

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ  
УКРАИНЫ**

**Н.А. НИКИФОРОВА**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И  
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ  
Часть I.**

**Днепропетровск НМетАУ 2002**

УДК (620.193 + 620.197). 077

Никифорова Н.А. Электрохимические процессы и химическая коррозия металлов. В 2-х частях. Часть 1: Учеб. пособие / - Днепропетровск: НМетАУ, 2002. – 40 с.

Приведены основные понятия и термины, необходимые при изучении электрохимических процессов. Рассмотрены процессы, протекающие в химических источниках тока различных видов.

Предназначено для студентов машиностроительных и металлургических специальностей.

Ил. 13    Табл. 3    Библиограф.: 3

Рецензенты: Н.Д. Кошель, д-р техн. наук, проф. (УДХТУ)

В.Г. Нефедов, д-р техн. наук, проф. (УДХТУ)

Редактор О.И. Лукьянец

© Национальная металлургическая  
академия Украины, 2002

## Предисловие

Электрохимические процессы находят все более широкое применение в химической промышленности, металлургии, машиностроении, электротехнике и других отраслях народного хозяйства. Исключительно остро стоит проблема коррозии металлов. Потери металла от коррозии очень велики – до 30% годового производства, причем 10% теряется безвозвратно. Еще более ощутимы косвенные потери от коррозии: утечка газа или нефтепродуктов из поврежденного в результате коррозии трубопровода может привести к экологической катастрофе, по вине коррозии преждевременно выходит из строя оборудование, происходят его остановки, возникают аварии. Необходимость борьбы с коррозией очевидна. И очевидно, что иметь представление об электрохимических процессах – как полезных, так и вредных – должны иметь не только специалисты-электрохимики и коррозионисты, но и все инженеры, работающие в металлургии и машиностроении.

В то же время в традиционном курсе общей химии изучению электрохимических процессов и химической коррозии металлов отводится недостаточное время, что не позволяет студентам ощутить важность изучаемого материала, в достаточной мере освоить его теоретические основы и области применения. Предлагаемое учебное пособие может быть использовано в качестве дополнительного материала при изучении дисциплины “Общая химия” студентами металлургических и машиностроительных специальностей.

## ГЛАВА 1. Электрохимические процессы. Основные понятия и термины

**Электрохимические процессы** – это окислительно-восстановительные реакции, в которых процесс окисления и процесс восстановления пространственно разделены. Процессы окисления и восстановления локализованы на **электродах**, один из которых имеет положительный, а другой – отрицательный заряд. Названия электродов определяются не их полярностью, а теми процессами, которые на них протекают.

**Катод** – это электрод, на котором протекает процесс восстановления (присоединения электронов ионами или молекулами).

**Анод** – это электрод, на котором протекает процесс окисления (отдачи электронов ионами или молекулами).

Поскольку в процессе окисления электроны высвобождаются, а в процессе восстановления связываются, создание пути для движения электронов и ионов приводит либо к возникновению постоянного электрического тока, либо позволяет использовать постоянный ток от внешнего источника для осуществления электродных процессов.

Все электрохимические процессы можно разделить на **самопроизвольные** (для которых  $\Delta G < 0$ ) и **несамопроизвольные** (для которых  $\Delta G > 0$ ).

**Самопроизвольные** электрохимические процессы сопровождаются **возникновением** электрического тока. Катод при этом заряжен положительно, а анод – отрицательно.

Самопроизвольными являются процессы, протекающие в химических источниках тока (ХИТ) и при электрохимической коррозии металлов.

В ХИТ энергия химической реакции превращается в электрическую энергию, а электрический ток при подключении потребителя способен совершить полезную работу.

Энергия электрического тока, возникающего при электрохимической коррозии, превращается в теплоту и бесполезно рассеивается в пространстве.

Протекание **несамопроизвольных** электрохимических процессов (**электролиза**) возможно только при условии затраты энергии электрического тока от внешнего источника. Так как процесс восстановления требует непрерывного притока электронов, катод подключают к отрицательному полюсу внешнего источ-

ника тока, анод же – к положительному полюсу, чтобы обеспечить отвод электронов, высвобождающихся в процессе окисления.

## 1.1. Электроды. Электродные потенциалы

С электрохимической точки зрения **электрод** представляет собой проводник, обладающий электронной проводимостью и находящийся в контакте с проводником, обладающим ионной проводимостью.

Проводники, обладающие электронной проводимостью (проводники I рода) – это все металлы, графит, оксиды некоторых металлов.

Проводники, обладающие ионной проводимостью (проводники II рода) – это, прежде всего, растворы и расплавы электролитов.

Таким образом, электрод – это металл или другой проводник I рода, погруженный в раствор или расплав электролита. Схематически металлический электрод можно записать так:  $Me | \text{электролит}$ , где вертикальная черта означает контакт металла с раствором или расплавом электролита. Все электродные процессы протекают на поверхности металла или другого проводника I рода.

**1.1.1. Электродный потенциал металла в водном растворе его соли.** Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственной соли.

Металлы имеют кристаллическое строение. Между атомами металла в кристаллической решетке осуществляется металлическая связь, характерной особенностью которой является наличие делокализованных («свободных») валентных электронов, принадлежащих одновременно всем атомам кристалла. Свободные электроны могут перемещаться по кристаллу, переходя от одних атомов металла к другим. На поверхности металлического кристалла (рис. 1.1) всегда имеется некоторое количество положительно заряженных ионов (катионов), валентные электроны которых в данный момент «путешествуют» по кристаллу (на рис. 1.1 электроны не показаны).

При погружении пластинки металла в водный раствор его соли на поверхности пластинки адсорбируются молекулы воды. Так как молекулы воды полярны, то они своим отрицательным полюсом ориентируются к поверхностным катионам металла. Под действием молекул воды ионы отрываются от поверхности и

в гидратированном виде переходят в раствор (рис.1.1), а электроны остаются в металле.

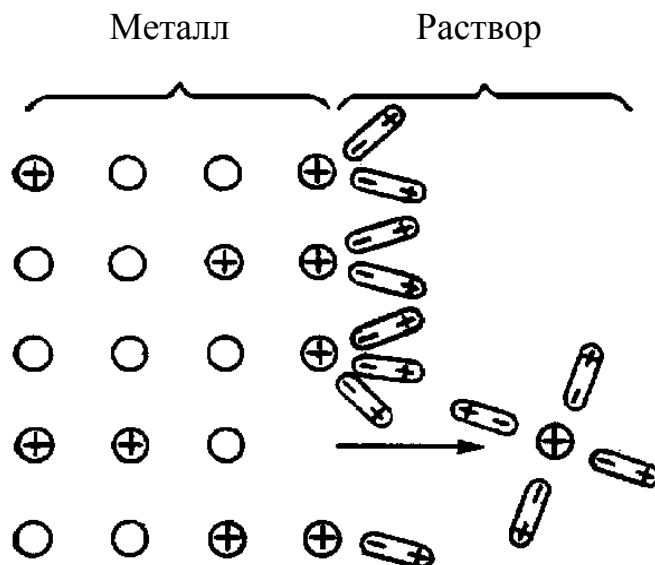
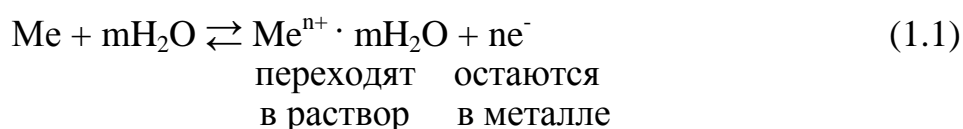


Рис.1.1. Взаимодействие поверхности металла с водным раствором электролита

О – нейтральные атомы металла;

⊕ – положительно заряженные ионы металла

Так как в растворе соли имеются катионы металла, то возможен и обратный процесс. Катионы металла, теряя свою гидратную оболочку, могут встраиваться в кристаллическую решетку. Обратимый процесс, происходящий при погружении металла в раствор его соли, отражает уравнение



В любой системе, в которой протекает обратимый процесс, со временем устанавливается химическое равновесие, то есть скорости прямого и обратного процессов становятся равны. Чем больше ионов металла к моменту установления равновесия переходит в раствор, тем более активным является металл.

Чтобы вырвать ионы из кристаллической решетки, требуется затратить энергию (ее называют энергией кристаллической решетки  $E_{кр}$ ). Процесс же гидратации ионов является экзотермическим, и выделяющаяся энергия гидратации ( $E_{гидр}$ ) расходуется на разрушение кристаллической решетки. Поэтому

химическая активность металла в водном растворе зависит от соотношения величин энергии кристаллической решетки и энергии гидратации.

Если металл активный, то  $E_{кр} < E_{гидр}$ , и к моменту установления равновесия реакции (1.1) в раствор переходит больше ионов металла, чем из раствора встраивается в кристаллическую решетку. В металле остаются “лишние” электроны, и его поверхность заряжается отрицательно. Катионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются к отрицательно заряженной поверхности, в результате чего тонкий слой электролита вблизи поверхности металла приобретает положительный заряд (рис.1.2, а). Образуется так называемый двойной электрический слой.

