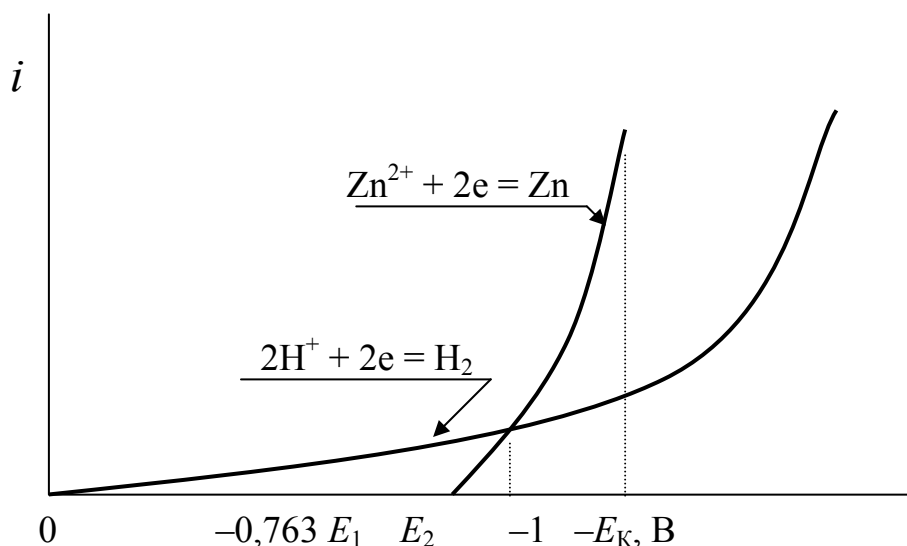
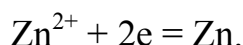
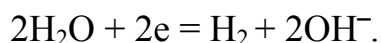


Рис. 7. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

При потенциале E_1 плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале E_2 плотность тока для выделения цинка много больше плотности выделения на катоде водорода, то есть на электроде выделяется в основном цинк. Для данного случая высокое водородное перенапряжение — явление

ление положительное. Благодаря этому из водных растворов удастся выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель и другие металлы.

После осаждения из раствора всего цинка потенциал катода можно сместить в область более отрицательных значений и на катоде начинает выделяться преимущественно водород. Скорость выделения водорода на катоде заметно увеличивается, когда потенциал катода достигает значений $-1,0 \dots -1,2$ В. (Более точно величину перенапряжения водорода на различных металлах смотри в таблице). При этих значениях потенциала катода все электроны, поступающие на катод от внешнего источника постоянного тока, расходуется на восстановление ионов водорода или молекул воды.



По этой причине дальнейшее смещение потенциала катода в область больше отрицательных значений в водных растворах становится невозможным, что обуславливает также невозможность восстановления из водных растворов ионов щелочных и щелочноземельных металлов, для разряда которых требуется довольно отрицательное значение потенциала катода.

5.2. Анодные процессы

При электролизе анод подключается к положительному полюсу источника тока. Анод имеет знак «+» и от анода электроны отводятся к внешнему источнику тока. Анод при этом в сопряженном окислительно-восстановительном процессе исполняет роль окислителя. Окислению на аноде могут подвергаться анионы, которые подходят к аноду, молекулы воды, а также сам материал анода. Вещества, которые окисляются на аноде, исполняют роль восстановителей:



Чтобы процесс на аноде протекал в указанном направлении, потенциал восстановителя ($E_{\text{Ox/Red}}$) должен быть меньше потенциала анода-окислителя (E_A):

$$E_A > E_{\text{Ox/Red}}.$$

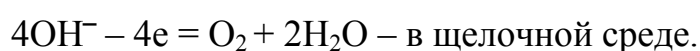
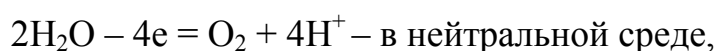
Чем выше восстановительная способность частиц (чем электроотрицательнее их потенциал), тем легче это вещество окисляется на аноде. Скорость анодного процесса тем больше, чем сильнее смещен потенциал анода в область положительных значений.

Смещение потенциала ($E_A - E_{Ox/Red}$), необходимое для достижения определенной скорости окисления, называется *анодным перенапряжением*. Анодное перенапряжение означает смещение потенциала анода в положительную сторону, то есть оно имеет положительное значение.

Анионы бескислородсодержащих кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др., кроме F^-) окисляются на аноде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к равновесным значениям.

Особенностью электролиза водных растворов является наличие в них наряду с ионами электролита молекул воды, а также гидроксид-ионов, которые присутствуют в водных растворах за счет диссоциации воды или вводимых в электролит для создания в растворе щелочной среды растворимых оснований.

Поэтому при электролизе водных растворов следует учитывать также возможность окисления на аноде молекул воды или гидроксид-ионов с образованием кислорода:



Эти процессы при потенциалах близких к равновесному значению потенциала кислородного электрода ($E^0_{O_2/2H_2O} = 1,23 \text{ В}$) идут с очень малой скоростью вследствие высокого перенапряжения кислорода (см. таблицу).

Используя величины равновесных электродных потенциалов и перенапряжений, можно решать такие важные задачи, как последовательность и возможность протекания на электродах нескольких реакций.

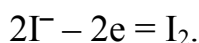
Для оценки последовательности и возможности совместного протекания на аноде при заданной плотности тока нескольких реакций находят сумму равновесного потенциала и перенапряжения для каждой из возможных реакций. На аноде при заданной плотности тока в первую очередь будет происходить та

реакция, которая имеет более отрицательный потенциал, то есть сумма ($E_{\text{Ox/Red}} + \Delta E_A$) имеет наименьшее значение.

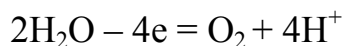
Если водный раствор содержит различные анионы, то при электролизе они разряжаются на аноде в порядке возрастания алгебраической суммы равновесного потенциала и перенапряжения для соответствующего иона. Так, из смеси анионов бескислородсодержащих кислот Γ , $\text{Cl}\Gamma$, $\text{F}\Gamma$ в водном растворе в первую очередь будут разряжаться ионы йода, так как равновесный потенциал йодного электрода

$$E^0_{\text{I}_2/2\Gamma} = 0,54 \text{ В}$$

имеет наименьшее значение и ионы йода, судя по потенциалам, являются наиболее сильным восстановителем:



После выделения из раствора всего йода потенциал анода можно сместить, прилагая большее напряжение от внешнего источника тока, в более положительную сторону. При потенциале анода $E_A > 1,23 \text{ В}$ начинается процесс окисления воды:



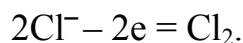
с выделением на аноде газообразного кислорода, так как равновесный потенциал кислородного электрода

$$E^0_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}$$

более отрицателен, чем равновесный потенциал хлорного электрода

$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}\Gamma} = 1,36 \text{ В}.$$

Однако процесс выделения кислорода протекает со значительно более высоким перенапряжением (см. таблицу), и его скорость будет весьма мала, даже когда потенциал анода достигнет значения $1,36 \text{ В}$. При потенциале E_1 (рис. 8) токи выделения хлора и кислорода сравниваются, а при потенциале E_2 (высокая плотность тока) выделяется в основном хлор. При этом потенциале анода вследствие незначительной величины перенапряжения хлора ($E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}\Gamma} = 1,36 \text{ В}$). начинают с большой скоростью разряжаться ионы хлора:



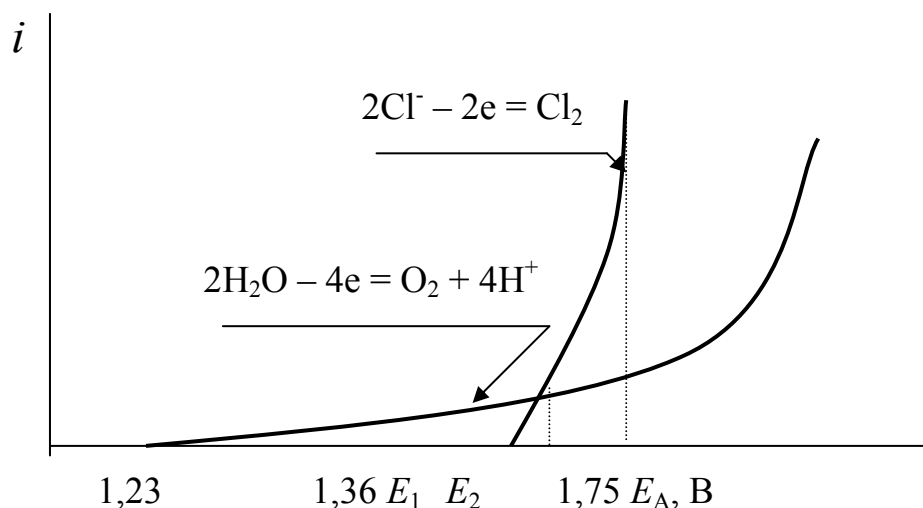


Рис. 8. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

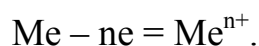
После выделения всего хлора потенциал анода можно сместить, прилагая большее напряжение, в область более положительных значений. При увеличении анодного потенциала до 1,7–1,9 В происходит окисление воды с интенсивным выделением на аноде кислорода. Процесс выделения кислорода происходит с большим перенапряжением ($\Delta E_{O_2} = 0,5–0,7$ В), вот почему скорость образования кислорода резко возрастает только при достижении потенциала анода величины +1,7–1,9 В. (Более точно величина перенапряжения кислорода на различных металлах приведена в таблице).

Окисление воды требует значительно меньших энергетических затрат, чем разряд ионов фтора, для выделения которого требуется очень высокий анодный потенциал ($E^0_{F_2/2F^-} = +2,87$ В). Повышение напряжения на электролизере приводит лишь к дальнейшему окислению воды без дальнейшего увеличения анодного потенциала. Поэтому фтор электролизом водных растворов получить невозможно.

Анионы кислородсодержащих кислот SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др., в которых центральный атом имеет высшую степень окисления, при электролизе водных растворов обычно не разряжаются. (Ионы SO_4^{2-} могут окисляться до $S_2O_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале, который обычно не достигается). Поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде окисляются молекулы воды с образованием кислорода.

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от материала, из которого сделан анод.

В зависимости от окисляемости материала анода различают процессы с растворимым и нерастворимым (инертным) анодом. Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Растворимые аноды в процессе электролиза растворяются и переходят в раствор в виде ионов металла:



Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают также другие процессы, например, разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы. Если потенциал металла, используемого в качестве анода, имеет более положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых (инертных) анодов применяют графит, золото, платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов. Инертные аноды при электролизе окислению не подвергаются. В случае электролиза с нерастворимым анодом в водных растворах на аноде происходит окисление анионов или молекул воды.

Рассмотрим электролиз с нерастворимым анодом водных растворов некоторых солей.

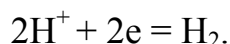
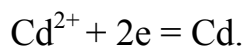
5.3. Электролиз раствора соли, образованной металлом и бескислородсодержащей кислотой

Рассмотрим электролиз 1 М раствора хлорида кадмия с платиновыми анодами при $\text{pH} = 3$. (Кислая среда взята для предотвращения гидролиза соли). Хлорид кадмия диссоциирует в водном растворе на ионы:



При пропускании постоянного электрического тока через данный раствор в результате направленного движения ионов в растворе у катода будут накапливаться катионы Cd^{2+} , H^+ и полярные молекулы воды, у анода – анионы Cl^- и OH^- (последние имеются в незначительном количестве в результате ничтожно малой диссоциации воды), а также полярные молекулы воды.

Катодный процесс. На катоде возможны следующие процессы:



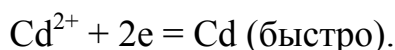
Потенциал выделения кадмия равен равновесному потенциалу кадмия в данных условиях (перенапряжением можно пренебречь из-за малой величины):

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{Cd}}. \Delta E_{\text{Cd}} = 0. E_{\text{Cd}}^{\text{P}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402 \text{ В}.$$

Потенциал выделения водорода с учетом pH среды и перенапряжения на кадмиевом катоде (таблица) при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$:

$$E_{\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} + \Delta E_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 3 + (-0,93) = -1,107 \text{ В}.$$

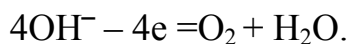
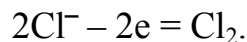
Потенциал выделения кадмия значительно положительнее потенциала выделения водорода, поэтому на катоде основным процессом будет выделение кадмия:



Побочным – выделение водорода:



Анодный процесс. В указанном растворе на нерастворимом аноде возможны реакции окисления ионов Cl^- и OH^- .



Рассчитаем равновесные потенциалы данных анодных реакций:

$$E_{\text{Cl}_2}^{\text{P}} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}.$$

Для стандартных условий парциальное давление газообразного хлора (P_{Cl_2}) принимаем равным 1 атм. Тогда равновесный потенциал реакции окисления ионов хлора будет равен:

$$E_{\text{Cl}_2} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{2^2} = +1,34 \text{ В.}$$

(Для данного случая и для всех других для упрощения проведения расчетов значение коэффициента активности солей будем брать равным единице).

При парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 1$ атм. (стандартные условия) и концентрации гидроксид-ионов в растворе $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ г-ион/л (рН = 3) равновесный потенциал для реакции окисления гидроксильных ионов до газообразного кислорода будет равен:

$$E_{\text{O}_2}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = 0,401 + \frac{0,059}{4} (10^{-11}) = 1,05 \text{ В.}$$

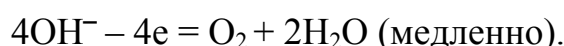
Из сравнения равновесных потенциалов хлорного и кислородного электродов в данных условиях можно было бы заключить, что кислород будет выделяться на аноде раньше, чем хлор. Однако если учесть, что кислород имеет очень большое перенапряжение (даже на платине оно равно 0,39 В), а хлор очень малое (около 0,1 В), то в действительности потенциал выделения хлора будет более отрицательным по сравнению с потенциалом выделения кислорода.

$$E_{\text{O}_2}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{O}_2} = 1,05 + 0,39 = 1,44 \text{ В.}$$

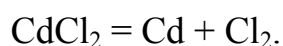
На аноде, судя по потенциалам (1,34 В для хлора и 1,44 В для кислорода), основным электродным процессом будет выделение газообразного хлора:



Побочным – окисление гидроксид-ионов с выделением газообразного кислорода:



Таким образом, суммарная реакция электролиза водного раствора хлорида кадмия будет:



В процессе электролиза концентрация хлорида кадмия в растворе будет уменьшаться.

5.4. Электролиз раствора соли, образованной активным металлом и кислородсодержащей кислотой

Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми платиновыми анодами (среда нейтральная). Концентрация сульфата натрия 1 моль/л. Из положительных ионов в растворе содержатся ионы Na^+ и H^+ , из отрицательных – ионы OH^- и SO_4^{2-} .

Натрий имеет отрицательный стандартный потенциал ($E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ В}$). Перенапряжением для разряда ионов натрия ввиду его малой величины можно пренебречь.

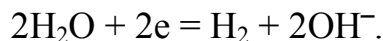
Равновесный потенциал водородного электрода в нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ и давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$ равен:

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = 0,059 \cdot 7 = -0,414 \text{ В}.$$

Перенапряжение выделения водорода на платине равно нулю. Поэтому потенциал выделения водорода на платиновом катоде будет равен равновесному потенциалу водорода в нейтральной среде.

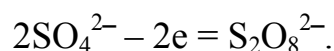
$$E_{\text{H}_2} = E^P_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,414 + (0) = -0,414 \text{ В}.$$

Как видно, потенциал натрия значительно отрицательнее потенциала выделения водорода. Катионы Na^+ на катоде разряжаться не будут. Поэтому на катоде будет протекать процесс выделения водорода:



В процессе электролиза в электролите около катода накапливаются ионы гидроксила (это обуславливает увеличение щелочности и возрастание pH раствора у катода).

Платиновый анод в данном случае является нерастворимым, поэтому на аноде будут окисляться отрицательно заряженные ионы. Сульфат-ионы могут окисляться только по реакции:



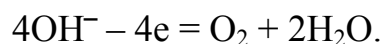
Стандартный потенциал этой реакции равен +2,04 В. Равновесный потенциал кислородного электрода в нейтральной среде равен:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{ рН} = +0,814 \text{ В}.$$

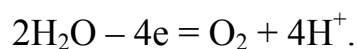
Перенапряжение выделения кислорода на платиновом электроде равно 0,39 В. Поэтому потенциал выделения кислорода на платиновом аноде будет равен:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{O}_2} = +0,814 + 0,39 = 1,0204 \text{ В}.$$

Поэтому единственно возможной реакцией окисления на аноде в данном случае является окисление ионов OH^- (или воды) до кислорода:



В виду малой концентрации ионов OH^- в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль-ионов/л, можно считать, что на аноде идет окисление воды по реакции:



Из данного уравнения видно, что в процессе электролиза на аноде выделяется газообразный кислород и в растворе около анода накапливаются ионы H^+ , обуславливающие повышение кислотности и снижение рН раствора у анода.

6. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Количественная сторона электролиза основывается на законах Фарадея.

I закон. Масса вещества, окисленного на аноде или восстановленного на катоде, пропорциональна количеству прошедшего через раствор или расплав электричества.

$$m = kQ.$$

II закон. Массы окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при пропускании одного и того же количества электричества пропорциональны их химическим эквивалентам.

$$m = m_{\text{э}}Q / F.$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г;

$m_{\text{э}}$ – масса его химического эквивалента, г/моль;

Q – количество кулонов электричества, прошедшего через электролит, Кл;

F – число Фарадея, 96 500 Кл (суммарный заряд одного моля электронов).

Известно, что количество электричества (Q) равно произведению силы тока на время:

$$Q = It.$$

Масса эквивалента вещества ($m_{\text{э}}$) равна отношению молярной массы вещества к числу электронов, участвующих в одном акте электродного процесса:

$$m_{\text{э}} = M / n.$$

где I – сила тока, А;

t – продолжительность электролиза, с;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число моль электронов, которые требуются для образования одного моль вещества.

Величина

$$m_{\text{э}} / F = M / nF = m_{\text{эХ}}$$

представляет собой количество граммов вещества, выделяющегося на электроде при прохождении через электролит единицы количества электричества (1 К или 1 А·ч), и называется *электрохимическим эквивалентом* ($m_{ЭХ}$). Подставив значения Q , $m_{Э}$ и $m_{ЭХ}$ в уравнение закона Фарадея, получим уравнения, более удобные для практических расчетов:

$$m = I \cdot \tau \cdot M / nF \text{ и } m = I \cdot \tau \cdot m_{ЭХ}.$$

Для газообразных веществ в выражение для электрохимического эквивалента вместо массы может входить объем. Значения электрохимических эквивалентов веществ для ряда наиболее важных реакций приведены в табл. 3 приложения.

Во втором законе Фарадея находит свое отражение связь, существующая между количеством прореагировавшего вещества и его природой. По этому закону при постоянном количестве прошедшего электричества массы прореагировавших веществ (m) относятся между собой как массы их химических эквивалентов ($m_{Э}$):

$$m_1 / m_{Э_1} = m_2 / m_{Э_2} = m_3 / m_{Э_3} = \dots = const.$$

Если за единицу количества электричества выбрать один фарадей, то в соответствии с определением электрохимического эквивалента при $Q = 1F$ можно объединить оба закона Фарадея в виде одного общего закона, по которому количество электричества, равное одному фарадею (96 500 Кл или 26,8 А·ч), всегда выделяет 1 экв. вещества независимо от его природы.

При электролизе во многих случаях выделяется меньше вещества, чем должно получиться по законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления при техническом электролизе практически всегда протекают побочные реакции (взаимодействие образовавшихся при электролизе веществ с электролитом, выделение наряду с металлом на катоде водорода и др.). Поэтому для экономической оценки процесса электролиза вводят такие понятия, как *выход по току* и *расход энергии* на получение единицы продукции.

Выход по току (V_T), являющийся одним из показателей эффективности использования электроэнергии в процессе электролиза, равен отношению теоретически необходимого количества электричества $Q_{\text{ТЕОР}}$ (по закону Фарадея) к практически затраченному при получении продукта $Q_{\text{ПРАКТ}}$.

$$V_T = \frac{Q_{\text{ТЕОР}}}{Q_{\text{ПРАКТ}}} * 100 \%$$

Выход по току можно определить так же, как отношение массы вещества, полученной в данных условиях электролиза ($m_{\text{ПРАКТ}}$), к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея ($m_{\text{ТЕОР}}$).

Величина выхода по току есть не что иное, как коэффициент «использования тока». Его принято выражать в процентах.

$$V_T = \frac{m_{\text{ПРАКТ}}}{m_{\text{ТЕОР}}} 100 \%$$

Теоретически возможная масса вещества, выделяемая на электроде, определяется по количеству кулонов пропущенного электрического тока. По закону Фарадея при пропускании через электролит 96 500 Кл электричества окисляется на аноде или восстанавливается на катоде 1 экв. любого вещества.

$$m_{\text{ТЕОР}} = \frac{m_{\text{Э}}}{F} I \tau = \frac{m_{\text{Э}}}{96500} I \tau,$$

где $m_{\text{ТЕОР}}$ – теоретически рассчитанная масса вещества, г;

$m_{\text{Э}}$ – масса химического эквивалента металла, г/моль;

F – число Фарадея (96 500 Кл);

I – сила тока, А;

τ – продолжительность электролиза, с.

На практике часто используют более крупную единицу измерения количества электричества – ампер-час. Поэтому число Фарадея ($F = 96\,500 \text{ Кл}$) заменяют равноценной величиной 26,8 ампер-часа (А-ч):

$$F = 96500 / 3600 = 26,8 \text{ А-ч.}$$

Тогда теоретически возможная масса вещества определяется по числу ампер-часов пропущенного электрического тока:

$$m_{\text{теор}} = \frac{m_{\text{Э}}}{F} I \tau = \frac{m_{\text{Э}}}{26,8} I \tau,$$

где τ – продолжительность электролиза, час.

Выход по току рассчитывается по формуле:

$$B_{\text{T}} = \frac{m_{\text{прак}} \cdot F}{m_{\text{Э}} I \tau} 100\%,$$

где B_{T} – выход по току, %;

$m_{\text{ПРАКТ}}$ – масса фактически выделившегося вещества, г;

I – сила тока, А;

$m_{\text{Э}}$ – масса химического эквивалента вещества, г/моль;

τ – продолжительность электролиза, (если постоянная Фарадея (F) берется в Кл, то время в секундах, если в А-ч, то время в часах).

Скорость электрохимических процессов измеряется плотностью тока на электроде. Плотность тока (i) рассчитывается по формуле:

$$i = I / S,$$

где I – сила тока, проходящего через действующий электрод, А;

S – площадь поверхности электрода, см².

При электролизе с получением металлов практическую массу металла определяют путем взвешивания катода до и после электролиза. Эквивалентная масса металла рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{ЭMe}} = A / n,$$

где A – атомная масса металла, г/моль;

n – число электронов, принимаемых ионами металла на катоде.

Толщину слоя металлического покрытия вычисляют по формуле:

$$h = \frac{i_{\text{к}} m_{\text{Э}} B_{\text{T}} \tau}{F \rho 100},$$

где h – толщина покрытия, мкм;

ρ – плотность металла, г/см³;

B_T – выход металла по току, %;

$m_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса металла, г/моль;

F – постоянная Фарадея, Кл или А·ч;

τ – продолжительность электролиза, с. или час.;

i_K – катодная плотность тока, А/см².

Плотность некоторых металлов равна: для цинка – 7,1 г/см³, олова – 7,3 г/см³, меди – 8,9 г/см³, никеля – 8,8 г/см³.

Другим важным показателем работы электролизера является расход энергии (в кВт·ч) на тонну или кубометр (для газов) продукции. Электрическая энергия (W), расходуемая на производство какого-то количества вещества, равна произведению количества электричества (Q), прошедшего через электролизную ванну за время электролиза, на напряжение на ванне (U):

$$W = Q \cdot U.$$

Для практических расчетов обычно пользуются формулой:

$$W = \frac{100U}{m_{\text{Э}} B_T},$$

где $m_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент в г/А·ч;

B_T – выход продукта по току в долях единицы.