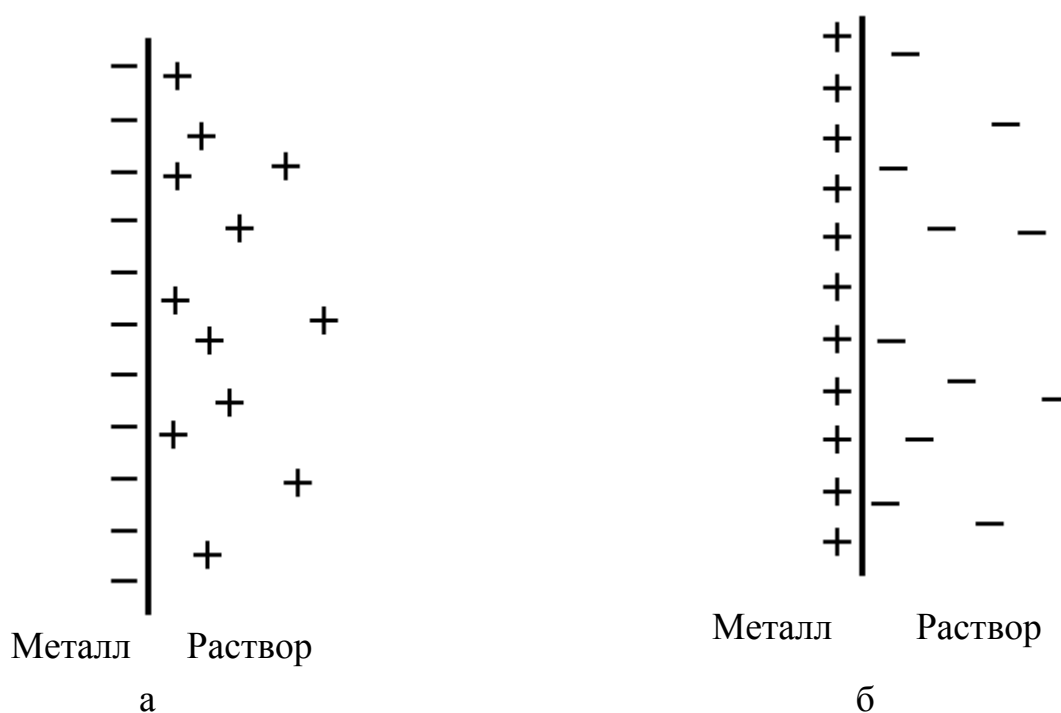


Рис.1.2. Двойной электрический слой на границе металл – раствор  
а – активный металл ( $E_{кр} < E_{гидр}$ ); б – малоактивный металл ( $E_{кр} > E_{гидр}$ )

**Двойной электрический слой** – это система, состоящая из заряженной поверхности металла и прилегающего к ней противоположно заряженного тонкого слоя электролита.

Если металл малоактивный, то  $E_{кр} > E_{гидр}$ , и к моменту установления равновесия реакции (1.1) из раствора в кристаллическую решетку металла встраивается больше катионов металла, чем их переходит из металла в раствор. В результате поверхность металла заряжается положительно, так как в металле отсутствуют электроны для компенсации заряда катионов, пришедших из раствора соли. В то

же время ионы металла, перешедшие из раствора в кристаллическую решетку, оставляют в растворе “лишние” анионы. Эти “лишние” анионы притягиваются положительно заряженной поверхностью металла, и прилегающий к ней тонкий слой электролита приобретает отрицательный заряд. Возникает двойной электрический слой, но уже при положительно заряженной поверхности металла (рис.1.2, б). На рис.1.3 показано, как возникает двойной электрический слой при погружении серебряной пластинки в раствор нитрата серебра.

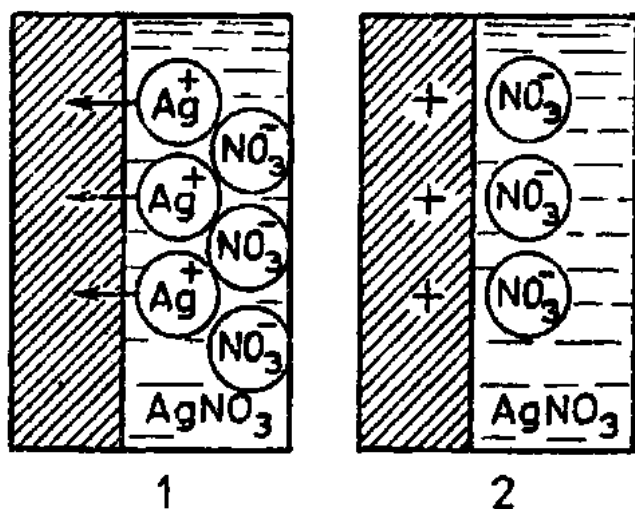


Рис.1.3. Возникновение двойного электрического слоя на серебряном электроде, погруженном в раствор  $\text{AgNO}_3$

- 1- до установления равновесия;  
2- после установления равновесия;

Двойной электрический слой в первом приближении можно уподобить плоскому конденсатору с определенной разностью потенциалов. Разность потенциалов между металлом и раствором электролита называют **электродным потенциалом**, который обозначают буквой  $E$  (иногда  $\phi$  или  $\epsilon$ ).

Электродный потенциал позволяет количественно охарактеризовать химическую активность металла в водном растворе. Чем меньше величина электродного потенциала, тем активнее металл, то есть тем сильнее выражены его восстановительные

свойства. Тот же самый электродный потенциал характеризует и окислительные свойства катионов металла. Чем больше величина электродного потенциала, тем более сильным окислителем является катион металла.

Электродный потенциал, характеризующий равновесную окислительно-восстановительную систему, называют **равновесным электродным потенциалом**.

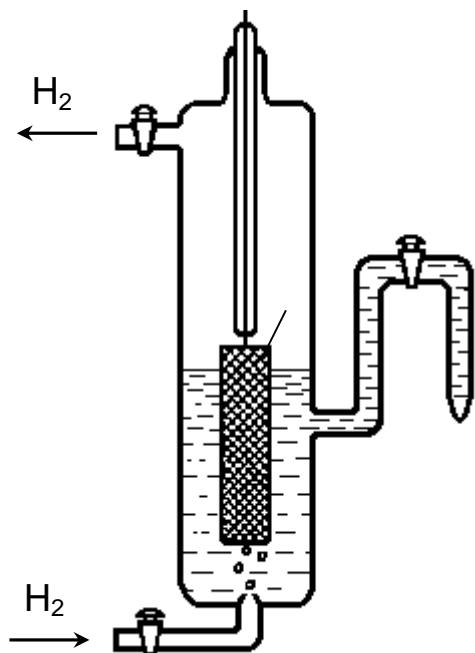
Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поэтому был выбран эталон – **стандартный (нормальный) водородный электрод**, потенциал которого условно принят за нуль при всех значениях температур. Этот электрод (рис.1.4) состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (слоем электролитически осажденной высокодисперсной платины), погру-



женной в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода  $a_{H^+}=1$  моль/л и омываемой струей газообразного водорода под давлением 101325 Па (1 атм). Активность ионов сильного электролита в растворе

$$a = fc, \quad (1.2)$$

где  $f$  – коэффициент активности, учитывающий взаимодействие ионов друг с другом;  $c$  – молярная концентрация.



Водородный электрод относится к газовым электродам. Платина в таком электроде играет роль только инертного проводника электронов. Реагентом является газообразный водород, адсорбированный на поверхности платины. При насыщении платины водородом устанавливается равновесие  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ , а на границе электрода с раствором – равновесие  $H \rightleftharpoons H^+ + e^-$ , и суммарный процесс выразится уравнением

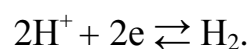


Рис. 1.4. Схема водородного электрода

Схематически водородный электрод обозначают  $Pt, H_2 | 2H^+$ .

Измеряя потенциал любого электрода относительно стандартного (нормального) водородного электрода (н.в.э.), получают значение электродного потенциала по водородной шкале.

Применяются и другие электроды сравнения, более удобные при использовании на практике (каломельный, хлорсеребряный), однако, значения потенциалов, определенные относительно этих электродов, обычно пересчитывают на водородную шкалу.

Электродный потенциал измеряют в вольтах (В).

Величина электродного потенциала металлической системы (металла, погруженного в раствор своей соли) зависит не только от природы металла, но также от температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^o_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (1.3)$$

где  $E_{Me^{n+}/Me}$  – равновесный потенциал металлической системы в данных условиях, В;  $E^0_{Me^{n+}/Me}$  – стандартный потенциал этой системы, В;  $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная,  $F = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$  – суммарный заряд 1 моль электронов (число Фарадея);  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $T$  – абсолютная температура, К;  $a_{Me^{n+}}$  – активность ионов металла в растворе, моль/л.

При  $a_{Me^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$   $\ln a_{Me^{n+}} = 0$ , и  $E_{Me^{n+}/Me} = E^0_{Me^{n+}/Me}$ , то есть **стандартный электродный потенциал** – это равновесный потенциал металлической системы при активности ионов металла, равной 1 моль/л.

При 298 К (25° С) с учетом значений  $R$  и  $F$ , а также коэффициента перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,303) получаем уравнение Нернста в упрощенном виде:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0.059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (1.4)$$

**1.1.2. Электродные потенциалы неметаллических систем.** Электродный потенциал можно определить не только для металлической, но и для любой другой окислительно-восстановительной системы. Для этого инертный, то есть не посылающий в раствор собственные ионы, металлический электрод (например, платиновый) нужно погрузить в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму этой системы. Тогда уравнение Нернста будет иметь вид

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (1.5)$$

где  $E_{Ox/Red}$  – равновесный электродный потенциал окислительно-восстановительной системы, В;  $E^0_{Ox/Red}$  – стандартный потенциал этой системы;  $n$  – число принятых или отданных электронов;  $a_{Ox}$  – активность в растворе окисленной формы, моль/л;  $a_{Red}$  – активность в растворе восстановленной формы, моль/л.

Как уже говорилось, равновесие на водородном электроде выражается уравнением  $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ , где ионы  $H^+$  представляют собой окисленную, а газообразный водород – восстановленную форму.

Равновесный потенциал водородного электрода

$$E_{2H^+/H_2} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}, \quad (1.6)$$

где  $E^0_{2H^+/H_2} = 0$ ;  $a_{H^+}$  – активность ионов  $H^+$  в растворе, моль/л;  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода, атм.

Учитывая, что  $-\lg a_{H^+} = pH$ , а  $P_{H_2} = 1$  атм (101325 Па), то есть  $\lg P_{H_2} = 0$ , получим

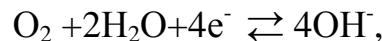
$$E_{2H^+/H_2} = -0.059 pH. \quad (1.7)$$

В нейтральном растворе  $pH=7$ , и

$$E_{2H^+/H_2} = -0.059 \cdot 7 = -0,41В.$$

С увеличением  $pH$  потенциал водородного электрода принимает более отрицательные значения.

Аналогично водородному электроду, можно создать кислородный электрод. Для того, чтобы на кислородном электроде установилось равновесие



платиновую пластинку нужно погрузить в раствор щелочи. Для этого электрода окисленная форма –  $O_2$ , восстановленная форма –  $OH^-$ .

Равновесный потенциал кислородного электрода

$$E_{O_2/2OH^-} + \frac{0.059}{4} \lg \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}. \quad (1.8)$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной, и значение  $\frac{0.059}{4} \lg C_{H_2O}^2$  вводят в значение потенциала  $E^o_{O_2/2OH^-}$ :

$$E_{O_2/2OH^-} = E^o_{O_2/2OH^-} + 0.0147 \lg \frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}^4}, \quad (1.9)$$

где  $E^o_{O_2/2OH^-} = 0,401В$ ;  $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода, атм;  $a_{OH^-}$  – активность ионов  $OH^-$  в растворе, моль/л.