ЧАСТЬ 3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время электрохимические процессы находят очень широкое применение в промышленности даже в тех случаях, когда проводимые электрохимическим методом технологические процессы могут быть осуществлены и другими химическими способами.

Выбор технологии решается на основе сравнительного технико-экономического анализа, который учитывает экономику производства, ресурсы необходимого сырья и энергетические ресурсы, сложность аппаратного оформления, чистоту получаемых продуктов и другие вопросы.

Технико-экономические преимущества электрохимического метода определяются тем, что с его помощью можно в относительно простых технологических схемах получить достаточно чистые продукты, то есть при электролизе нужные реакции могут быть проведены с высокой степенью избирательности.

Электрохимический способ широко используется для получения и рафинирования таких металлов, как медь, серебро, золото, цинк, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт и др., в гальванотехнике для нанесения металлических покрытий из указанных металлов. Электролизом расплавленных сред получают натрий, калий, бериллий, магний, кальций, алюминий, а также элементарные хлор и фтор.

Электрохимические методы нашли применение для получения следующих веществ:

1. Водорода и кислорода (электролиз воды).
2. Хлора, едкого натра, едкого калия, кислородных соединений хлора (электролиз водных растворов соответствующих хлоридов).
3. Перманганата калия (анодное окисление марганца).

Электролиз применяется также для синтеза неорганических веществ с получением таких продуктов, как надсерная кислота и ее соли, используемые для

получения перекиси водорода, получения диоксида марганца, для синтеза органических соединений и т.д.

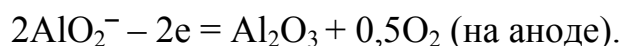
В последнее время электрохимические методы находят все более широкое применение в машиностроении для анодно-механической обработки изделий (электрополировка, точная сложнопрофильная обработка и др.).

1. ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

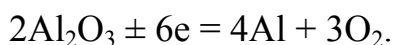
Электрохимия открыла принципиально новые и чрезвычайно перспективные методы получения многих веществ.

Электролизом расплавов в промышленном масштабе получают фтор, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, бериллий, магний и многие другие, которые не удается получить из водных растворов. Отсутствие воды как растворителя и высокая температура создают специфические условия электролиза. Расплавы щелочей и солей хорошо диссоциируют на ионы при высоких температурах. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в водных растворах. Поэтому сопротивление расплавов, а также перенапряжение электродных реакций невелики.

Первое место по масштабам производства в электролизе расплавов занимает, безусловно, получение алюминия. Поскольку оксид алюминия тугоплавок (2050 °С), электролитом при получении алюминия служит криолит-глиноземный расплав ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 8\text{--}15\% \text{Al}_2\text{O}_3$), имеющий температуру плавления порядка 950 °С. В расплаве в результате частичной диссоциации глинозема (Al_2O_3) возможно возникновение ионов Al^{3+} , AlO_3^{3-} , AlO_2^- . Наиболее легко из имеющихся в расплаве ионов на катоде восстанавливаются катионы Al^{3+} , на аноде окисляются ионы AlO_2^- :



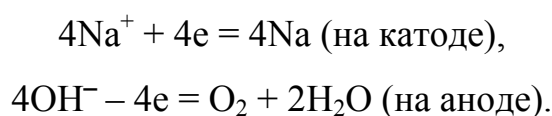
Суммарный процесс разложения глинозема при электролизе может быть в общем виде представлен следующей схемой:



На практике электролиз криолитоглиноземного расплава проводят на угольных анодах, поэтому конечными анодными продуктами являются CO и CO₂. Обычно электролиз ведут при температуре электролита 940–960 °С, плотности тока 0,7–1,3 А/см² и напряжении на электролизере 4,2–4,5 В. Такой режим работы является оптимальным, выход по току при этом составляет 88–90 %. Современные электролизеры работают при больших нагрузках при силе тока 80 000–150 000 А и выше.

Алюминий-сырец очищают от неметаллических примесей и газов пропусканием через расплав газообразного хлора. Для получения более чистого алюминия его подвергают электрорафинированию, после которого в нем содержится не более 0,01 % примесей. При рафинировании алюминия в качестве анода используют расплав алюминия, содержащий до 35 % меди (для утяжеления расплава) и потому находящийся на дне электролизера. Средний жидкий слой ванны содержит расплав солей хлорида бария, фторида алюминия, фторида натрия, а верхний слой – расплавленный рафинированный алюминий – служит катодом.

Электролизом расплава гидроксида натрия получают металлический натрий. Процессы, протекающие при получении натрия:



Однако образующаяся в процессе электролиза вода, снижает выход по току натрия. Потому в настоящее время 95 % мирового производства натрия получают электролизом расплава хлорида натрия.

Электролиз расплава хлорида магния (обезвоженный карналлит) – наиболее распространенный способ получения магния.

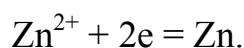
Электролизом расплавов в промышленном масштабе получают также порошки чистых тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, ванадия, циркония, ниобия, тантала, которые необходимы для получения сверхпрочных сплавов.

Электролиз водных растворов – важная отрасль металлургии тяжелых цветных металлов: меди, никеля, висмута, сурьмы, олова, свинца, кобальта,

кадмия, цинка. Он применяется также для получения благородных и рассеянных металлов, марганца, хрома.

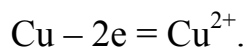
Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла из водного раствора солей – электроэкстракция, а также для очистки металла – электролитическое рафинирование.

Принцип электроэкстракции весьма прост. Примером может служить электролиз кислого раствора сульфата цинка с нерастворимыми анодами. Высокое перенапряжение водорода на цинке обеспечивает возможность катодного осаждения цинка с высоким выходом по току. При электролитическом получении цинка основной катодный процесс:



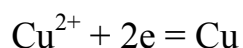
Этим методом в настоящее время получают медь, цинк, кадмий, кобальт, чистое железо (99,95 % и выше), марганец (99,5 %) и хром (99,8 %).

Процесс электролитического рафинирования состоит в анодном растворении загрязненного примесями (чернового) металла и последующем его катодном осаждении. Например, при рафинировании меди аноды, изготовленные из черновой меди, растворяются с образованием катионов меди:



При этом все примеси металлов, имеющие электродный потенциал более положительный, чем потенциал меди, не окисляются и выпадают в виде осадка (шлама) на дно электролитической ванны. Среди примесей в меди нередко содержатся золото, серебро, селен, теллур, платина, представляющие большую ценность как драгоценные металлы и полупроводники. В шламе содержится от 12 до 30 % меди, от 30 до 50 % серебра, от 1 до 4 % золота, от 5 до 14 % селена, от 0,3 до 1,1 % теллура. Извлечение их из шлама в значительной степени компенсирует затраты электроэнергии на рафинирование меди. Цинк, никель, железо легко окисляются на аноде, но практически не восстанавливаются на катоде при потенциале восстановления ионов меди.

На катоде, изготовленном из листа чистой меди, происходит разряд катионов меди:



с образованием чистой рафинированной меди.

Примеси металлов, имеющие более отрицательный, чем медь электродный потенциал, остаются в растворе (например, ионы цинка, что в дальнейшем позволяет получать при рафинировании меди дополнительный побочный продукт – сульфат цинка).

После электрорафинирования медь содержит не более 0,01 % других металлов.

Обычно электролитическое рафинирование меди ведут из сернокислого электролита, содержащего 125–190 г/л сульфата меди и 185–190 г/л серной кислоты. Серная кислота увеличивает электропроводность раствора и предотвращает образование на катоде гидроксида меди (II), который может загрязнять катодный осадок меди. Температура электролита – 50–60 °С, плотность тока 0,016–0,305 А/см², напряжение на ванне 0,18–0,46 В, выход по току 89–96 %.

Метод электролитического рафинирования применяется в крупных производственных масштабах; с его помощью очищают медь, серебро, золото, свинец, олово, висмут, никель и др. металлы.

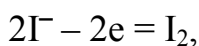
Электролиз водных растворов используют также для приготовления металлических порошков меди, никеля, серебра, хрома.

2. ХЕМОТРОНИКА

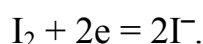
В последнее время быстро развивается новая молодая отрасль электрохимии – хемотроника, занимающаяся проблемами использования электрохимических преобразователей (хемотронов) в качестве элементов различных электронных схем. Электрохимические преобразователи позволяют осуществлять восприятие, хранение, воспроизведение и передачу информации и могут функционировать в качестве элементов или блоков вычислительных или управляющих устройств. В основе действия этих приборов лежат закономерности таких электрохимических процессов, как прохождение электрического тока через систему металл–электролит–металл, сопровождающихся явлениями поляриза-

ции, изменением массы или объема веществ при электролизе; используются также явления, связанные с изменением поверхностного натяжения на границе металл–электролит, которое зависит от величины потенциала электрода. По указанным выше признакам хемотроны подразделяют на следующие группы: концентрационные преобразователи, электрокинетические преобразователи, преобразователи на основе фазовых переходов при электролизе.

Преобразователи первого типа основаны на закономерностях диффузионной кинетики. В этих хемотронах используются инертные электроды и обратимые окислительно-восстановительные системы (йод-йодид, бром-бромид, ферро-ферроцианид и др.). На практике часто применяют платиновые электроды и систему йод-йодид. На аноде такого хемотрона окисляются йодид-ионы:



а на катоде восстанавливается свободный йод:



Простейший концентрационный преобразователь – электрохимический диод – представляет собой (рис. 9) миниатюрную двухэлектродную ячейку (ампулу) из стекла, заполненную раствором йодистого калия с небольшим количеством йода. В ампулу впаяны два платиновых электрода, значительно отличающиеся друг от друга по площади.

Двухэлектродная электрохимическая ячейка включается в электрическую цепь, состоящую из источника переменного тока, сопротивления и регистратора величины постоянного тока.

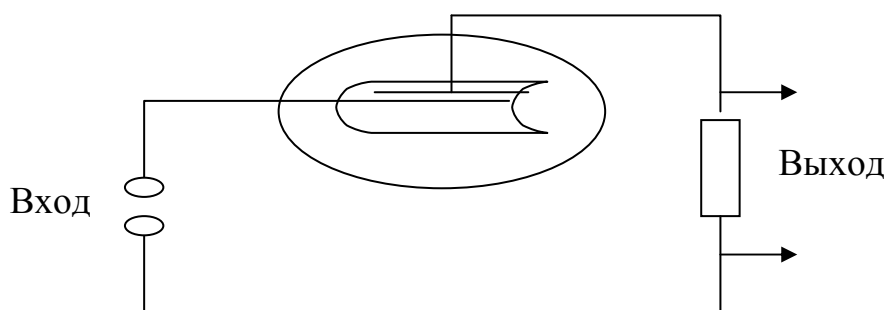


Рис. 9. Электрохимический диод

При пропускании через цепь электрического тока происходит электролиз. Так как сила тока определяется скоростью электродных реакций, то лимитиро-

вать ее может только катодный процесс вследствие малой концентрации свободного йода в растворе. На большом катоде йод восстанавливается быстро: прибор пропускает значительный ток. При смене полюсов площадь катода резко уменьшается, и в цепи протекает очень слабый ток. Таким образом, электрохимическая ячейка работает, как выпрямитель тока, то есть является электрохимическим диодом. Такую электрохимическую ячейку обычно используют как выпрямитель слабых электрических сигналов (10–200 мВ), когда обычные полупроводниковые приборы малоэффективны.

Электрохимические диоды можно использовать в качестве интеграторов (электросчетчиков), если отделить электроды пористой керамической перегородкой. Пористая перегородка не мешает прохождению электрического тока, однако не дает смешиваться растворам катодного и анодного пространства. При прохождении тока в анодном отсеке уменьшается концентрация восстановленной, а в катодном – концентрация окисленной форм. (На аноде начинает накапливаться йод.) Изменение концентрации (ΔC) связано с количеством пропущенного электричества (ΔQ) законом Фарадея

$$\Delta C = k\Delta Q / F$$

и может быть легко измерено по изменению интенсивности окраски раствора в анодном отсеке прибора.

На основании концентрационных преобразователей сконструированы также стабилизаторы и усилители слабых низкочастотных электрических сигналов.

Хемотроны используются также для преобразования механического воздействия в электрический сигнал. На рис. 10 представлена схема электрохимического датчика давления.

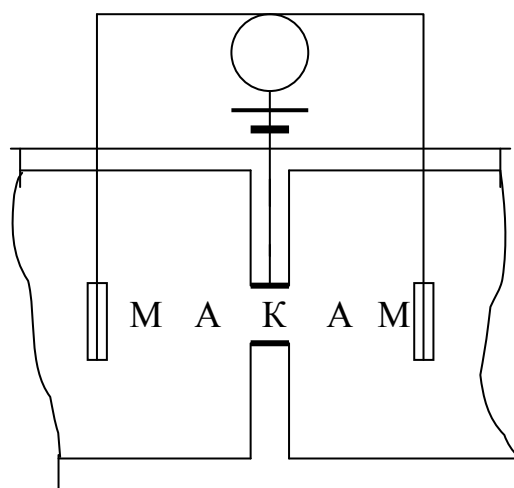


Рис. 10. Датчик давления

Внешнее воздействие на мембрану (М) приводит к перетеканию электролита из одной камеры в другую. При этом меняются условия подвода реагирующего вещества (в системе йод-йодид – йод) к катоду (К), расположенному в отверстии перегородки, разделяющей камеры, в которых расположены аноды (А). Подача йода к катоду резко возрастает и ток в электрической цепи увеличивается. Связь силы электрического тока (I) и скорости перетекания имеет степенной характер:

$$I \approx V^n,$$

где n – показатель степени, равный 0,33–1,0 (в зависимости от конструкции датчика).

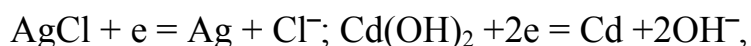
Поэтому датчик, кроме преобразования давления в электрический сигнал, проводит также операцию извлечения корня. В настоящее время сконструированы электрохимические датчики, позволяющие определить перепад давлений 10^{-6} атм.

На основе датчика давления созданы индикаторы вредных шумов в производстве, счетчики предметов на конвейере, они пригодны для измерения вибрации, ускорения и т.п.

Электрокинетические датчики основаны на закономерностях электрокинетических явлений, которые отражают взаимосвязь между перемещением двух фаз (например, твердой и жидкой) относительно друг друга и полем двойного электрического слоя на границе раздела фаз. В электрокинетических преобра-

зователях используют два типа систем: системы, состоящие из твердой и жидкой фаз в отсутствие внешнего электрического поля, и системы из двух фаз в электрическом поле, создаваемом электродами. В первом случае под действием внешнего давления при протекании электролита через пористую перегородку на электродах, расположенных по обе стороны перегородки, возникает разность потенциалов. Во втором случае при наложении электрического поля происходит движение жидкости через пористую перегородку (электроосмос). Если механическая энергия превращается в электрическую, то такой режим работы хемотрона называют *генераторным*. При насосном режиме, наоборот, электрическая энергия превращается в механическую. Электрокинетические преобразователи позволяют измерять изменение давления, вибрации, ускорения, ударные перегрузки, используются как микро насосы, микро-дозаторы, интеграторы с памятью, а также выполняют другие функции.

В электрохимических преобразователях на основе фазовых переходов на электродах используют процессы катодного осаждения и анодного растворения металлов (меди, серебра и др.) на инертных электродах или электродах из того же металла; процессы восстановления или образования пленок солей или оксидов:



процессы выделения и ионизации водорода и др.

Так, в качестве электрохимического счетчика машинного времени используют ртутный электрохимический преобразователь (кулонометр), представляющий собой столбик ртути в стеклянном капилляре, разорванный каплей электролита. Ртуть на аноде переходит в раствор, а на катоде восстанавливается, что вызывает изменение длин электродов в соответствии с законом Фарадея. Пузырек электролита, перемещаясь от катода к аноду, указывает суммарное машинное время.

В последнее время для построения электрохимических преобразователей начали применять твердые электролиты, что позволяет конструировать более миниатюрные и долговечные устройства. Описаны электрохимические управ-

ляемые сопротивления на основе йодида серебра, интегратор, представляющий собой ячейку $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{Sb}/\text{Au}$, и другие хемотроны.

Электрохимические преобразователи не требуют мощных источников питания, просты по конструкции, надежны, малы по размерам и долговечны. Все это делает возможным использование их в решении задач, стоящих перед приборостроением, системами управления, автоматикой, счетно-решающими устройствами. Недостатком элементов хемотроники является их значительная инерционность, определяемая малыми скоростями перемещения ионов в растворе.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы широко используются при проведении анализов в ходе контроля над различными производственными процессами и в научных исследованиях. На закономерностях электропроводности растворов основан *кондуктометрический метод*, который состоит в измерении электропроводности исследуемых систем. Этот метод позволяет найти содержание веществ в растворе, с высокой точностью определить растворимость труднорастворимых соединений и константы ионных равновесий. В методе кондуктометрического титрования измерение электропроводности используют для определения конечной точки титрования. В зависимости от природы исходных веществ и продуктов реакции в точке эквивалентности наблюдают или минимум электропроводности, или резкое ее возрастание.

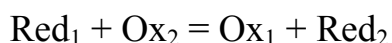
Измерение электродных потенциалов лежит в основе *потенциометрии*. Потенциометрия применяется для определения конечных точек титрования, активных концентраций ионов в растворе, коэффициентов активности, произведения растворимости труднорастворимых соединений, констант диссоциации слабых электролитов, констант гидролиза солей, констант комплексообразования и состава комплексного соединения.

В зависимости от типа используемых при титровании реакций различают потенциметрическое титрование по методу осаждения, комплексообразования,

нейтрализации и окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование.

При потенциометрическом титровании используют электроды, обратимые по отношению к ионам, которые входят в состав осадка слабодиссоциирующего или комплексного соединения. Потенциал таких электродов определяют относительно какого-либо электрода сравнения (каломельного, хлорсеребряного) в ходе постепенного добавления титранта. В конечной точке титрования происходит резкое изменение потенциала электрода.

При потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании используют электроды из инертного металла (платина). Направление изучаемой окислительно-восстановительной реакции:



определяется соотношением стандартных потенциалов Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 . По достижении точки эквивалентности потенциал электрода изменяется относительно медленно по сравнению с начальным и конечным периодами титрования. Надежное определение конечной точки титрования возможно, если стандартные потенциалы титруемой и титрующей систем различаются довольно сильно.

На основании законов Фарадея разработаны *методы весового электроанализа и кулонометрии*. Весовой электроанализ состоит в выделении на электроде определяемого компонента в виде металла, оксида, соли и т.п. и последующей регистрации изменения массы электрода. При кулонометрии содержание вещества определяют по количеству электричества, затраченного на его электрохимическое превращение в другой продукт. Кулонометрический метод анализа удобен для определения концентрации целого ряда катионов металлов, в том числе и редкоземельных.

В современном производстве получение и использование особо чистых и сверхчистых веществ играют важную роль. Для определения примесей и следов посторонних веществ в различных материалах с успехом применяют такие

электрохимические методы как полярография, хронопотенциометрия, амперометрическое титрование.

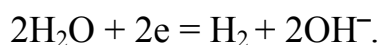
Метод полярографии сводится к измерению зависимости потенциала ртутного катода от силы внешнего поляризующего тока. Из полученной кривой зависимости силы тока от потенциала находят графически потенциал полуволны, по величине которого устанавливают природу катиона (качественный анализ) и максимальный диффузионный ток, который пропорционален концентрации катионов (количественный анализ).

Полярографический метод анализа нашел очень широкое применение благодаря высокой чувствительности и возможности анализировать смеси катионов.

Электрохимические методы применяются не только при проведении качественного и количественного анализа, но и для исследования кинетики и механизма электродных процессов.

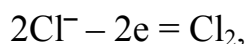
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Электрохимическое производство различных химических продуктов составляет большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом месте стоит получение хлора и щелочи, которое основано на электролизе водного раствора хлорида натрия. В настоящее время используют два метода электролиза: с ртутным катодом и твердым катодом (диафрагменный метод). На ртутном катоде, благодаря чрезвычайно высокому перенапряжению водорода на ртути, разряжаются ионы натрия и образуется амальгама, которую затем разлагают водой, получая водород и щелочь. В диафрагменном методе на твердом катоде, имеющем низкое перенапряжение водорода, выделяется водород, а электролит подщелачивается:



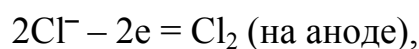
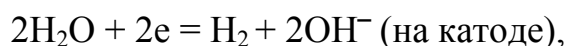
Диафрагма служит для предотвращения соприкосновения выделяющегося на аноде хлора со щелочным раствором.

На аноде обоих типов электролизеров выделяется газообразный хлор:

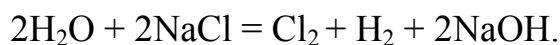


а также возможен в отдельных случаях разряд молекул воды с образованием кислорода.

Суммарный процесс разложения хлорида натрия выражается следующим химическим уравнением:

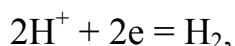


или в молекулярной форме:

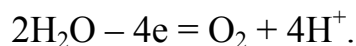


Из изложенного следует, что при электролизе чистого раствора хлорида натрия на катоде выделяется только водород и образуется щелочь с выходом по току равном 100 %. На аноде преимущественно выделяется хлор. Выход по току будет зависеть от степени совершенства разделения катодных и анодных продуктов и от растворимости хлора в электролите.

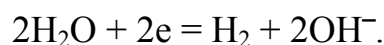
Для получения водорода, кислорода, а также тяжелой воды используется электролиз воды. Ввиду того, что чистая вода практически не проводит электричество, при электролизе используют водные растворы кислот, щелочей и солей (обычно вводят серную кислоту, гидроксид натрия, сульфат натрия). В зависимости от pH среды механизм электродных процессов различен. В сильно кислой среде на катоде происходит разряд ионов водорода:



а на аноде – разряд молекул воды:



В нейтральной и сильнощелочной среде вследствие низкой концентрации в них ионов водорода на катоде происходит восстановление молекул воды:



Катион натрия восстанавливается при более отрицательных значениях потенциала, чем ионы водорода, а ионы SO_4^{2-} окисляются до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при более положительном потенциале, чем молекулы воды до кислорода.

В качестве материала катода при электролизе воды используется железо или сталь. Катоды изготавливают в виде проволочной сетки, свернутой в трубку. Этим достигается большая поверхность электродов, что в определенной мере приводит к уменьшению перенапряжения водорода.

В качестве анода используются платина (кислые растворы) или хромоникелевая сталь (щелочные растворы). С целью уменьшения проникновения кислорода к катоду, а водорода к аноду катодное и анодное пространства электролизера разделяют пористой диафрагмой.

Обычно электролиз воды ведут в щелочных растворах (16 % раствор гидроксида натрия) при напряжении 2,3 В и температуре 70 °С. Выход по току достигает 97–98 %.

Электролиз воды приобретает в настоящее время особый интерес в связи с проблемой «водородной энергетики» – использование водорода в качестве источника энергии и сырья, не приводящего к загрязнению окружающей среды.

Электрохимические методы открывают широкие возможности для синтеза различных органических соединений. Так, соединения, содержащие двойные и тройные связи, восстанавливаются на катоде до соответствующих предельных соединений. Описаны реакции катодного восстановления нитросоединений, нитрилов и других веществ с различными функциональными группами, катодное отщепление галоидов от галоидоорганических соединений.

На аноде могут окисляться разнообразные органические вещества, осуществлены реакции замещения и присоединения.

В промышленном масштабе реализован процесс электрохимического синтеза тетраэтилсвинца, электрохимической гидродимеризации акрилонитрила на свинцовом электроде с образованием адипонитрила (полупродукт синтеза нейлона и полиуретановых смол). Практическое применение находит электро-

синтез эфира себациновой кислоты, который является исходным продуктом в синтезе полиамидного волокна.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Электрохимические методы находят все более широкое применение в машиностроении для анодно-механической обработки изделий (точная сложнопрофильная обработка, электрохимическое шлифование, электрополирование и др.).