Учитывая, что  $a_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{a_{H^+}}$  (ионное произведение воды  $K_{H_2O} = 10^{-14}$ ) и  $\lg a_{H^+} = -pH$ , получим

$$E_{O_2/2OH^-} = 1.23 + 0.0141 \lg p_{O_2} - 0.059 pH. \quad (1.10)$$

Если платиновая пластинка погружена в раствор кислоты, на кислородном электроде устанавливается равновесие  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$  (окисленная форма  $O_2$ , восстановленная –  $H_2O$ ), при этом в уравнении для потенциала  $E_{O_2/2H_2O}$  правая часть получается такая же, как в уравнении (1.9).

Если восстанавливается атмосферный кислород, то  $p_{O_2} = 0,21$  атм (объемная доля кислорода в воздухе в среднем составляет 21%), слагаемым, содержащим  $p_{O_2}$ , ввиду его малости, можно пренебречь, и

$$E_{O_2/2H_2O} = E_{O_2/2OH^-} = 1,23 - 0.059 pH. \quad (1.11)$$

При  $pH=0$  ( $a_{H^+}=1$  моль/л)

$$E_{O_2/2H_2O} = 1,23В.$$

При  $pH=7$  (нейтральная среда,

$$a_{H^+}=a_{OH^-}=10^{-7} \text{ моль/л}) \quad E_{O_2/2H_2O} = 0,80В.$$

При  $pH=14$  ( $a_{OH^-} = 1$  моль/л)

$$E_{O_2/2OH^-} = 0,40В.$$

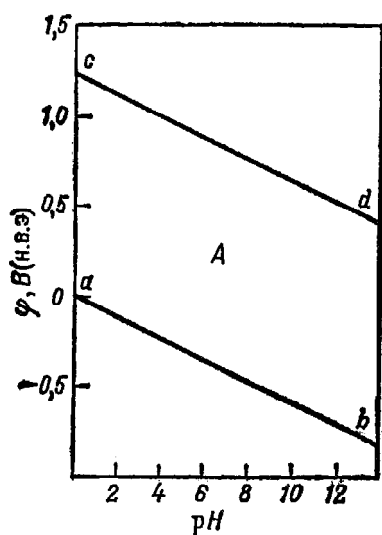


Рис. 1.5. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

Зависимости (1.7) и (1.11) равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов от pH раствора показаны на рис. 1.5.

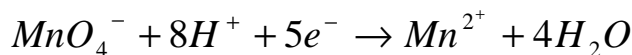
Линия *ав* на рис.1.5 выражает зависимость потенциала водородного, а линия *cd* – кислородного электродов от *pH*. Выше линии *cd*, когда потенциал более положителен, чем равновесный потенциал

кислородного электрода, на электроде будет идти процесс окисления  $H_2O$  или  $OH^-$  с выделением кислорода. Ниже линии *ав*, когда потенциал отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода, на электроде будет идти процесс восстановления  $H_2O$  или  $H^+$  с выделением водорода. В области *A* между линиями *ав* и *cd* может иметь место только окисление водорода и восстановление кислорода, а

разложение воды с образованием газов невозможно. Поэтому область  $A$  называется областью электрохимической устойчивости воды.

Возможны и более сложные окислительно-восстановительные системы.

Для системы



(окисленная форма  $\text{MnO}_4^-$ , восстановленная форма –  $\text{Mn}^{2+}$ ) равновесный потенциал выражается уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (1.12)$$

Под знаком логарифма отсутствует  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , которая остается практически постоянной.

Потенциал этой системы мало зависит от активностей ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и существенно меняется с изменением  $a_{\text{H}^+}$ , а значит,  $pH$  раствора. Чем больше активность ионов  $\text{H}^+$ , тем больше величина потенциала, то есть ион  $\text{MnO}_4^-$  является тем более сильным окислителем, чем в более кислой среде проводится реакция с его участием.

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем (как металлических, так и неметаллических) приводятся в справочниках. Некоторые стандартные электродные потенциалы приведены в таблице 1.1.

**1.1.3. Электродные потенциалы в неводных средах.** Потенциал металлического электрода в растворе его соли существенно зависит от природы растворителя, так как катионы металла переходят в раствор под действием молекул растворителя, а энергия сольватации одних и тех же ионов разными растворителями различна.

Например, стандартные потенциалы медного электрода составляют:

|   |           |
|---|-----------|
| в водном растворе                       | + 0.34 В; |
| в спиртовом растворе                    | + 0.21 В; |
| в растворе на основе муравьиной кислоты | - 0.14 В. |

Электродные потенциалы металлов в расплавах не равны потенциалам в растворах. Более того, их величины сильно зависят от природы анионов в расплаве и различны в различных расплавах.

Стандартные потенциалы некоторых электродов в водных растворах (Т=298 К)

| Электрод                        | Электродная реакция                   | $E^0$ , В |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| Li <sup>+</sup> /Li             | Li <sup>+</sup> + e = Li              | - 3.045   |
| K <sup>+</sup> /K               | K <sup>+</sup> + e = K                | - 2.925   |
| Ba <sup>2+</sup> /Ba            | Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba            | - 2.906   |
| Ca <sup>2+</sup> /Ca            | Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca            | - 2.866   |
| Na <sup>+</sup> /Na             | Na <sup>+</sup> + e = Na              | - 2.714   |
| Mg <sup>2+</sup> /Mg            | Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg            | - 2.363   |
| Be <sup>2+</sup> /Be            | Be <sup>2+</sup> + 2e = Be            | - 1.847   |
| Al <sup>3+</sup> /Al            | Al <sup>3+</sup> + 3e = Al            | - 1.628   |
| Mn <sup>2+</sup> /Mn            | Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn            | - 1.180   |
| Zn <sup>2+</sup> /Zn            | Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn            | - 0.763   |
| Cr <sup>3+</sup> /Cr            | Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr            | - 0.744   |
| Fe <sup>2+</sup> /Fe            | Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe            | - 0.440   |
| Cd <sup>2+</sup> /Cd            | Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd            | - 0.403   |
| Co <sup>2+</sup> /Co            | Co <sup>2+</sup> + 2e = Co            | - 0.277   |
| Ni <sup>2+</sup> /Ni            | Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni            | - 0.250   |
| Sn <sup>2+</sup> /Sn            | Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn            | - 0.136   |
| Pb <sup>2+</sup> /Pb            | Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb            | - 0.126   |
| Fe <sup>3+</sup> /Fe            | Fe <sup>3+</sup> + 3e = Fe            | -0.036    |
| 2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> | 2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub> | +0.000    |
| Cu <sup>2+</sup> /Cu            | Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu            | + 0.337   |
| Ag <sup>+</sup> /Ag             | Ag <sup>+</sup> + e = Ag              | +0.799    |
| Hg <sup>2+</sup> /Hg            | Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg            | +0.854    |
| Pt <sup>2+</sup> /Pt            | Pt <sup>2+</sup> + 2e = Pt            | +1.190    |
| Au <sup>3+</sup> /Au            | Au <sup>3+</sup> + 3e = Au            | + 1.498   |

**1.1.4. Неравновесные электродные потенциалы. Поляризация электродов.** Потенциал металлического электрода является равновесным (обратимым) только в том случае, если равенство скоростей одной и той же электродной реакции в ее двух противоположных направлениях приводит к тому, что в состоянии равновесия не происходит никаких изменений ни в качественном, ни в количест-

венном составе системы. Природа и масса электрода, а также состав электролита сохраняются неизменными. Например, если металл погружен в раствор своей соли, то в системе существует равновесие (1.1).

В неравновесной электрохимической системе электрохимические превращения протекают в заданном направлении с конечной скоростью. В результате преимущественного протекания реакции в одном направлении масса (а часто и природа) электрода, а также состав электролита вблизи него оказываются измененными по сравнению с состоянием равновесия. Такие изменения в системе всегда происходят при протекании через нее электрического тока (как в гальваническом элементе, так и при электролизе). Потенциал электрода под током не равен равновесному электродному потенциалу, и его нельзя вычислить по уравнению Нернста. Значение потенциала в этом случае зависит не только от природы системы, температуры, давления (при участии газов), концентрации реагентов, но и плотности тока.

#### **Плотность тока**

$$i = \frac{I}{S}, \quad (1.13)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $S$  – площадь поверхности электрода,  $\text{м}^2$ ,  $\text{см}^2$  или  $\text{дм}^2$ .

Отклонение электродного потенциала от его равновесного значения называется **поляризацией электрода**:

$$\Delta E = E - E_p, \quad (1.14)$$

где  $\Delta E$  – поляризация,  $E$  – потенциал электрода при прохождении электрического тока,  $E_p$  – равновесный потенциал.

Поляризация электрода определяется, прежде всего, кинетическими закономерностями для данной электродной реакции. Поэтому для понимания природы электродных процессов необходимо изучение зависимостей потенциала от плотности тока. Такие зависимости получают экспериментально и выражают графически в виде **поляризационных кривых**. Плотность тока характеризует скорость электродной реакции. Поляризационные кривые могут быть катодными (характеризуют процесс восстановления на катоде) и анодными (характеризуют процесс окисления на аноде). При прохождении электрического тока, как в самопроизвольных, так и несамопроизвольных процессах, потенциал катода всегда уменьшается, а анода – возрастает (рис.1.6).