В последнее время наряду с традиционными механическими методами обработки металлов достаточно широко используется и электрохимическая размерная обработка. Сущность метода электрохимической размерной обработки заключается в том, что отдельные участки детали или изделия анодно растворяются в протекающем с большой скоростью электролите. Из-за очень малого межэлектродного расстояния (десятые и сотые доли миллиметра) создаются условия, при которых на детали-аноде копируется форма инструментального катода, который по мере растворения анода передвигается, чтобы сохранить малое расстояние (до 0,1 мм) между анодом и катодом. При использовании высоких плотностей тока (до сотен ампер на квадратный сантиметр) процесс обработки протекает с очень большой скоростью. Продукты растворения удаляются при этом протекающим в межэлектродном зазоре электролитом. В качестве электролита обычно используются водные растворы хлорида или нитрата натрия. К достоинствам этого метода следует также отнести то, что в процессе обработки инструмент (катод) не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла. Таким способом можно обрабатывать металлы и сплавы любой твердости и прочности, трудно поддающиеся механической обработке, и получать сложнопрофильные отверстия и полости (квадраты, трапеции, треугольники и т.п.). В настоящее время электрохимическим способом обрабатывают лопатки турбин реактивных двигателей, изготавливают пресс-формы и штампы, проводят заточку инструмента, резку, фрезерование, точение различных изделий.

Электрохимическое шлифование высокотвердых материалов, заточка твердосплавного инструмента позволяют значительно повысить производительность процесса по сравнению с обычными методами заточки или шлифовки абразивными материалами (корунд, алмаз, боразон). Процесс шлифования ускоряется за счет анодного окисления металла на шлифуемой поверхности и удаления получившихся продуктов обычными абразивными кругами. С этой целью абразивные круги изготавливают на металлической связующей основе. В качестве электролитов используются растворы силиката натрия (жидкое стекло), обладающие большой вязкостью, что позволяет постоянно сохранять между изделием (анодом) и кругом (катодом) слой электролита.

Для получения высокой чистоты поверхности изделий и придания им декоративного вида они подвергаются полированию. Полировать можно механическим путем с применением различных абразивов, химическим или электрохимическим. Механическое полирование непригодно для изделий сложного профиля. Кроме того, большой недостаток механического полирования – структурные изменения поверхностного слоя. От этих недостатков свободен электрохимический способ, при котором полностью отсутствует дефектный поверхностный слой. Электрохимическое полирование заменяет собой трудоемкую операцию механической доводки металлических поверхностей, что особенно трудно при сложных конфигурациях изделий. Этот метод широко используется в металлографии для приготовления шлифов, для полировки гальванических покрытий, для декоративной отделки готовых изделий, конечной (финишной) отделки деталей машин, приборов, для изготовления фольги, тончайшей проволоки и т.п.

Ценность электрохимического полирования не ограничивается лишь получением блестящих поверхностей металлов. Оно оказывает также определенное влияние на многие физико-химические свойства металлов. Электрополирование уменьшает коэффициент трения между металлическими поверхностями, снижает электронную эмиссию, повышает магнитную проницаемость ферромагнетиков, увеличивает коррозионную стойкость металлов. Электрохимиче-

ское травление и полирование целесообразно для выявления р–n-переходов в полупроводниках, резки монокристаллов.

При электрохимическом полировании полируемая деталь служит анодом, в качестве катода используется нержавеющая сталь или свинец. Механизм процесса электрополирования сводится к образованию и растворению оксидной пленки на аноде. Выравнивание поверхности анода происходит за счет более быстрого растворения металла на микровыступах, чем в микровпадинах. Разница в скорости растворения обусловлена вязкой пленкой электролита, образуемой у поверхности анода продуктами анодного растворения. Сглаживание неровностей на аноде способствует улучшению оптических свойств поверхности.

Выбор электролита при электрохимическом полировании играет очень важную роль. Большое распространение получили электролиты на основе ортофосфорной, серной и хромовой кислот. Добавление в электролит глицерина, поверхностно-активных веществ увеличивает вязкость среды, уменьшает травящее действие кислот и способствует созданию более качественной поверхности металлов.

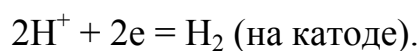
Результат анодного действия тока – не только растворение, травление или полирование металлов, но и их пассивация. Она заключается в том, что в определенных условиях при сдвиге анодного потенциала в положительную сторону скорость анодного растворения металла, достигнув некоторого предельного значения, может резко уменьшиться. Это явление связано с образованием на поверхности анода нерастворимых оксидных пленок. Анодное оксидирование (анодирование) применяется для защиты изделий от коррозии, их декоративной отделки, создания поверхностного электроизоляционного слоя. Наиболее широко применяется анодирование алюминия и его сплавов, оксидная пленка которого служит надежной защитой от коррозии.

В качестве электролитов при анодировании алюминия используют растворы хромовой, серной, щавелевой, борной кислот и некоторые другие растворы более сложного состава.

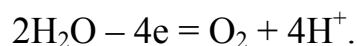
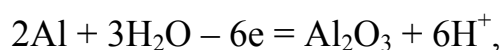
Оксидирование ведут постоянным или переменным током при анодной плотности тока 1–2,5 А/дм² и комнатной температуре. При толстослойном анодировании температуру электролита понижают до 0 °С. Вследствие высокого омического сопротивления оксидной пленки напряжение при оксидировании выше, чем во многих процессах электроосаждения металлов и составляет от 12 до 60 В.

Механизм электрохимического оксидирования (анодирования) алюминия можно свести к следующей схеме.

На катоде происходит разряд ионов водорода:



На аноде возможно протекание двух процессов: окисление алюминия с образованием оксида алюминия и выделение кислорода:



Электрохимическим способом можно наращивать на алюминий пленку толщиной до 0,5 мм. Для повышения антикоррозионных свойств пленки и для декоративной отделки изделий оксидный слой пропитывают растворами хроматов и бихроматов при повышенной температуре, красителями, лаками и другими наполнителями.

Кроме алюминия для отделки поверхности изделий электрохимическому оксидированию подвергают также магний, медь, кадмий, цинк, железо и их сплавы.

6. ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

В настоящее время в промышленности широкое применение находит *гальванотехника* – нанесение гальванических покрытий в виде металлов и сплавов (гальваностегия) и изготовление и размножение металлических копий (гальванопластика).

Гальванопластическое копирование находит самое широкое применение при изготовлении матриц в полиграфии, пресс-форм для прессования грампла-

стинок и самых разнообразных изделий из пластмасс. Этим методом получают металлические сетки, фольгу, ювелирные изделия, копии скульптур, гравюр, детали машин сложной конфигурации. Способ отличается исключительно высокой точностью воспроизведения рельефа изделия.

Процесс гальванопластики состоит из следующих операций: изготовление форм, нанесение на них электропроводного и разделительного слоев, электролиза и отделения покрытия от формы.

В практике для изготовления форм применяют восковые композиции, пластилин, гипс, легкоплавкие свинец (сплав Вуда), алюминий, железо. Если форму изготавливают из диэлектрика (воск, гипс), ее поверхность покрывают электропроводным слоем. Проводящий слой может быть нанесен восстановлением некоторых металлов (серебра, меди, никеля) или механическим путем – втиранием в поверхность формы графита.

На формы, изготовленные из металла, наносят разделительный слой – чаще всего оксиды или сульфиды соответствующих металлов. От формы, покрытой графитом, гальваническое покрытие легко отделимо.

Подготовленную соответствующим образом форму погружают в гальваническую ванну под током и проводят сначала «затяжку» проводящего слоя медью при малой плотности тока в подкисленном серной кислотой растворе сульфата меди при температуре электролита 18–25 °С и плотности тока 0,01–0,02 А/см². После «затяжки» медью форму переносят в электролит, предназначенный для гальванопластики. Режим наращивания слоя металла обычно не отличается от режимов гальваностегии. Аноды изготавливают из того же металла, что и наносимое покрытие. В настоящее время гальванопластика находит применение для нанесения металлических рисунков на непроводящие материалы (производство печатных радиосхем в микроэлектронике).

Гальваностегия – это нанесение металлических покрытий на поверхность какого-либо изделия электролизом. Гальванические покрытия наносят для защиты металлов от коррозии, а также в декоративных и специальных целях. Защитные покрытия служат только для защиты изделий от коррозии

(цинкование, кадмирование, никелирование, лужение, свинцевание). Защитно-декоративные покрытия предназначаются как для защиты от коррозии, так и для декоративной отделки изделия (блестящее никелирование, хромирование, серебрение, золочение). Специальные покрытия наносятся на детали для придания их поверхности самых различных свойств:

- создания поверхностной твердости (хромирование, химическое никелирование);
- повышения электропроводности (меднение, золочение, палладирование, серебрение);
- восстановления размеров деталей (хромирование);
- создания антифрикционных свойств (индирование, свинцевание);
- повышения отражательной способности (родирование, серебрение);
- улучшения паяемости изделий (лужение, свинцевание).

К качеству покрытий и сцеплению их с поверхностью изделия предъявляются высокие требования. В этих условиях большое значение приобретает предварительная обработка поверхности, на которую наносят покрытие. Подготовка металлической поверхности перед нанесением покрытия включает следующие основные операции: механическую обработку, обезжиривание, травление и активацию. Основными способами механической подготовки изделий перед покрытием являются крацевание, пескоструйная очистка, шлифование и полирование. При шлифовании и полировании с поверхности удаляются окалина, риски, раковины и другие неровности. Шлифование осуществляют на специальных станках с помощью абразивных кругов, а полирование с помощью эластичных войлочных кругов, на рабочую поверхность которых наносится слой полировочной пасты, содержащей абразив (оксид хрома (III)).

Обезжиривание производят в органических растворителях и в горячих щелочных растворах, содержащих до 100 г/л гидроксида натрия и поверхностно-активные вещества-эмульгаторы (ОП-7, ОП-10). Последние способствуют лучшему эмульгированию масел с поверхности изделий. Весьма широко применяются также электрохимическое обезжиривание. Для электрохимического обез-

жирирования часто используют те же щелочные растворы, что и при химическом обезжиривании. Электрохимическое обезжиривание можно вести на катоде или аноде. Механизм процесса сводится к улучшению эмульгирования жиров и масел выделяющимися пузырьками газов (водорода или кислорода). После операции обезжиривания изделия промывают горячей и затем холодной водой.

Операция травления обычно следует за обезжириванием и производится с целью удаления с поверхности металлов оксидов. При химическом травлении черных металлов в основном применяют 5–20 % серную или соляную кислоту, при травлении цветных металлов – смеси кислот: азотной, соляной, серной или растворы щелочей. Применение ингибиторов кислотной коррозии (тиомочевина, уротропин и др.) дает возможность улучшить процесс травления, уменьшить расход кислоты и потери металла при травлении.

Кроме химического травления, применяют и электрохимическое травление. Оно заключается в катодной или анодной обработке изделия в растворах кислот при заданном режиме. Одним из преимуществ электрохимического метода травления является увеличение скорости процесса.

Заключительной операцией подготовки изделий перед осаждением на них гальванических покрытий является активация. Это процесс удаления тонкой пленки оксидов, образующихся на уже подготовленной к покрытию поверхности металла. Активация производится в 3–5 % растворе серной или соляной кислоты. Благодаря легкому протравливанию металлической поверхности обеспечивается наилучшее сцепление основного металла с гальваническим покрытием.

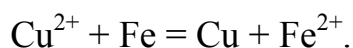
Нанесение гальванических покрытий осуществляют электролизом растворов как с растворимым анодом (никелирование, кадмирование, лужение, цинкование, серебрение, меднение), так и с нерастворимыми (хромирование, золочение). Покрываемое изделие всегда служит катодом.

Качественное покрытие должно обладать мелкокристаллической структурой, прочным сцеплением с основным металлом. Выбор электролита, плотности тока, температуры определяется необходимым качеством наносимого покрытия. Чаще всего в гальваностегии используются электролиты, содержащие

комплексные соли металлов, что обеспечивает высокое качество покрытий. Введение в электролиты поверхностно-активных веществ позволяет получить блестящие гальванические покрытия, которые не требуют дополнительной полировки.

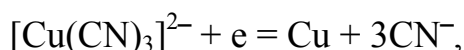
6.1. Электролитическое меднение

Медные покрытия наносятся на сталь чаще всего в качестве подслоя перед никелированием. Для предотвращения самопроизвольного осаждения меди на стальных изделиях за счет контактного вытеснения меди железом по реакции:

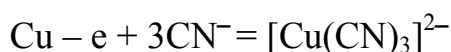


Используют комплексные цианистые или пирофосфатные электролиты. В цианистом электролите ионы меди находятся в комплексном соединении $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$. Благодаря ничтожно малой диссоциации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ концентрация ионов меди в растворе будет очень мала, что сдвигает на 1 В и более равновесный потенциал меди в отрицательную область и предотвращает ее контактное осаждение на железе.