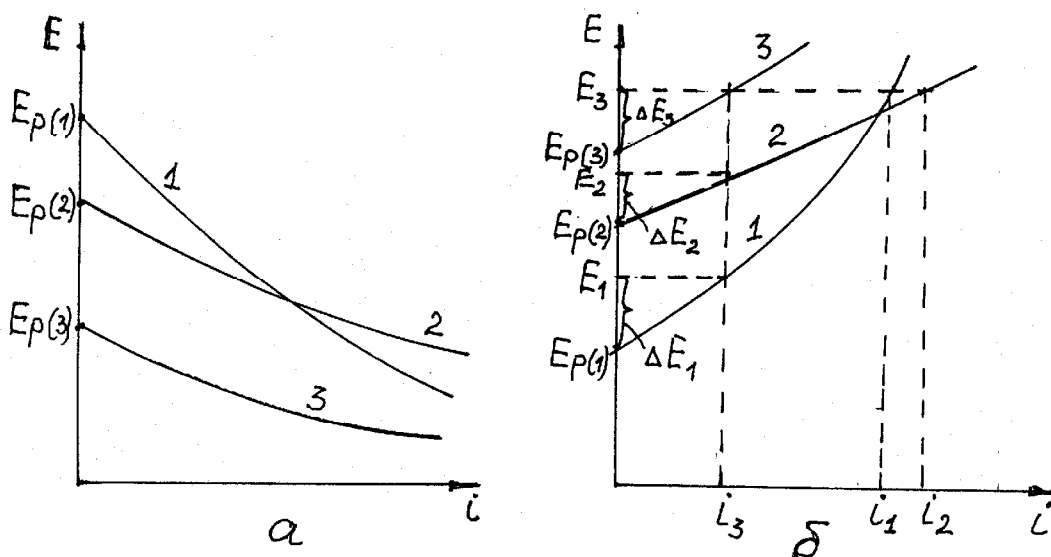


Рис.1.6. Поляризационные кривые

*a* – катодные, *б* – анодные

При потенциале  $E_3$  (рис.1.6, б) скорость анодного процесса 1 характеризуется плотностью тока  $i_1$ , процесса 2 –  $i_2$ , процесса 3 –  $i_3$ .

С наибольшей скоростью при данном потенциале протекает процесс 2. С другой стороны, при одной и той же плотности тока  $i_3$  каждому из трех процессов соответствует свое значение поляризации ( $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  и  $\Delta E_3$ ). В самопроизвольных процессах поляризация возникает самопроизвольно и приводит к уменьшению разности потенциалов катода и анода. Причиной поляризации может быть изменение концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродном слое, связанное с замедленностью подвода к поверхности электрода разряжающихся частиц или отвода образовавшихся продуктов реакции. Такую поляризацию называют **концентрационной**. Если концентрационная поляризация является нежелательной, она может быть уменьшена перемешиванием раствора.

Другой причиной поляризации может быть замедленность процесса разряда ионов на электроде или какой-либо другой стадии электродного процесса, который обычно является довольно сложным и многостадийным.

Если известна причина поляризации, ее также называют **перенапряжением** (например, перенапряжение для выделения водорода, кислорода или хлора).

При электролизе для достижения нужной плотности тока электрод необходимо поляризовать от внешнего источника тока.

Неравновесная электрохимическая система возникает и в том случае, если металл погружен не в раствор своей соли, а в раствор какого-либо другого элек-



тролита. В этом случае окислению подвергается металл, а восстанавливаются другие ионы или молекулы (например, при коррозии металлов), обратимого процесса нет. Потенциал такого электрода со временем может стать постоянным. Такой потенциал называют **стационарным**. Стационарный потенциал обычно отличается от стандартного равновесного потенциала данного металла, вычислить его нельзя, а можно только измерить экспериментально.

В таблице 1.2 приводятся стационарные электродные потенциалы некоторых металлов в растворах разных электролитов, а в таблице 1.3 – в почве.

Таблица 1.2.

Электродные потенциалы металлов в растворах разных электролитов

| Металл   | $E^0, В$ | $E$<br>в 0.1н. растворе<br>$HCl, В$ | $E$<br>в 0.1н.раство- ре<br>$NH_4Cl, В$ | $E$<br>в 3%-ном растворе<br>$NaCl, В$ |
|----------|----------|-------------------------------------|---|---------------------------------------|
| Алюминий | -1,67    | - 0.50                              | -1.38                                   | - 0.63                                |
| Цинк     | -0,76    | - 0.76                              | -1.31                                   | - 0.83                                |
| Железо   | -0,44    | - 0.31                              | - 0.10                                  | - 0.50                                |
| Медь     | +0,34    | + 0.15                              | + 0.03                                  | + 0.05                                |

Таблица 1.3

Электродные потенциалы металлов и сплавов в почве

| Материал | $E, В$ | Материал                            | $E, В$ |
|----------|--------|-------------------------------------|--------|
| Магний   | - 1.2  | Свинец                              | - 0.05 |
| Цинк     | - 0.70 | Латунь                              | + 0.05 |
| Алюминий | - 0.40 | Медь                                | + 0.24 |
| Сталь    | - 0.25 | Чугун, подвергшийся<br>графитизации | + 0.50 |
| Чугун    | - 0.08 |                                     |        |

## 1.2. Законы Фарадея. Выход по току

В 1833 г. английский ученый Майкл Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего при электрохимическом процессе электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде.

**Первый закон Фарадея.** Масса вещества, испытавшего химическое превращение на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества:

$$m = k \cdot Q, \quad (1.15)$$

где  $Q$  – количество электричества, Кл;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

**Второй закон Фарадея.** Равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств разных веществ.

Фактически второй закон Фарадея представляет собой закон эквивалентов для электрохимических процессов, то есть при  $Q_1 = Q_2$

$$n_{э(1)} = n_{э(2)}, \quad (1.16)$$

где  $n_{э}$  – количество вещества эквивалентов, моль.

1 эквивалент окислителя, восстановителя или продукта их превращения представляет собой условную часть молекулы или иона (структурную единицу), которая принимает или отдает один электрон. 1 моль эквивалентов содержит число Авогадро ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>) таких структурных единиц.

Мольная (молярная) масса эквивалентов вещества, участвующего в окислительно-восстановительном процессе,

$$M_{э} = \frac{M}{n}, \quad (1.17)$$

а мольный (молярный) объем эквивалентов газообразного вещества

$$V_{э} = \frac{V_M}{n}, \quad (1.18)$$

где  $M$  – мольная масса вещества, г/моль;  $V_M$  – мольный объем газов при данных давлении и температуре, л/моль;  $n$  – число электронов, принятых или отданных молекулой вещества.

Число Фарадея  $F = 96500$  Кл·моль<sup>-1</sup> (суммарный заряд 1 моль электронов) представляет собой количество электричества, необходимое для электрохимического превращения 1 моль эквивалентов вещества, поэтому

$$Q = n_{\ominus} \cdot F, \quad (1.19)$$

где  $Q$  – количество электричества, необходимое для превращения  $n_{\ominus}$  моль эквивалентов вещества.

Если продолжительность электрохимического процесса велика, то  $Q$  удобнее измерять не в кулонах (А·с), а в ампер-часах (А·ч). Тогда  $F = 26,8$  А·ч/моль.

Учитывая, что

$$Q = I \cdot t, \quad (1.20)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, с или ч,

$$n_{\ominus} = \frac{m}{M_{\ominus}}, \quad (1.21)$$

$$n_{\ominus} = \frac{V}{V_{\ominus}}, \quad (1.22)$$

можно получить уравнение обобщенного закона Фарадея для массы или объема вещества, испытавшего электрохимическое превращение:

$$m = \frac{M_{\ominus} \cdot I \cdot t}{F} \quad (1.23)$$

$$V = \frac{V_{\ominus} \cdot I \cdot t}{F} \quad (1.24)$$

На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок.

Однако следует учитывать, что на электроде бывает возможно протекание нескольких параллельных процессов. Предположим, что на аноде одновременно протекают процессы 1 и 2 (рис.1.6, б). В этом случае общее количество электричества, прошедшего через анод, частично расходуется на протекание процесса 1, а частично – на протекание процесса 2. Долю количества электричества, израсходованную на протекание данного процесса, называют **выходом по току**  $B_T$ . Таким образом,

$$B_T = \frac{Q_i}{Q} \cdot 100\%, \quad (1.25)$$

где  $Q_i$  – количество электричества, израсходованное на  $i$ -тый электродный процесс, Кл или А·ч;  $Q$  – общее количество прошедшего электричества.

Сумма выходов по току параллельных электродных процессов равна 100%.

Так как количество электричества прямо пропорционально массе вещества, то выход по току можно определить и по такой формуле:

$$B_T = \frac{m_\phi}{m_{теор}} \cdot 100\% , \quad (1.26)$$

где  $m_\phi$  – масса вещества, фактически полученного в результате электрохимического превращения;  $m_{теор}$  – масса вещества, рассчитанная по формуле (1.23) в предположении, что все прошедшее через электрод количество электричества израсходовано на образование этого вещества.

Аналогично

$$B_T = \frac{V_\phi}{V_{теор}} \cdot 100\% . \quad (1.27)$$

Выход по току можно ввести в уравнение объединенного закона Фарадея:

$$m = \frac{M_\phi \cdot I \cdot t \cdot B_T}{F \cdot 100\%} , \quad (1.28)$$

$$V = \frac{V_\phi \cdot I \cdot t \cdot B_T}{F \cdot 100\%} . \quad (1.29)$$

Отклонение выхода по току от 100% наблюдается не только при одновременном протекании на электроде нескольких процессов, но и в случае химического взаимодействия образовавшегося вещества с другими веществами, образовавшимися на электродах или присутствующими в электролите (вторичные процессы), а также как результат потерь продуктов реакции.

## ГЛАВА 2. Химические источники тока

**Химическими источниками тока (ХИТ)** называются устройства, в которых энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую энергию.

Электрохимические процессы в ХИТ являются самопроизвольными.

Химические источники тока подразделяются на три группы: гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

## 2.1. Гальванические элементы

К гальваническим элементам относятся ХИТ необратимого действия, в которых активные вещества можно использовать только один раз.

**2.1.1. Процессы, протекающие в гальваническом элементе. Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента.** При погружении металла в раствор его соли образуется металлический электрод, на котором протекает обратимая реакция (1.1), которую обычно записывают в упрощенном виде и как реакцию восстановления:



Возьмем обратимый цинковый электрод (цинковую пластинку, погруженную в раствор сульфата цинка) и обратимый медный электрод (медную пластинку, погруженную в раствор сульфата меди (II)). Если  $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  моль/л, потенциалы этих электродов равны стандартным:  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$  В,  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$  В. Потенциал цинкового электрода отрицателен, поверхность металла заряжена отрицательно, то есть на ней имеется избыток электронов. Соответственно поверхность медного электрода заряжена положительно, то есть имеется недостаток электронов. Если соединить цинковую и медную пластинки металлическим проводником, то возникнет путь для движения электронов, и равновесие на электродах нарушится. Ясно, что электроны будут перемещаться от того электрода, где их избыток (цинкового), к тому электроду, где их недостаток (медному). Однако если между металлическими пластинками подключить гальванометр (прибор, регистрирующий силу тока и направление перемещения электронов), то его стрелка не отклонится, то есть прибор покажет отсутствие электрического тока. Дело в том, что переход электронов совершится очень быстро, при этом потенциалы электродов выравняются, и в системе установится равновесие. А для того, чтобы получать электрический ток в течение продолжительного времени, необходимо, чтобы электроды все время имели разные потенциалы, то есть в системе должно отсутствовать равновесие. Для непрерывного выведения системы из равновесия нужно создать путь для движения не только электронов, но и ионов. Такой путь создает пористая перегородка между сосудами с электролитом или электролитический мостик (ключ).



Рис. 2.1. Схема элемента Даниеля – Якоби

**ную цепь.** По внешней цепи перемещаются электроны, создавая электрический ток, способный совершать полезную работу, а по внутренней цепи – ионы.

Таким образом, **гальванический элемент** – это система из двух электродов, имеющих разные потенциалы, с замкнутой внутренней цепью. В таком нерабочем состоянии гальванический элемент может находиться в течение продолжительного времени. Внешнюю цепь замыкают, когда возникает необходимость в использовании постоянного электрического тока.

Рассмотрим процессы, происходящие при работе медно-цинкового гальванического элемента (рис.2.1), который называют элементом Даниеля – Якоби. Этот элемент был создан в 1836 г. независимо друг от друга английским ученым Джоном Даниелем и русским физиком и электротехником Борисом Семеновичем Якоби. Якоби сформулировал и основной принцип конструирования гальванических элементов для практики: необходимо, чтобы в процессе работы элемента изменялось только количество реагирующих веществ, но вид реакции не менялся. Элемент Даниеля-Якоби был первым стабильно работающим химическим источником тока. Если замкнуть внешнюю цепь медно-цинкового гальванического

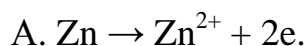
Электролитический мостик представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную гелем желатины или агар-агара, содержащим электролит. Если таким электролитическим ключом соединить растворы цинкового и медного электродов, стрелка гальванометра сразу резко отклонится в сторону медного электрода, показав наличие электрического тока.

Электролитический мостик или пористая перегородка, замыкают **внутреннюю цепь**, а металлический проводник, соединяющий металлические пластинки, – **внеш-**

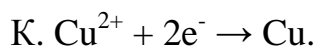
элемента через гальванометр, электроны, как уже говорилось, переходят с цинкового электрода на медный.

Уход электронов с цинкового электрода вызывает смещение равновесия реакции (2.1) в сторону обратной реакции (влево).

Непрерывное смещение равновесия приводит к тому, что реакция (2.1) необратимо протекает в обратном направлении, то есть происходит необратимое окисление цинка. Так как процесс окисления протекает на аноде, цинковый электрод является анодом:



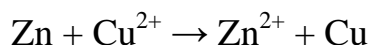
Приток электронов на медный электрод вызывает смещение равновесия реакции (2.1) в прямом направлении. Поскольку электроны поступают непрерывно, на медном электроде происходит необратимое восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , подходящих к поверхности металла из раствора. Медный электрод является катодом:



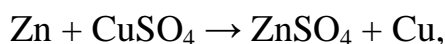
Уход ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора  $\text{CuSO}_4$  приводит к возникновению в растворе избытка анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . В то же время в растворе  $\text{ZnSO}_4$  образуется недостаток анионов, так как в раствор поступают ионы  $\text{Zn}^{2+}$  из металла. Пористая перегородка (либо электролитический мостик) позволяет анионам переходить из того раствора, где их избыток, в тот раствор, где их недостаточно, то есть от медного электрода к цинковому. Направленное перемещение ионов создает электрический ток во внутренней цепи.

Таким образом, возникновение электрического тока в гальваническом элементе сопровождается глубокими химическими превращениями на электродах.

Складывая уравнения анодного и катодного процессов, получим суммарное уравнение токообразующей реакции

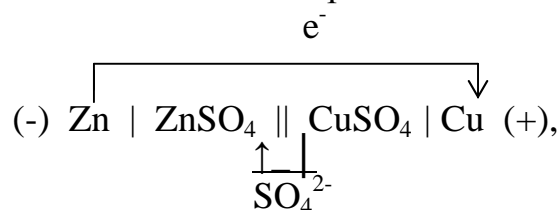


или в молекулярной форме



энергия которой превращается в энергию электрического тока.

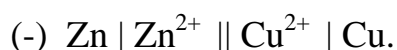
Гальванический элемент можно изобразить с помощью электрохимической схемы



где одна черта означает контакт металла с раствором, а две черты – контакт между двумя растворами. Анод записывается слева, катод – справа. Иногда показывают и заряды электродов. Анод заряжен отрицательно, а катод положительно (рис.2.1).

Стрелками показано направление перемещения заряженных частиц.

Электрохимическую схему можно изобразить с указанием только потенциалопределяющих ионов:



Во внешнюю цепь гальванического элемента может быть включен любой потребитель, работающий на постоянном токе (лампочка, калькулятор, будильник и т.п.). Если внешнюю цепь замкнуть без потребителя (короткое замыкание), то энергия электрического тока будет превращаться в тепловую энергию и бесполезно рассеиваться. Соответственно бесполезно будут расходоваться и активные вещества гальванического элемента, то есть будет происходить процесс коррозии.

Разность равновесных потенциалов катода и анода называют **электродвижущей силой (ЭДС)** гальванического элемента:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}. \quad (2.2)$$

Если равновесные потенциалы равны стандартным, то гальванический элемент имеет стандартную ЭДС:

$$E^0_{\text{Э}} = E^0_{\text{К}} - E^0_{\text{А}}. \quad (2.3)$$

В рассмотренном гальваническом элементе использованы стандартные электроды. Для него

$$E^0_{\text{Э}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ (В)}.$$

Если активность ионов металла в растворе отличается от стандартной (1моль/л), то равновесный электродный потенциал вычисляется по уравнению Нернста (1.3).

При протекании электрического тока происходит поляризация электродов (см. раздел 1.1.4), вызванная главным образом затруднениями при отводе от анода образовавшихся ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и при подводе к катоду разряжающихся ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

При этом потенциал катода уменьшается, а потенциал анода возрастает. Поэтому разность потенциалов электродов работающего гальванического элемента (**напряжение гальванического элемента**) всегда меньше, чем ЭДС. На величину напряжения влияет также внутреннее омическое сопротивление гальванического элемента. Чем оно больше, тем меньшее напряжение может дать элемент. Поэто-



му гальванический элемент, используемый на практике, должен иметь как можно меньшее внутреннее сопротивление по сравнению с внешним (нагрузочным) сопротивлением. Это важно еще и потому, что протекание электрического тока всегда связано с выделением теплоты. Чем меньше внутреннее сопротивление, тем меньше гальванический элемент разогревается.

Напряжение гальванического элемента

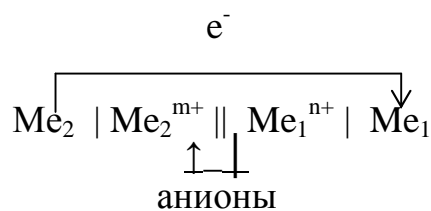
$$U = E_{K(T)} - E_{A(T)} - IR, \quad (2.4)$$

где  $E_{K(T)}$  и  $E_{A(T)}$  – потенциалы электродов при протекании электрического тока (неравновесные потенциалы);  $I$  – сила тока;  $R$  – омическое сопротивление.

Когда напряжение становится равным нулю, гальванический элемент разряжается, и дальнейшее его использование становится невозможным. Обычно гальванический элемент считают разрядившимся, когда создаваемое им напряжение становится недостаточным для нормальной работы потребителя.

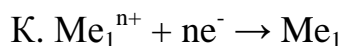
Рассматривать процессы, протекающие в гальваническом элементе, рекомендуется в следующем порядке.

1. Определить равновесные потенциалы электродов. Если активность ионов металла в электролите не равна 1 моль/л, вычислить величину потенциала по уравнению (1.3). Для приближенных расчетов при малых концентрациях растворов электролитов можно считать активности ионов металлов равными концентрациям. При этом следует иметь в виду, что концентрация ионов металла в растворе не всегда равна концентрации соли. Так, если в растворе  $ZnSO_4$   $c_{Zn^{2+}} = c_{ZnSO_4}$ , то в растворе  $Cr_2(SO_4)_3$   $c_{Cr^{3+}} = 2c_{Cr_2(SO_4)_3}$ .
2. Определить, какой электрод является катодом, а какой – анодом, исходя из того, что  $E_K > E_A$ . Пусть  $Me_1/Me^{n+}$  – катод, а  $Me_2/Me^{m+}$  – анод.
3. Рассчитать ЭДС гальванического элемента:  $E_{Э} = E_{Me_1^{n+}/Me_1} - E_{Me_2^{m+}/Me_2}$ .
4. Составить электрохимическую схему гальванического элемента и показать направление перемещения электронов во внешней и анионов во внутренней цепи:



Если известны анионы, указывают полные формулы солей.

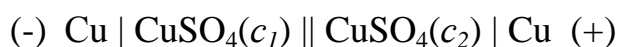
5. Записать уравнения электродных процессов:



6. С учетом коэффициентов ( $m$  и  $n$ ) сложить уравнения электродных процессов и получить уравнение токообразующей реакции в ионной, а затем молекулярной форме.
7. Ответить на дополнительные вопросы, если они есть.

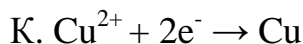
**2.1.2. Концентрационный гальванический элемент.** Необходимым условием работы гальванического элемента является разность потенциалов между электродами.

Разность потенциалов можно создать и для двух электродов, изготовленных из одного и того же металла, если погрузить пластинки металла в растворы с разной концентрацией его ионов. Из уравнения Нернста (1.3) следует, что потенциал электрода тем больше, чем больше концентрация ионов металла в растворе. Поэтому металл, погруженный в раствор с большей концентрацией, будет катодом гальванического элемента, а погруженный в раствор с меньшей концентрацией – анодом. Такой гальванический элемент называют **концентрационным**. Например,



$$c_1 < c_2$$

Электродные процессы, протекающие в этом гальваническом элементе:



ЭДС концентрационного гальванического элемента (приближенно считая активности металлов равными их концентрациям)

$$\begin{aligned} E_{\mathcal{E}} &= E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg c_2 - \left( E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg c_1 \right) = \\ &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg c_2 - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \lg c_1 = 0,0295 \lg \frac{c_2}{c_1} \end{aligned}$$

или в общем случае

$$E_{\mathcal{E}(\text{КТЭ})} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2}{c_1}, \quad (2.5)$$

где  $c_1 < c_2$ .