В цианистом электролите на катоде выделяется медь:



на аноде протекает реакция:



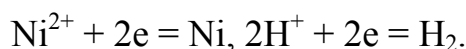
Для получения достаточно толстых медных покрытий используют кислые электролиты – раствор сульфата меди с добавкой серной кислоты. Аноды – медные пластины.

6.2. Электролитическое никелирование

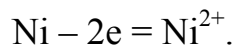
Никель обычно осаждают электролизом на сталь или сплавы их меди в качестве защитного или декоративного покрытия. Никель коррозионно устойчив в щелочах, легко пассивируется на воздухе, хорошо полируется и придает изделиям красивый внешний вид. Никелирование производят из электролитов,

содержащих сульфат никеля с добавками, хлорид натрия и борной кислоты. Электролиз ведут с анодами из рафинированного никеля.

На катоде протекает два основных процесса:



Анодный процесс, в основном, может быть представлен уравнением:



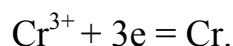
Применение электролитов никелирования с добавками поверхностно-активных веществ позволяет получать блестящие никелевые покрытия, которые не нуждаются в дополнительной полировке.

6.3. Электролитическое хромирование

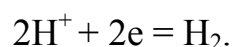
Хром наносится на детали из различных материалов с целью упрочнения поверхности, в декоративных целях и для защиты от атмосферной коррозии. Электролитом для хромирования служит раствор оксида хрома (VI) с добавкой серной кислоты. Явления, сопровождающие процесс электролитического осаждения хрома, очень сложны и не полностью изучены. На катоде имеющиеся в электролите ионы CrO_4^{2-} сначала восстанавливаются до иона Cr^{3+} :



Затем идет восстановление Cr^{3+} до металлического хрома:



Параллельно с выделением хрома на катоде выделяется также водород:



В качестве анодов используют свинец, который легко пассивируется в электролитах хромирования.

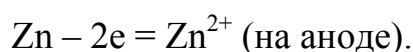
6.4. Электролитическое цинкование и кадмирование

Цинк и кадмий наносят электролизом на стальные изделия для защиты их от коррозии во влажной атмосфере или при контакте с водой. Электролитическое цинкование и кадмирование производят в кислых электролитах – водный раствор сульфата цинка или кадмия с добавками поверхностно-активных органических веществ и некоторых неорганических солей, либо в щелочных циани-

стых электролитах – водный щелочной раствор оксида цинка или кадмия в цианистом натрии.

В последнее время в практике находят применение бесцианистые щелочные электролиты добавками органических комплексообразователей и поверхностно-активных веществ. В качестве анодов обычно используют цинковые или кадмиевые пластины.

В кислом электролите катодные и анодные процессы при цинковании могут быть выражены следующими уравнениями:



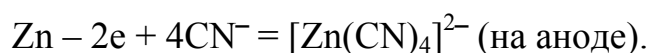
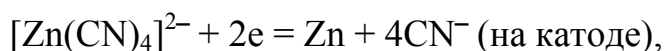
В цианистом электролите при взаимодействии оксида цинка с цианидом натрия образуются комплексные соединения цинка:



Тетрациано (II) цинкат натрия диссоциирует в растворе на ионы натрия и комплексный ион:



Катодные и анодные процессы характеризуются следующими уравнениями:



При кадмировании катодные и анодные процессы протекают аналогично.

Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий проводят их последующее пассивирование в растворе дихромата калия с добавкой серной кислоты.

7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Электрохимические процессы широко применяются не только в электролизе, но и в источниках тока, преобразующих химическую энергию в электрическую.

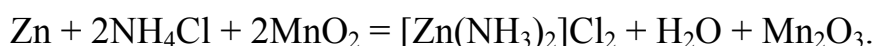
Электрохимические источники тока делятся на три группы: первичные источники тока (элементы), вторичные источники тока (аккумуляторы) и электрохимические генераторы.

7.1. Гальванические элементы

Наиболее распространенным примером первого типа источников тока может служить марганцово-цинковый элемент Лекланше:



Этот элемент имеет ЭДС 1,5–1,8 В. В раствор хлорида аммония добавляются муку или крахмал и некоторые соли (ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2). Угольный стержень, окруженный $\text{MnO}_2 + \text{C}$, играет роль второго электрода. Токообразующая реакция сводится к процессу

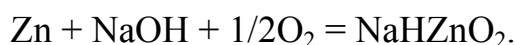


Водород в этой реакции не выделяется, так как оксид марганца (IV) очень хороший деполяризатор.

Воздушно-цинковые элементы (Крона ВЦ):



основаны на окислении цинка кислородом воздуха в щелочной среде:

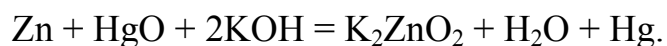


ЭДС такого элемента около 1,4 В, он сохраняет работоспособность до 50 °С.

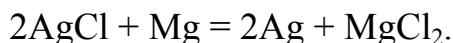
Окисно-ртутные элементы:



имеют более низкую ЭДС, чем марганцово-цинковые элементы, но обладают большей удельной мощностью, меньшей поляризуемостью и могут быть изготовлены в виде миниатюрных таблеток. При работе этих элементов происходит реакция:



Серебряно-магниевого элементы дают высокое значение ЭДС (1,8 В) и могут работать при низких температурах. В качестве электролита в элемент заливается вода. Уравнение токообразующей реакции:



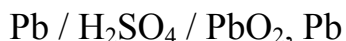
7.2. Аккумуляторы

Если первичные источники тока становятся непригодными после израсходования химических веществ, используемых для токообразующей реакции, то аккумуляторы допускают их многократное использование.

Химические источники тока, в которых состояние электродов и растворов может быть восстановлено путем пропускания электрического тока в обратном направлении, представляют собой аккумуляторы, которые еще называют вторичными химическими источниками тока.

Аккумуляторы в отличие от гальванических элементов допускают многократное их использование. В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую энергию. При накоплении химической энергии (заряде) аккумулятор работает как электролизер, при превращении химической энергии в электрическую (разряде) – как гальванический элемент. Процессы заряда и разряда аккумуляторов осуществляются многократно.

В настоящее время наиболее распространенным является свинцовый аккумулятор:



с электродами из свинца и диоксида свинца и 25–30 % водным раствором серной кислоты в качестве электролита. При генерировании тока происходят следующие процессы.

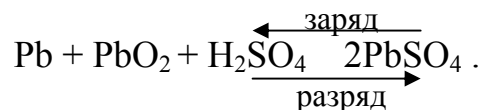
На одном электроде (аноде) протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется от +2 до 0 и обратно:



На другом электроде (катоде) степень окисления свинца меняется от +2 до +4 и обратно:



Суммарная реакция в аккумуляторе:



При заряде аккумулятора это процесс протекает справа налево, при разряде – слева направо.

Значение ЭДС свинцового аккумулятора, равное разности равновесных потенциалов анода и катода, может быть рассчитано по уравнению:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2}^2}.$$

Стандартная ЭДС свинцового аккумулятора равна:

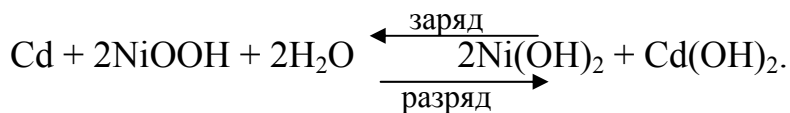
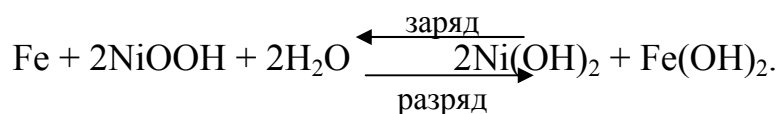
$$\Delta E^0 = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}.$$

Свинцовые аккумуляторы наиболее широко применяются в технике. Они служат источниками тока для стартеров двигателей внутреннего сгорания, резервных источников тока, для аварийного освещения и других целей.

Значительное распространение имеют также щелочные аккумуляторы: железо-никелевые и кадмий-никелевые. Схема таких аккумуляторов может быть представлена в следующем виде:



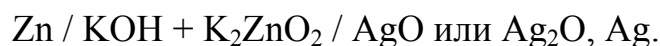
Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод – соответственно кадмий или железо. Электролитом служит 20–23 % раствор гидроксида калия. Суммарное уравнение электродных процессов в щелочных аккумуляторах:



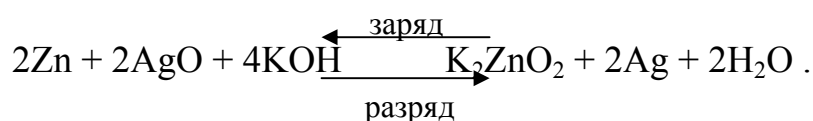
ЭДС щелочных аккумуляторов составляет 1,35–1,4 В.

Особый интерес представляют серебряно-цинковые аккумуляторы, как источники тока с высокой удельной мощностью и удельной емкостью.

В этих аккумуляторах используются электроды из цинка и оксида (или пероксида) серебра, а электролитом служит водный раствор КОН. Схема такого аккумулятора:



Суммарная реакция отвечает уравнению:



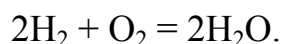
ЭДС серебряно-цинкового аккумулятора составляет около 1,85 В.

Высокая стоимость серебра и ограниченное количество циклов разряда и заряда препятствует широкому применению серебряно-цинковых аккумуляторов.

7.3. Электрохимические генераторы

В последнее время широкое применение нашли так называемые *электрохимические генераторы*, построенные по принципу химических источников тока, но способные работать сколь угодно долго. Особенность электрохимических генераторов состоит в том, что электрохимически активные вещества не закладываются заранее при изготовлении электродов, а непрерывно подводятся в зону химической реакции по мере их расходования. Это и обеспечивает непрерывность работы источника тока достаточно длительное время.

В качестве восстановителя в электрохимических генераторах часто выступает обычное топливо (например, водород, природный газ, метанол, гидразин), поэтому их называют еще топливными элементами. В качестве окислителя в электрохимических генераторах используется кислород. Электрохимическое горючее и окислитель подводятся к электродам, где вступают в электрохимическую реакцию:



Конструктивно топливный элемент изображен на рис. 11.

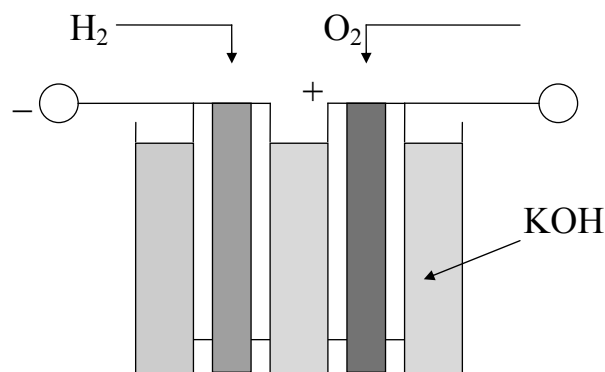


Рис. 11. Конструктивно топливный элемент

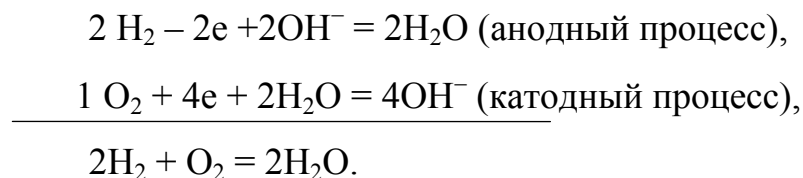
Газы подаются под небольшим избыточным давлением в пористые трубки, являющиеся электродами. Электроды источника тока (топливного элемента) являются одновременно и катализаторами химической реакции. Высокие характеристики электрохимических генераторов могут быть достигнуты лишь при использовании каталитически активных материалов. Наиболее эффективными катализаторами для водородного и кислородного электродов являются дисперсные металлы платиновой группы.