При работе концентрационного гальванического элемента  $c_1$  возрастает, а  $c_2$  уменьшается. Когда они становятся равны, гальванический элемент разряжается.

**2.1.3. Измерение электродвижущей силы гальванического элемента и электродных потенциалов.** Электродвижущая сила гальванического элемента представляет собой разность равновесных потенциалов, и значит, измерять ее необходимо в равновесной системе. Гальванический элемент находится в условиях равновесия, если через него не проходит электрический ток.

Такие условия удастся создать при использовании для измерения ЭДС компенсационного метода. Схема, позволяющая реализовать этот метод, показана на рис. 2.2.

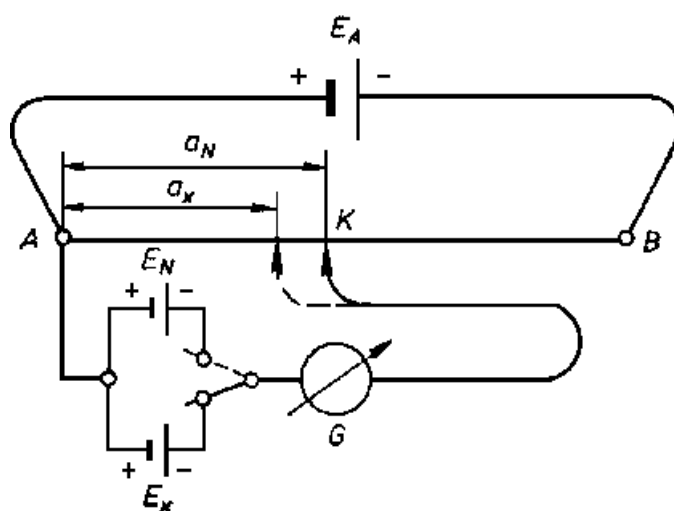


Рис. 2.2 Схема компенсационного метода измерения электродвижущей силы гальванического элемента

К аккумулятору, имеющему электродвижущую силу  $E_A$ , поочередно с помощью переключателя подключают исследуемый гальванический элемент с электродвижущей силой  $E_X$  и стандартный (нормальный) элемент с электродвижущей силой  $E_N$  таким образом, чтобы направление тока в аккумуляторе и элементе было противоположным. Передвигая скользящий контакт  $K$  по реохорду  $AB$ , находят такое положение, при котором гальванометр  $G$  показывает отсутствие тока. В этом положении напряжение, создаваемое аккумулятором на участке реохорда  $a_X$  или  $a_N$ , равно соответственно  $E_X$  или  $E_N$  и компенсирует ЭДС подключенного элемента (ток через исследуемый гальванический элемент не протекает, и он находится в равновесном состоянии).

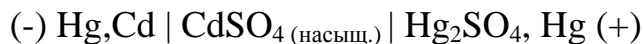
В состоянии компенсации

$$E_X = E_A \cdot \frac{a_x}{AB}; \quad E_N = E_A \cdot \frac{a_N}{AB}.$$

Отсюда

$$\frac{E_x}{E_N} = \frac{a_x}{a_N}. \quad (2.6)$$

В качестве стандартного используется гальванический элемент с постоянной известной ЭДС, мало зависящей от температуры. Чаще всего для этой цели применяется элемент Вестона (рис.2.3), электрохимическая схема которого



Электродвижущая сила элемента Вестона при температуре  $20^\circ\text{C}$   $E_N = 1.0183 \text{ В}$ .

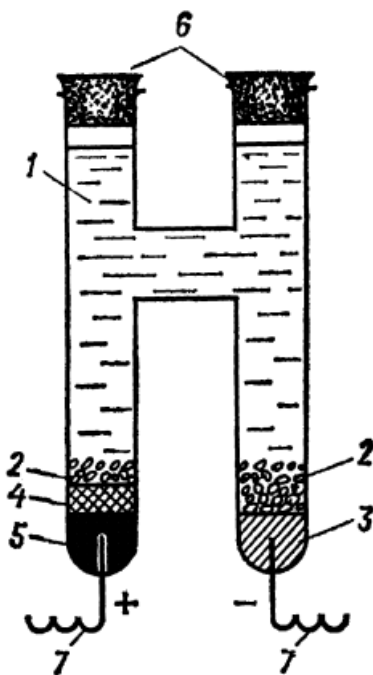


Рис.2.3 Нормальный элемент Вестона:

- 1 – насыщенный раствор  $\text{CdSO}_4$ ;
- 2 – кристаллы  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$ ;
- 3. амальгама кадмия;
- 4 – кристаллы  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ;
- 5 – ртуть; 6 – пробки;
- 7 – платиновые проволочки, впаянные в сосуд.

Таким образом, зная ЭДС стандартного элемента и определив величину отрезков  $a_x$  и  $a_N$  на реохорде, можно вычислить ЭДС исследуемого гальванического элемента.

Компенсационный метод измерения ЭДС широко используется для определения электродных потенциалов как металлических, так и неметаллических окислительно-восстановительных систем.

Если составить гальванический элемент из электрода, потенциал которого надо измерить, и стандартного водородного электрода, то ЭДС этого элемента по абсолютной величине будет равна значению потенциала исследуемого электрода, так как  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ . Направление отклонения стрелки гальванометра (в сторону катода) покажет, катодом или анодом является исследуемый электрод.

Например, для гальванического элемента



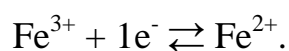
$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^0 = 0.76 \text{ В}.$$

Так как цинк в этом элементе являет-

ся анодом, то  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ В}$ .

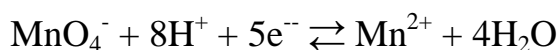
Если в гальваническом элементе исследуемый электрод является катодом по отношению к стандартному водородному электроду, то его потенциал положителен.

Для измерения потенциала неметаллической окислительно-восстановительной системы исследуемый электрод создают, погружая инертный металл (платину) в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму этой системы (с концентрациями 1 моль/л, если требуется измерить стандартный потенциал). Например, измерение потенциала платины, погруженной в раствор, содержащий  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$ , позволяет определить потенциал процесса



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ В}.$$

При измерении электродного потенциала процесса



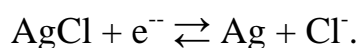
раствор должен содержать не только ионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , но и ионы  $\text{H}^+$ .

Современные приборы, в которых используется компенсационный метод измерения ЭДС (потенциометры, потенциостаты, рН-метры), сконструированы таким образом, что с цифровой или стрелочной шкалы прибора считывается уже готовое значение ЭДС. При этом в качестве электрода сравнения используется не стандартный водородный электрод, а значительно более удобный в обращении хлорсеребряный электрод, состоящий из стеклянного корпуса, в котором серебряная проволока, покрытая слоем труднорастворимого хлорида серебра, погружена в раствор хлорида калия.

Хлорсеребряный электрод можно представить схемой



Ему отвечает процесс



Потенциал этого электрода определяется концентрацией ионов  $\text{Cl}^-$ . При температуре  $25^\circ\text{C}$  и  $c_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ моль/л}$ ,  $E_{\text{xc}} = +0,289 \text{ В}$ , при  $c_{\text{KCl}} = 1 \text{ моль/л}$   $E_{\text{xc}} = +0,236 \text{ В}$ , в насыщенном растворе  $\text{KCl}$   $E_{\text{xc}} = +0,197 \text{ В}$ .

При использовании хлорсеребряного электрода для измерения электродных потенциалов потенциал исследуемого электрода, являющегося катодом,

$$E = E_0 + E_{\text{xc}}. \quad (2.7)$$

Если исследуемый электрод является анодом,

$$E = E_{XC} - E_{\text{Э}}. \quad (2.8)$$

**2.1.4. Гальванические элементы, применяемые на практике.** В гальваническом элементе в принципе можно использовать любую окислительно-восстановительную реакцию, если процессы окисления и восстановления протекают на отдельных электродах. Однако к гальваническим элементам используемым на практике, предъявляются определенные требования, а именно:

- как можно большая величина ЭДС;
- как можно меньшее внутреннее сопротивление;
- небольшая поляризация электродов в процессе работы;
- по возможности легкие активные вещества и высокая степень их использования;
- минимальный саморазряд при хранении;
- сравнительно простая и недорогая технология изготовления.

Гальванический элемент может быть использован как самостоятельный источник тока или как составная часть батареи. **Батарея** – это два или более элемента, соединенные электрически (последовательно или параллельно), имеющие общий корпус, выводы и маркировку.

Конструктивное оформление гальванического элемента может быть разным.

Например, в элементе **цилиндрического** (стаканчикового) типа (рис.2.4) графитовый стержень, помещенный в плотный пакет из диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  (катод), заключен в цинковый стаканчик (анод), в котором находится электролит – раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , загущенный крахмалом до студнеобразного состояния. Элемент работает в любом положении и невосприимчив к небольшим сотрясениям.

Марганцево-цинковый элемент **галетного типа** (рис. 2.5) значительно компактнее, чем цилиндрический (благодаря отсутствию угольного стержня) и позволяет монтировать компактные батареи.

Марганцево-цинковый элемент **пуговичного типа** (рис. 2.6) еще компактнее и полностью герметизирован.

Марганцево-цинковые элементы выпускают в виде **сухих** батареек. Существуют также элементы наливного типа ( $\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{HgO}$  ;  $\text{Pb} \mid \text{HClO}_4 \mid \text{PbO}_2$  и др.), в которые для использования надо заливать воду или электролит.

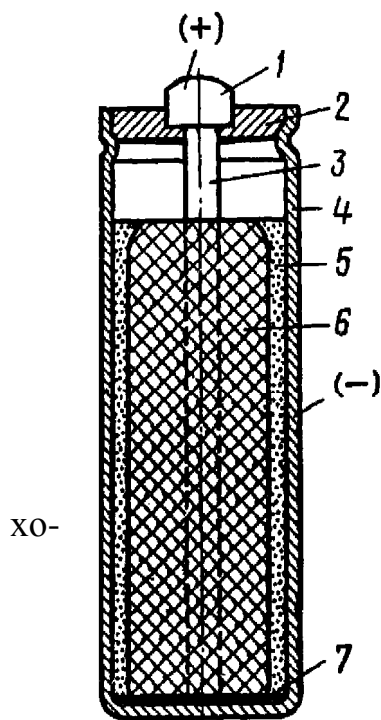


Рис. 2.4. Марганцево-цинковый стаканчиковый элемент

- 1 – колпачок (контакт); 2 – изоляционная масса;
- 3 – угольный стержень; 4 – цинковый стаканчик;
- 5 – паста  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 6 – пакет  $\text{MnO}_2$ ; 7 – изоляция

Такие элементы или их батареи используют в качестве резервных ХИТ, активируемых лишь непосредственно перед подключением к ним нагрузки.

хо-

В последние годы в гальванических элементах дят применение органические и неорганические **неводные** электролиты. Это позволяет использовать в качестве анодов активные металлы (щелочные и щелочноземельные, магний, алюминий) и в качестве катодов сильные окислители ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$  и др.). В результате

значительно повышается ЭДС элемента.

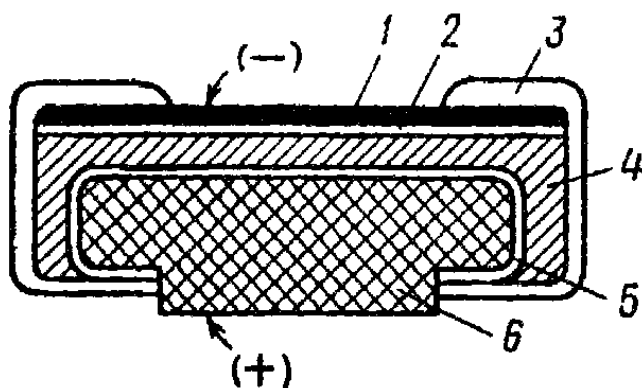
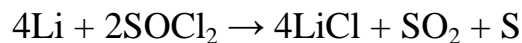


Рис. 2.5. Марганцево-цинковый элемент галетного типа

- 1 – биполярный проводящий слой;
- 2 – цинковый электрод; 3- корпус;
- 4 – паста-электролит; 5 – бумажная прокладка; 6 –  $\text{MnO}_2$ .

Очень перспективными являются гальванические элементы с **литиевыми** анодами, имеющие большую удельную энергию ( $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ ) и способные работать в широком интервале температур. Особенно хороши элементы с литиевым анодом, в которых в качестве электролита используют растворители, являющиеся одновременно и окислителями. Например, ЭДС реакции



составляет 3.74 В.

Использование в элементах с литиевым анодом твердых электролитов, напри-

мер,  $\text{LiI}$ , позволяет уменьшить саморазряд элемента при хранении. В качестве окислителя в таком элементе можно использовать  $\text{AgI}$  или  $\text{CuI}$ , например,



Такие элементы находят широкое применение в кардиохирургии для имплантируемых электрокардиостимуляторов – приборов для электростимуляции сердца.

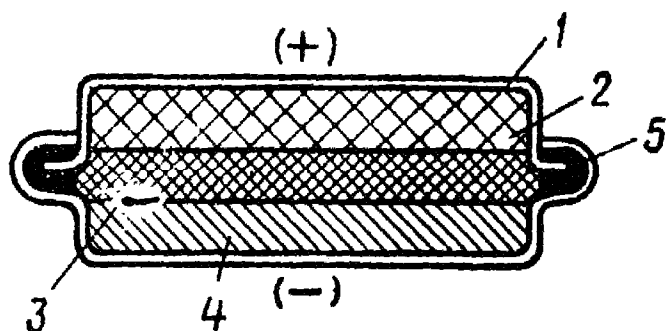


Рис. 2.6. Марганцево-цинковый элемент пуговичного типа

1 – оболочка из металла; 2 –  $MnO_2$ ; 3 – щелочной электролит; 4 – цинковый электрод; 5 – изолятор.

Следует отметить, что гальванические элементы находят очень широкое применение во всех случаях, когда требуются автономные источники тока с не слишком большим напряжением, в том числе и в быту – вспомним радиоприемники, плееры, часы, калькуляторы, слуховые аппараты, видеокамеры, детские игрушки. И этот перечень может быть дополнен.

## 2.2. Аккумуляторы

**Аккумуляторами** называются ХИТ обратимого действия, работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем заряда, то есть путем пропускания постоянного электрического тока от внешнего источника в направлении, противоположном тому, в котором протекал ток при разряде.

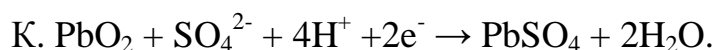
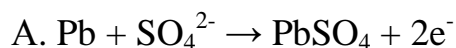
К аккумуляторам предъявляются те же требования, что и к гальваническим элементам с добавлением требования как можно большего числа циклов разряда-заряда.

Наибольшее распространение получил **свинцовый аккумулятор**, созданный в 1860 г. французом Планте с использованием идеи русского ученого Якоби.

Электрохимическая схема свинцового аккумулятора



При разряде аккумулятора он работает как гальванический элемент. При этом происходят следующие электродные процессы:



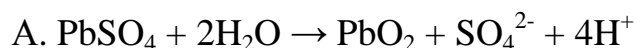
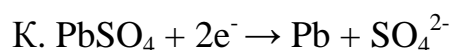


Суммарное уравнение



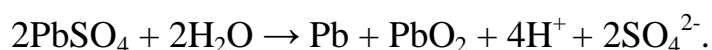
При зарядке аккумулятора происходит процесс электролиза (см. ч. II, главу 3), при этом отрицательный полюс аккумулятора подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а положительный полюс – к положительному полюсу внешнего источника тока.

Электродные процессы:

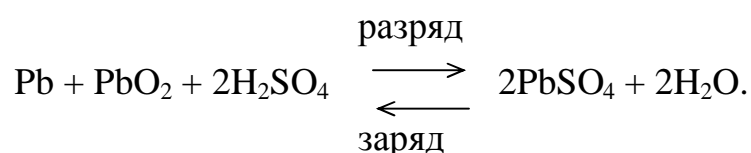


В результате электролиза электроды аккумулятора приходят в первоначальное состояние.

Суммарное уравнение



Оба процесса можно отобразить общим уравнением реакции:



ЭДС свинцового аккумулятора  $E_{\text{Э}} = 2,04$  В. Начальное рабочее напряжение обычно составляет 2 В и затем уменьшается. Чтобы не испортить пластины аккумулятора, его разряжают до напряжения 1,8 В, а затем подвергают зарядке.

При разрядке аккумулятора концентрация серной кислоты в электролите уменьшается, а при зарядке – повышается. Поэтому о степени заряда аккумулятора можно судить по плотности электролита, измеряя ее ареометром.

В качестве электролита в свинцовом аккумуляторе используют 25-30%-ную серную кислоту. В заряженном аккумуляторе плотность электролита составляет 1270 – 1280 кг/м<sup>3</sup>.

К *достоинствам* свинцового аккумулятора следует отнести довольно большую ЭДС, дешевизну, легкость в изготовлении. Его *недостатки*: тяжесть, высокий удельный расход активных веществ, недопустимость коротких замыканий, хранения в разряженном состоянии, резких сотрясений.

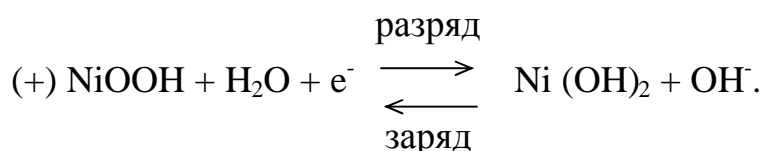
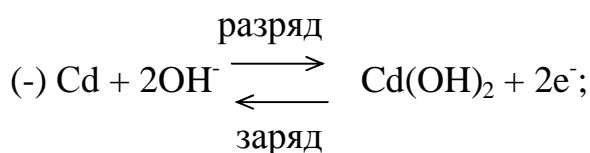
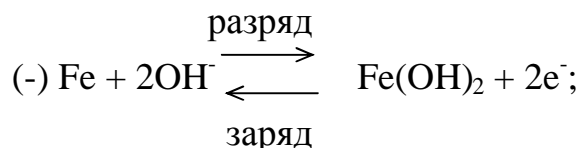
Исследования, связанные с разработкой новых аккумуляторов, велись главным образом в направлении снижения удельного расхода активных веществ и электролита. В 1900 г. Юнгнером (Швеция) был предложен никель-кадмиевый аккумулятор, а в 1901 г. Эдисоном (США) – никель-железный. Оба эти аккумуля-

тора относятся к щелочным, в качестве электролитов в них используют 21 - 28% - ный раствор KOH или 16-18% - ный раствор NaOH, к которым для увеличения срока службы аккумулятора добавляют 5 – 15 г/л LiOH.

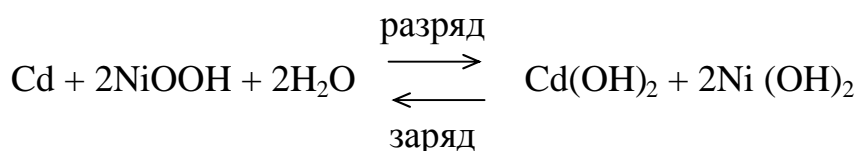
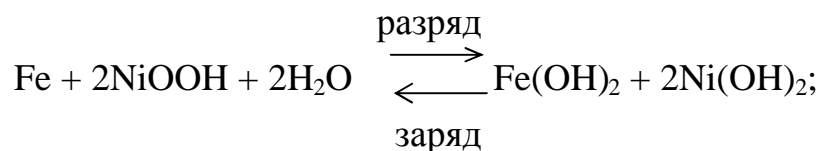
Электрохимические схемы никель-железного и никель-кадмиевого аккумуляторов:

- Fe | KOH | NiOOH (Ni) +
- Cd | KOH | NiOOH (Ni) +

Электродные реакции:



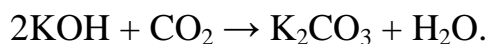
Суммарные уравнения токообразующих процессов:



Электродвижущая сила щелочных аккумуляторов составляет 1,35 – 1,4 В.

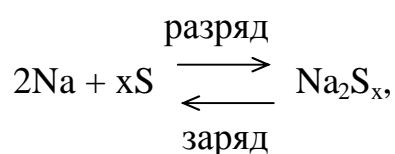
Щелочные аккумуляторы имеют большой ресурс (до 1500 циклов заряд-разряд, тогда как ресурс свинцового аккумулятора составляет не более 300 циклов), большой срок службы (8-10 лет), они прочнее свинцовых, хорошо выдерживают перегрузки, короткие замыкания и сотрясения, могут храниться в разряженном состоянии. Однако их электродвижущая сила меньше, чем у свинцовых аккумуляторов. Никель-железные аккумуляторы хуже свинцовых работают при низких температурах и имеют большой саморазряд при хранении. Никель-кадмиевые аккумуляторы лишены этих недостатков, но их применение ограничено из-за дефицитности и дороговизны кадмия.