Электролитом служит водный раствор KOH (может быть расплав щелочи). Схема кислородно-водородного топливного элемента может быть записана в следующем виде:



где Me – проводник первого рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

Электродные процессы, протекающие в кислородно-водородном топливном элементе (генераторе), можно описать следующими уравнениями:



В результате протекания этой реакции в цепи генерируется постоянный электрический ток, и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую энергию. КПД топливного элемента близок к 100 % и он может работать непрерывно в течение нескольких лет.

ЭДС кислородно-водородного топливного элемента при стандартных условиях равна:

$$\Delta E^0 = -\Delta G^0_{298} / nF = -237 \text{ кДж/моль} / 2 \cdot 96,5 \text{ кДж/В}\cdot\text{моль} = 1,23 \text{ В},$$

где ΔG^0_{298} – стандартная энергия Гиббса образования воды при 298 К.

Для большинства топливных элементов ЭДС составляет 1,0–1,5 В.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Антропов, Л.И.** Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1975. – 568 с.
2. **Ахметов, Н.С.** / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. – Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. – М. : Высшая школа, 1988. – 256 с.
3. **Дамасские, Б.Б.** Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамасские, О.А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1978. – 240 с.
4. **Жук, Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М. : Металлургия, 1976. – 472 с.
5. **Коровин, Н.В.** Курс общей химии : учеб. пособие для вузов / Н.В. Коровин, Г.Н. Масленникова, Л.Г. Гуськова [и др.] ; под общ. ред. Н.В. Коровина. – М. : Высшая школа, 1981. – 432 с.
6. **Коровин, Н.В.** Лабораторные работы по химии : учеб. пособие для вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мигулина, Н.Г. Рыжова ; под общ. ред. Н.В. Коровина. – М. : Высшая школа, 1986. – 240 с.
7. **Кудрявцев, Н.Т.** Практикум по прикладной электрохимии / Н.Т. Кудрявцев, Р.И. Агладзе, Н.Т. Гофман [и др.] ; под общ. ред. Н.Т. Кудрявцева. – М. : Химия, 1973. – 342 с.
8. **Кудрявцев, Н.Т.** Прикладная электрохимия / Н.Т. Кудрявцев, Р.И. Агладзе, Н.Т. Гофман [и др.] ; под общ. ред. Н.Т. Кудрявцева. – М. : Химия, 1975. – 552 с.
9. **Кудрявцев, Н.Т.** Электролитические покрытия металлов / Н.Т. Кудрявцев. – М. : Высшая школа, 1979. – 352 с.
10. **Левин, А.И.** Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В. Помосов. – М. : Металлургия, 1979. – 312 с.
11. **Розенфельд, И.Л.** Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.

12. **Ротинян, А.Л.** Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина. – Л. : Химия, 1981. – 424 с.
13. **Середа Б.П.** Общая и неорганическая химия. Учебное пособие / Б.П. Середа, Л.С. Молочников, Л.В. Демидова. – Екатеринбург, 2002. – 275 с.
14. **Справочник по электрохимии** / Под ред. А.М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 487 с.
15. **Шаталов, А.Я.** Практикум по физической химии / А.Я. Шаталов, И.К. Маршаков. – М. Высшая школа, 1975. – 288 с.

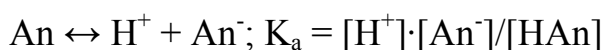
ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Фундаментальные физические постоянные

Постоянная	Числовое значение
Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	$e = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Молярная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(моль·К)
Объем моля идеального газа при Нормальных условиях (0°C, 101,325 кПа)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Нормальная атмосфера	$p = 101325$ Па
Постоянная Больцмана	$k = R \cdot N_A^{-1} = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Ридберга	$R = 1,09737 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Радиус первой Боровской орбиты	$a_0 = 5,292 \cdot 10^{-11}$ м

Константы ионизации кислот



Название кислоты	Формула	K_a
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Азотистоводородная	HN_3	$2 \cdot 10^{-5}$
Азотная	HNO_3	$2,69 \cdot 10^1$
Борная K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$
Бромноватая	HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Бромноватистая	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$
Бромоводородная	HBr	$1,0 \cdot 10^9$
Ванадиевая	H_3VO_4	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Йодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Йодноватистая	HJO	$2,29 \cdot 10^{-11}$
Йодоводородная	HI	$1,0 \cdot 10^{11}$
Кремниевая K_1	H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}$
K_2		$1,6 \cdot 10^{-12}$
Марганцовая	HMnO_4	$\sim 10^8$
Марганцовистая K_1	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$
K_2		$7,1 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковистая K_1	H_3AsO_3	$5,1 \cdot 10^{-10}$
K_2		
K_3		
Пероксид водорода K_1	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Роданистоводородная	HCNS	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Селенистоводородная K_1	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$
K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$
Селеновая K_1	H_2SeO_4	$1,0 \cdot 10^3$
K_2		$1,2 \cdot 10^{-2}$
Серная K_1	H_2SO_4	$1,0 \cdot 10^3$
K_2		$1,15 \cdot 10^{-2}$
Сернистая K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная K_1	H_2S	$1,05 \cdot 10^{-7}$
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$
Тиосерная K_1	$\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$
Угольная K_1	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая K_1	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-3}$
K_2		$6,3 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная, орто K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,67 \cdot 10^{-4}$
Хлорная	HClO_4	$\sim 10^8$
Хлорноватистая	HClO	$2,82 \cdot 10^{-8}$

Продолжение таблицы 2

1	2	3
Хлороводородная	HCl	
Хромовая K ₁ K ₂	H ₂ CrO ₄	9,55 3,2·10 ⁻⁷
Циановодородная	HCN	5,0·10 ⁻¹⁰

Таблица 3

Константы ионизации оснований



Название основания	Формула	K _b
Алюминия гидроксид K ₁ K ₂ K ₃	Al(OH) ₃	7,4·10 ⁻⁹ 2,14·10 ⁻⁹ 1,05·10 ⁻⁹
Аммиака гидроксид	NH ₃ ·H ₂ O	1,76·10 ⁻⁵
Бария гидроксид K ₂	Ba(OH) ₂	2,3·10 ⁻¹
Бериллия гидроксид K ₁ K ₂	Be(OH) ₂	3,16·10 ⁻⁷ 5,0·10 ⁻⁹
Железа (II) гидроксид K ₁ K ₂	Fe(OH) ₂	1,2·10 ⁻² 5,5·10 ⁻⁸
Железа (III) гидроксид K ₂ K ₃	Fe(OH) ₃	1,82·10 ⁻¹¹ 1,35·10 ⁻¹²
Калия гидроксид	KOH	2,9
Кальция гидроксид K ₂	Ca(OH) ₂	5,9·10 ⁻²
Кобальта гидроксид K ₁ K ₂	Co(OH) ₂	7,9·10 ⁻⁵ 7,9·10 ⁻⁶
Лития гидроксид	LiOH	6,8·10 ⁻¹
Магния гидроксид K ₂	Mg(OH) ₂	2,5·10 ⁻³
Марганца гидроксид K ₂	Mn(OH) ₂	5,0·10 ⁻⁴
Меди гидроксид K ₂	Cu(OH) ₂	3,4·10 ⁻⁷
Натрия гидроксид	NaOH	1,5
Никеля гидроксид K ₂	Ni(OH) ₂	8,3·10 ⁻⁴
Олова гидроксид K ₁ K ₂	SnOH ⁺ Sn(OH) ₂	2,88·10 ⁻⁵ 3,02·10 ⁻¹⁰
Свинца гидроксид K ₁ K ₂	Pb(OH) ₂	5,0·10 ⁻⁴ 1,4·10 ⁻⁸
Стронция гидроксид K ₂	Sr(OH) ₂	1,5·10 ⁻¹
Хрома гидроксид K ₂ K ₃	Cr(OH) ₃	3,55·10 ⁻⁹ 1,02·10 ⁻¹⁰
Цинка гидроксид K ₁ K ₂	Zn(OH) ₂	1,32·10 ⁻⁵ 4,9·10 ⁻⁷

Произведение растворимости малорастворимых веществ

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Ag ₃ AsO ₄	1,0·10 ⁻²²	CuCO ₃	1,4·10 ⁻¹⁰
AgCN	7,0·10 ⁻¹⁵	FePO ₄	1,1·10 ⁻²⁶
AgCl	1,7·10 ⁻¹⁰	FeHPO ₄	4,0·10 ⁻¹⁰
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5·10 ⁻¹¹	Fe(OH) ₃	6,3·10 ⁻³⁸
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	Fe(OH) ₂	8,0·10 ⁻¹⁶
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1,0·10 ⁻¹⁰	Hg ₂ CO ₃	9,0·10 ⁻¹⁷
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	Hg ₂ I ₂	5,4·10 ⁻²⁹
AgIO ₃	3,0·10 ⁻⁸	HgI ₂	~10 ⁻²⁶
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	HgS (кыб)	1,4·10 ⁻⁴⁵
AgCH₃COO	2,0·10 ⁻³	K ₃ [AlF ₆]	1,6·10 ⁻⁹
Ag ₂ SO ₄	2,0·10 ⁻⁵	K[BF ₄]	2,0·10 ⁻³
Ag₂CO₃	8,7·10 ⁻¹²	K₂[PtCl₆]	4,9·10 ⁻⁵
Ag₃PO₄	1,3·10 ⁻²⁰	La(OH) ₃	(1,2-4,3)·10 ⁻¹⁹
AgOH	2,0·10 ⁻⁸	La(IO ₃) ₃	6,2·10 ⁻¹²
AuCl₃	3,2·10 ⁻²⁵	La ₂ (SO ₄) ₃	3,0·10 ⁻⁵
Al(OH) ₃	2,0·10 ⁻³²	LaF₃	1,4·10 ⁻¹⁸
AlPO₄	1,7·10 ⁻¹⁹	Li₃PO₄	3,8·10 ⁻⁹
As₂S₃	2,0·10 ⁻²³	Li₂CO₃	4,0·10 ⁻³
Ba(OH)₂	5·10 ⁻³	Mg₃(AsO₄)₂	1·10 ⁻²⁰
BaCO ₃	4,9·10 ⁻⁹	MgNH₄PO₄	2,5·10 ⁻¹³
BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	MgF₂	6,4·10 ⁻⁹
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Mg₃(PO₄)₂	1·10 ⁻¹³
BaF₂	1,7·10 ⁻⁶	MgCO ₃	2,1·10 ⁻⁵
BaSO₃	8,0·10 ⁻⁷	Mg(OH) ₂	6,8·10 ⁻¹²
Ba(IO ₃) ₂	1,5·10 ⁻⁹	Mn(OH) ₂	2,3·10 ⁻¹³
BaMnO ₄	2,5·10 ⁻¹⁰	K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	4,3·10 ⁻¹⁰
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	Ni(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁴
BeCO ₃	1·10 ⁻³	NiCO₃	1,1·10 ⁻⁷
Be(OH) ₂	6,3·10 ⁻²²	NiS-α	1,2·10 ⁻²¹
BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴
Bi₂S₃	8,9·10 ⁻¹⁰⁵	PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵
Bi(OH) ₃	3,0·10 ⁻³⁶	PbCrO ₄	2,8·10 ⁻¹³
BiPO ₄	1,0·10 ⁻²⁰	PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹
CaCO ₃	4,8·10 ⁻⁹	Pb(OH) ₂	2,5·10 ⁻¹⁶
CaCrO ₄	7,1·10 ⁻⁴	Pb(OH)₄	3,2·10 ⁻⁶⁶
CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	PbS	2,5·10 ⁻²⁷
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	Pb ₃ (PO ₄) ₂	8,2·10 ⁻⁴²
CdS	1,6·10 ⁻²⁸	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
CdC ₂ O ₄	4·10 ⁻⁸	PbF ₂	3,7·10 ⁻⁸
CdCO ₃	2,5·10 ⁻¹⁴	Sb(OH) ₃	4·10 ⁻⁴⁰
Cd(OH) ₂	2,3·10 ⁻¹⁹	Sb(OH)₃	4,0·10 ⁻⁴²
CoS	4,0·10 ⁻²¹	Sn(OH)₄	4,8·10 ⁻⁵⁸