Следует отметить также, что при контакте с воздухом щелочной электролит реагирует с содержащимся в нем углекислым газом:



Для улучшения энергетических характеристик аккумуляторов в последнее время в качестве анодов используют активные металлы, например, литий и натрий. Серно-литиевые и серно-натриевые аккумуляторы обладают высокими удельными характеристиками, у них большой срок службы и они сравнительно недороги.

Суммарное уравнение токообразующего процесса в серно-натриевом аккумуляторе



его электродвижущая сила составляет 2,2 В.

Вместо жидких электролитов и твердых электродов в серно-натриевых аккумуляторах применены твердые электролиты (оксид алюминия) и жидкие электроды (натрий и сера). Анодом служит расплавленный натрий, а катодом – расплавленная сера. Но для работы такого аккумулятора необходим разогрев до 300<sup>0</sup>С – это его единственный, но серьезный недостаток. По своим характеристикам серно-натриевый аккумулятор вполне мог бы быть использован в электромобилях для замены двигателя внутреннего сгорания, что существенно улучшило бы экологическую ситуацию в городах. Батарея серно-натриевых аккумуляторов весом 400 кг могла бы обеспечить пробег электромобиля без подзарядки до 250 км. Правда, если электромобиль долгое время стоит без движения, завести его сразу невозможно, необходим предварительный разогрев аккумулятора.

Электрохимические аккумуляторы находят широкое применение: они служат для питания аппаратуры в самолетах, для освещения, сигнализации связи и электроблокировки в метро и подводных лодках, как резервные источники тока на железных дорогах. Они являются основным тяговым средством в шахтах и все шире применяются в аэропортах. В мире проводится множество исследований с целью создания новых, более совершенных аккумуляторов.

### 2.3. Топливные элементы

Традиционно переход химической энергии топлива в электрическую осуществляется в несколько стадий. При сжигании топлива химическая энергия переходит в тепловую. В тепловых машинах тепловая энергия превращается в механическую, и только потом механическая энергия преобразуется в электрическую. Естественно, на каждой стадии происходят потери энергии. Особенно велики потери на стадии перехода тепловой энергии в механическую. Даже по самому термодинамически выгодному циклу Карно коэффициент полезного действия (к.п.д.) этого перехода не превышает 50%. На практике же к.п.д. газовых и паровых турбин составляет не более 45%, дизельных установок – 30%, бензиновых двигателей – 20%.

Создание топливных элементов позволило осуществить прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую, минуя стадии превращения в тепловую и механическую энергию. Теоретический к.п.д. электрохимического генератора (топливного элемента) может даже превышать 100%, так как в электрическую энергию превращается не только химическая энергия реакции, но и теплота, поступающая из окружающей среды. На практике к.п.д. топливного элемента составляет 50-80% из-за неполного использования активных веществ, поляризации электродов, внутреннего сопротивления элемента и других причин.

Электрохимическая схема топливного элемента похожа на схему гальванического элемента:



В качестве восстановителей используют дешевое и доступное топливо: природный газ, водород, монооксид углерода CO, генераторный газ, гидразин  $N_2H_4$ , спирты, альдегиды, нефтепродукты и т.д. Окислителем обычно служит воздух или чистый кислород.

Обычные гальванические элементы после разряда приходят в негодность, аккумуляторы требуют зарядки, а топливные элементы могут работать в течение неограниченно долгого времени, пока осуществляется подвод топлива и окислителя.

Наиболее разработаны конструкция и технология изготовления для водородно-кислородного топливного элемента, в котором топливом служит водород, а окислителем кислород.

Особая привлекательность водородно-кислородного элемента состоит в том, что в результате суммарной токообразующей реакции

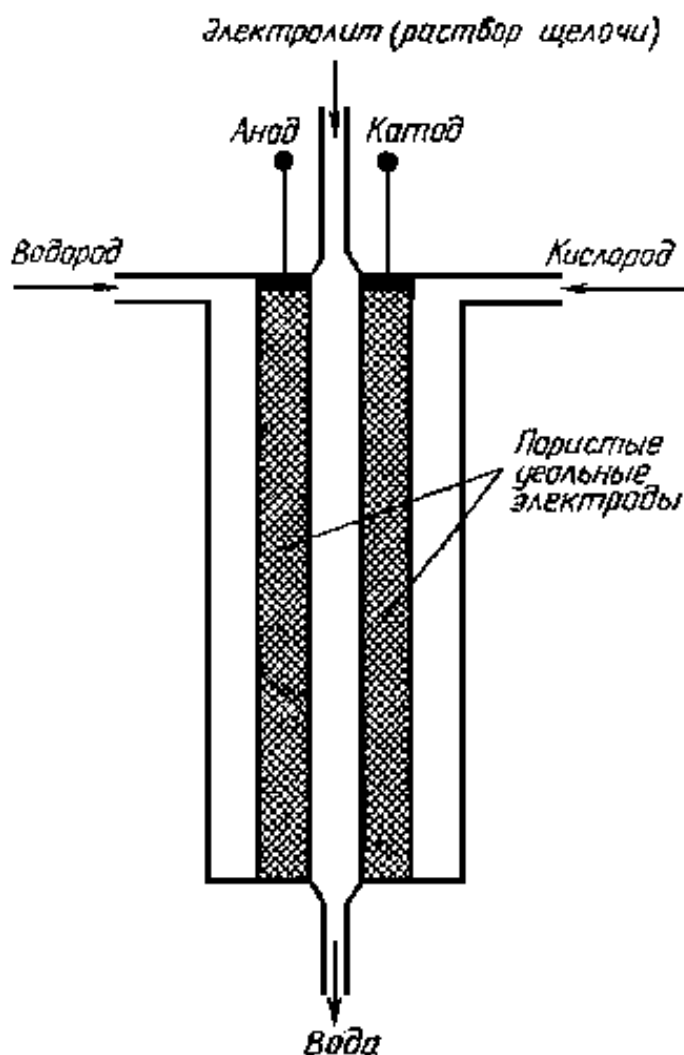
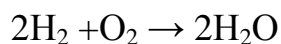


Рис. 2.7. Схема водородно-кислородного топливного элемента

образуется вода, то есть такой источник тока не загрязняет окружающую среду. Поскольку топливные элементы все еще очень дороги, их применяют только в особых случаях, например, в космических аппаратах. В частности, водородно-кислородный элемент служил главным источником электроэнергии на космических кораблях США типа «Аполлон». Водород и кислород при полетах хранились в сжиженном виде и подогревались перед подачей в элемент. Образовавшаяся при работе элемента вода использовалась в качестве питьевой на борту корабля.

Электроды водородно-кислородного элемента (рис.2.7) могут быть изготовлены из платины, угля или порошка фторопласта, спрессованных с катализатором.

Особо большое значение каталитическая активность электродного материала имеет для низкотемпературных топливных элементов, работающих при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$ . При температурах выше  $200 - 300^{\circ}\text{C}$  катализатор играет второстепенную роль, так как при повышенных температурах скорость электродных процессов оказывается достаточно высокой. Для водородного электрода катализаторами являются металлы, хорошо адсорбирующие водород – Pt, Pd, Ni. Катализаторами для кислородного электрода являются Pt и Ag.

Электролитом в водородно-кислородном топливном элементе является раствор гидроксида калия.

При работе элемента протекают следующие процессы:



Электродвижущая сила водородно-кислородного элемента составляет 1,25 В, однако поляризация электродов ( в особенности кислородного) не позволяет получить напряжение выше 0,8 В. Кроме того, использование топливных элементов предполагает создание сложных энергоустановок, включающих не только батареи топливных элементов, но и емкости для реагентов, регуляторы давления газов, конденсаторы образующейся воды, насосы, теплообменники.

Дальнейшие исследования, связанные с топливными элементами, направлены на уменьшение стоимости элементов, усовершенствование конструкции, поиск катализаторов, которые позволили бы эффективно использовать в топливных элементах обычное топливо – уголь, нефть, газ. Так что со временем топливные элементы займут важное место среди других источников электрической энергии.

### **Рекомендуемая литература**

1. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 559с.
2. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской, Г.Д. Вовченко, Л.С. Гузея. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 724с.
3. Фролов В.В. Химия (для машиностроительных специальностей вузов). – М.: Высшая школа, 1979. – 559с.

## Оглавление

|  | стр. |
|--|------|
| Предисловие .....  | 3    |
| Глава 1. Электрохимические процессы. Основные понятия и термины .....  | 4    |
| 1.1. Электроды. Электродные потенциалы .....   | 5    |
| 1.1.1. Электродный потенциал металла в водном растворе его соли ..   | 5    |
| 1.1.2. Электродные потенциалы неметаллических систем .....   | 10   |
| 1.1.3. Электродные потенциалы в неводных средах .....  | 13   |
| 1.1.4. Неравновесные электродные потенциалы. Поляризация<br>электродов .....   | 14   |
| 1.2. Законы Фарадея. Выход по току .....   | 18   |
| Глава 2. Химические источники тока .....   | 20   |
| 2.1. Гальванические элементы .....   | 21   |
| 2.1.1. Процессы, протекающие в гальваническом элементе.<br>Электродвижущая сила и напряжение гальванического<br>элемента ..... | 21   |
| 2.1.2. Концентрационный гальванический элемент .....   | 26   |
| 2.1.3. Измерение электродвижущей силы гальванического элемента<br>и электродных потенциалов .....                              | 27   |
| 2.1.4. Гальванические элементы, применяемые на практике .....  | 30   |
| 2.2. Аккумуляторы .....  | 32   |
| 2.3. Топливные элементы .....  | 36   |
| Рекомендуемая литература .....   | 38   |

Учебное издание

Никифорова Нина Анатольевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ХИМИЧЕСКАЯ  
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ  
Часть I**

Учебное пособие

Темплан 2002, поз. 109

Подписано к печати 29.10.02. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. Печать  
плоская. Уч.-изд. л. 2,35. Усл. печ. л. 2,32. Тираж 100. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины  
49600, Днепропетровск-5, пр. Гагарина,4

---

Редакционно-издательский отдел НМетАУ