Продолжение таблицы 4

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Co(OH) ₂	1,3·10 ⁻¹⁵	Sn(OH) ₂	6,0·10 ⁻²⁷
Co(OH) ₃	2,5·10 ⁻⁴³	<i>Sr(OH)₂</i>	1,2·10 ⁻⁴
Cr(OH) ₃	6,7·10 ⁻³¹	<i>SrSO₄</i>	2,8·10 ⁻⁷
Cu(OH) ₂	2,2·10 ⁻²⁰	<i>SrCrO₄</i>	3,6·10 ⁻⁵
(CuOH) ₂ CO ₃	1,7·10 ⁻³⁴	Tl ₂ S	1,0·10 ⁻²⁴
<i>CuS</i>	6,3·10 ⁻³⁶	TlCl	1,9·10 ⁻⁴
CuCl	1,2·10 ⁻⁶	TlBr	5·10 ⁻⁵
CuI	1,1·10 ⁻¹²	TlI	4·10 ⁻⁷
<i>CuCN</i>	1,2·10 ⁻⁶	Zn(OH) ₂	3,0·10 ⁻¹⁶
<i>CuBr</i>	6,6·10 ⁻⁹	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1·10 ⁻³³
<i>CuOH</i>	1,2·10 ⁻¹⁵	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴
Cu ₂ S	2,3·10 ⁻⁴⁸	ZnCO ₃	6,0·10 ⁻¹¹

Таблица 5

Общие константы нестойкости комплексных ионов



Комплексный ион	K _{нест.}	Комплексный ион	K _{нест.}
AgCl ₄ ³⁻	1,2·10 ⁻⁶	Cu(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	6,0·10 ⁻¹³
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	9,3·10 ⁻⁸	Cu(CN) ₄ ²⁻	5,1·10 ⁻²⁸
AgI ₄ ³⁻	1,8·10 ⁻¹⁴	Fe(CN) ₆ ³⁻	1,3·10 ⁻⁴⁴
Ag(NO ₂) ₂ ⁻	1,8·10 ⁻³	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1,1·10 ⁻³⁷
Ag(OH) ₂ ⁻	1,0·10 ⁻⁴	Fe(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	6,7·10 ⁻²¹
Ag(S ₂ O ₃) ₃ ³⁻	3,5·10 ⁻¹⁴	FeF ₄ ⁻	1,8·10 ⁻¹⁶
Ag(SCN) ₂ ⁻	2,7·10 ⁻⁸	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	6,3·10 ⁻³
AlF ₆ ³⁻	1,5·10 ⁻²⁰	Fe(SCN) ₆ ³⁻	5,9·10 ⁻⁴
Al(OH) ₄ ⁻	1,1·10 ⁻³³	HgCl ₄ ²⁻	8,5·10 ⁻¹⁶
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,3·10 ⁻⁵	HgI ₄ ²⁻	1,5·10 ⁻³⁰
AuCl ₄ ⁻	5,0·10 ⁻²²	Hg(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	1,6·10 ⁻³¹
Au(SCN) ₄ ⁻	1,0·10 ⁻⁴²	Hg(NH ₃) ₄ ²⁺	3,4·10 ⁻⁸
Au(CN) ₂ ⁻	5,0·10 ⁻³⁹	Hg(SCN) ₄ ²⁻	5,9·10 ⁻²²
BiI ₄ ⁻	1,1·10 ⁻¹⁵	Mn(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	3,7·10 ⁻²⁰
BiI ₆ ³⁻	7,9·10 ⁻²⁰	Mg(H ₂ O) ₆ ²⁺	4,1·10 ⁻¹²
BiCl ₆ ³⁻	7,2·10 ⁻⁹	Ni(CN) ₄ ²⁻	1,0·10 ⁻³¹
Ca(H ₂ O) ₆ ²⁺	2,5·10 ⁻¹³	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	2,5·10 ⁻¹¹
Cd(CN) ₄ ²⁻	7,8·10 ⁻¹⁸	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	1,9·10 ⁻⁹
CdI ₄ ²⁻	8,0·10 ⁻⁷	PbCl ₄ ²⁻	7,1·10 ⁻³
CdBr ₄ ²⁻	2,0·10 ⁻⁴	PbBr ₄ ²⁻	1,1·10 ⁻³
CdCl ₄ ²⁻	1,3·10 ⁻³	PbI ₄ ²⁻	1,4·10 ⁻⁴
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	7,6·10 ⁻⁸	PtCl ₄ ²⁻	1,0·10 ⁻¹⁶
Cd(NH ₃) ₆ ²⁺	7,2·10 ⁻⁶	PtBr ₄ ²⁻	4,1·10 ⁻²¹
Cd(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	3,6·10 ⁻⁷	PtI ₄ ²⁻	2,5·10 ⁻³⁰
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	4,1·10 ⁻⁵	Pt(NH ₃) ₄ ²⁺	5,2·10 ⁻³⁶

Продолжение таблицы 5

Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-29}$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$	$4,0 \cdot 10^{-33}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-41}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	SnCl_4^{2-}	$9,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	$7,4 \cdot 10^{-21}$	SnF_6^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-25}$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	TiCl_4^-	$1,3 \cdot 10^{-19}$
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

Таблица 6

Стандартные электродные потенциалы некоторых систем в водных растворах

Элемент	Уравнение процесса	$E^\circ, \text{В}$
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	1,173
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
As	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{As} + 6\text{OH}^-$	-1,572
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,658
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,56
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,648
Au	$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	1,401
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,905
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847
Bi	$\text{BiCl}_4^- + 3e^- = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0,16
	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8
Br	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,88
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
	$\text{CeO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,293
	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61

Продолжение таблицы 6

Элемент	Уравнение процесса	E°, В
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,594
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
	$\text{Co(OH)}_3 + \text{e}^- = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,17
	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,913
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
Cr	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,52
F	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,53
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700
H	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,251
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,850
	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,68
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,64
Ir	$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,93
	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ir}$	1,15
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363

Продолжение таблицы 6

Элемент	Уравнение процесса	E°, В
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,179
	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,564
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,228
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1,509
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,692
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,257
	Mo	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = Mo + 8OH^-$
$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$		-0,200
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Mo + 4H_2O$		0,154
N	$NO_2^- + H_2O + e^- = NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- = NO + 4OH^-$	-0,14
	$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	-0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	0,78
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,957
	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	0,99
Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
	$Ni(OH)_3 + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,401
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,682
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,228
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,776
	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,076
P	$P + 3H_2O + 3e^- = PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e^- = H_3PO_2 + 2H_2O$	-0,39
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	-0,383
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
	$PbO_3^{2-} + H_2O + 2e^- = PbO_2^{2-} + 2OH^-$	0,2
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,449
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1,694
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,188
	$PtCl_6^{2-} + 2e^- = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68
Re	$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- = Re + 8OH^-$	-0,584
	$Re^{3+} + 3e^- = Re$	0,3
	$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- = Re + 4H_2O$	0,37

Продолжение таблицы 6

S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}^2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,159
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}^2(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,161
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	0,171
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,22
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{SO}_3\text{S}^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,275
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0,302
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0,309
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
	$\text{SO}_2(\text{p}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,450
	$\text{SO}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,451
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010	
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675
	$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,581
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$	-2,077
	$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sc} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,784
Se	$\text{Se} + 2\text{e}^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Se} + 8\text{OH}^-$	-0,228
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15	
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,7
	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,90
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Sn}$	0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,75
Tc	$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Tc}$	0,4
	$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,5
Te	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
Ti	$\text{Ti}_2^{+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
	$\text{Ti}_3^{+} + 3\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,23
	$\text{Ti}_3^{+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}_3^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666
	$\text{TiO}_2^{+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}_3^{+} + \text{H}_2\text{O}$	0,1

Продолжение таблицы 6

Tl	$Tl_2S + 2e^- = 2Tl + S^{2-}$	-0,93
	$TlI + e^- = Tl + I^-$	-0,753
	$Tl^+ + e^- = Tl$	-0,336
	$Tl(OH)_3 + 2e^- = TlOH + 2OH^-$	-0,05
	$TlOH + H^+ + e^- = Tl + H_2O$	0,778
	$Tl_3^+ + 2e^- = Tl^+$	1,25
V	$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,175
	$V^{3+} + 3e^- = V$	-0,255
	$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	-0,255
	$[VF_7]^{2-} + 7H^+ + 5e^- = V + 7HF$	-0,235
	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	0,337
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- = 2VO_2 + 3H_2O$	0,958
	$VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e^- = VO_2 + 3H_2O$	1,256
W	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W + 6OH^-$	-1,05
	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	0,05
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	-1,216

Таблица 7

**Электрохимические эквиваленты и плотности
некоторых простых веществ**

Элемент	Окислен- ная форма	Восста- новленная форма	Электрохимиче- ский эквивалент		Плотность при 20°C, г/см ³
			мг/Кл	г/А-ч	
Алюминий	Al ³⁺	Al	0,093	0,335	0,70
Бериллий	Be ²⁺	Be	0,047	0,168	1,84
Водород	H ⁺	H ₂	0,0154	0,0376	—
				0,418л	
Железо	Fe ²⁺	Fe	0,289	1,042	7,87
Кадмий	Cd ²⁺	Cd	0,582	2,10	8,65
Кальций	Ca ²⁺	Ca	0,207	0,747	1,65
Кислород	1/2O ₂	H ₂ O	0,083	0,289	—
				0,209л	
Магний	Mg ²⁺	Mg	0,126	0,454	1,74
Медь	Cu ²⁺	Cu	0,659	2,37	8,96
Натрий	Na ⁺	Na	0,238	0,858	0,971
Никель	Ni ²⁺	Ni	0,304	1,095	8,90
Олово	Sn ²⁺	Sn	0,615	2,21	8,90
Свинец	Pb ²⁺	Pb	1,074	3,87	11,34
Серебро	Ag ⁺	Ag	1,18	4,025	10,50
Титан	Ti ⁴⁺	Ti	0,124	0,446	4,50
Хлор	1/2Cl ₂	Cl ⁻	0,368	1,325	-
Хром	Cr ³⁺	Cr	0,180	0,647	7,19
Цинк	Zn ²⁺	Zn	0,339	1/220	7,13

**Потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем
в различных средах**

Кислая среда рН = 0		Нейтральная среда рН = 7		Щелочная среда рН = 14	
$O_2/2H_2O$	+1,228	$O_2/2H_2O$	+0,814	$O_2/4OH^-$	+0,401
$2H^+/H_2$	0	$2H_2O/H_2$	-0,414	$2H_2O/H_2$	-0,827
Al^{3+}/Al	-1,663	$Al(OH)_3/Al$	-1,880	AlO_2^-/Al	-2,360
Bi^{3+}/Bi	+0,215	BiO^+/Bi	-0,044	$Bi_2O_3/2Bi$	-0,450
Cu^{2+}/Cu	+0,337	$Cu(OH)_2/Cu$	+0,190	$Cu(OH)_2/Cu$	-0,216
Cd^{2+}/Cd	-0,403	$Cd(OH)_2/Cd$	-0,402	$Cd(OH)_2/Cd$	-0,822
Cr^{3+}/Cr	-0,744	$Cr(OH)_3/Cr$	-0,926	CrO_2^-/Cr	-1,316
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Mg^{2+}/Mg	-2,360	$Mg(OH)_2/Mg$	-2,690
Ni^{2+}/Ni	-0,250	$Ni(OH)_2/Ni$	-0,304	$Ni(OH)_2/Ni$	-0,710
Fe^{2+}/Fe	-0,440	$Fe(OH)_2/Fe$	-0,460	$Fe(OH)_2/Fe$	-0,874
Pb^{2+}/Pb	-0,126	$Pb(OH)_2/Pb$	-0,136	PbO_2^{2-}/Pb	-0,540
Sn^{2+}/Sn	-0,136	$Sn(OH)_2/Sn$	-0,505	SnO_2^{2-}/Sn	-0,907
Zn^{2+}/Zn	-0,763	$Zn(OH)_2/Zn$	-0,814	ZnO_2^{2-}/Zn	-1,220

Учебное электронное текстовое издание

Нечаев Александр Владимирович

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Редактор
Компьютерная верстка

А.В. Поротникова
А.В. Поротниковой

Рекомендовано Методическим советом
Разрешен к публикации 20.07.10.
Электронный формат – pdf
Объем 4,28 уч.-изд. л.

ФГАОУ ВПО УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ
<http://www.ustu.ru>