

Министерство образования Российской Федерации

Южно-Уральский государственный университет

Кафедра общей химии

541(07)

С512

Смолко В.А., Баранов О.Г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Задания для контроля самостоятельной работы студентов

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
2002

УДК 541.13(076.5)

Смолко В.А., Баранов О.Г. Электрохимические процессы: Задания для контроля самостоятельной работы студентов – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2002. – 44 с.

Пособие предназначено для студентов инженерно-технических (нехимических) специальностей вузов и рекомендуется для самостоятельного изучения курса общей химии.

Ил. 1, табл. 6, список лит. – 6 назв.

Одобрено учебно-методической комиссией физико-металлургического факультета.

Рецензенты: Данилина Е.И., Девяткина Т.С.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1.1. Общие понятия

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления (СО) атомов или ионов, входящих в состав реагирующих веществ.

Под степенью окисления принимается условный заряд атома в молекуле или ионе, который определяется из допущения, что общая электронная пара в химическом соединении полностью смещена в сторону более электроотрицательного атома. Молекула же в целом электронейтральна. Иными словами: степень окисления – это тот условный заряд, который приобрёл бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

Окисление-восстановление – это единый взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление – к её понижению у окислителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может её повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может её понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, СО азота в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); СО серы в соединениях H_2S , H_2SO_3 и H_2SO_4 соответственно равна: -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая). Отсюда NH_3 и H_2S – только восстановители; HNO_3 и H_2SO_4 – только окислители; HNO_2 и H_2SO_3 – окислители или восстановители в зависимости от природы реагирующих с ними веществ.

Для определения СО какого-либо атома в молекуле или ионе можно воспользоваться табл. 1, где даны степени окисления атомов элементов, наиболее часто встречающихся в соединениях.

Таблица 1

Степень окисления (СО) атомов некоторых элементов

Атомы элементов в химических соединениях	Простое вещество	Водород		Фтор	Щелочные металлы	Щелочно-земельные металлы	Кислород		
		с более электроотрицательными элементами	с металлами (гидриды)				с более электроположительными элементами	со фтором	в пероксидах (H_2O_2 , BaO_2 и др.)
СО	0	+1	-1	-1	+1	+2	-2	+1, +2	-1

1.2. Задания для самостоятельного решения

Варианты окислительно-восстановительных процессов приведены в табл. 2.

Для решения данного контрольного задания необходимо изучить теоретические вопросы по теме [1, 2] и иметь представления о следующих понятиях: степень окисления (СО) элементов, понятие об окислителе и восстановителе, процессах окисления-восстановления, методах составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

При выполнении задания следует учитывать приведённые ниже общие рекомендации.

1.2.1. По заданной схеме, в соответствии с номером варианта (табл. 2) составить молекулярное уравнение окислительно-восстановительного процесса, подобрав в нём стехиометрические коэффициенты методом электронно-ионного баланса, используя схему участия частиц среды в процессах окисления и восстановления (табл. 3).

1.2.2. Указать вещества – окислитель и восстановитель, а также полуреакции окисления и восстановления, составляющие данный процесс в целом.

1.2.3. Все этапы решения (подбора коэффициентов) выписать без сокращений, обосновать их применением соответствующих принципов (см. примеры 1–3).

1.2.4. Полученные ионно-молекулярное и молекулярное уравнения выписать после всех приведённых расчётов и действий в конце, как ответ по заданию.

Таблица 2

Схемы окислительно-восстановительных реакций

№ варианта	Молекулярная схема процесса
1	$\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
5	$\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{CuCl}_2 + \text{KJ} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{J}_2 + \text{KCl}$
9	$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

12	$\text{FeSO}_4 + \text{J}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaJ}$
13	$\text{ClO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окончание таблицы 2

№ варианта	Молекулярная схема процесса
14	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{CrCl}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{Sc} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
22	$\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
25	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
27	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
28	$\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
29	$\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Порядок составления уравнений, расчёта и подбора коэффициентов в уравнениях ОВР приведены в примерах 1, 2, 3.

Пример 1 Составьте молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



Подберите коэффициенты в уравнении реакции электронно-ионным методом.

Решение Для подбора коэффициентов в реакциях, протекающих в растворах электролитов, удобно использовать метод электронно-ионного баланса.

1. Определяем изменение степени окисления (СО) элементов – участников данной реакции.

В данной реакции Mg меняет СО от 0 до +2, т.е. он окисляется (отдаёт 2 электрона) и является восстановителем.

Сера изменяет СО от +6 до –2, т.е. она восстанавливается (принимает 8 электронов) и является окислителем.

Записываем ионно-молекулярное уравнение реакции, учитывая, что слабые электролиты, малорастворимые вещества и газы записываются в ионных уравнениях в виде молекул, а сильные электролиты в виде ионов:



2. Составляем уравнение для процесса окисления восстановителя:



Уравниваем число атомов магния. В данном примере в левой и правой частях уравнения их по одному.

3. Количество атомов уравнено, поэтому подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения

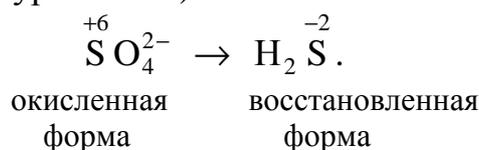


В правой части два избыточных положительных заряда, поэтому отнимаем 2 электрона в левой части и получаем $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}.$

4. Проверяем количество отданных электронов по изменению СО магния: $0 \rightarrow +2.$

Проводим операции 2–4 для процесса восстановления окислителя.

5. Записываем уравнение для процесса восстановления окислителя (на основании ионно-молекулярного уравнения):



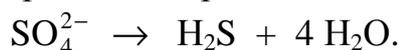
Атомов серы в правой и левой частях по одному. Уравниваем количество атомов кислорода и водорода, пользуясь данными табл. 3 об участии частиц среды в окислительно-восстановительных процессах.

Таблица 3

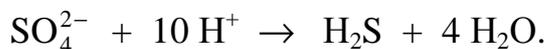
Схема участия частиц среды в процессах окисления и восстановления

Цель использования частиц среды	Среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
	Частицы среды в растворе		
	$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$
связать «избыток» кислорода в левой части уравнения	$[\text{O}^{-2}] + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	$[\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{OH}^-$	
восполнить «недостаток» кислорода в левой части уравнения	$\text{H}_2\text{O} = [\text{O}^{-2}] + 2 \text{H}^+$		$2 \text{OH}^- = [\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O}$

В левой части – 4 атома кислорода, а в правой – 0. Избыточные 4 атома кислорода в левой части уравнения реакции образовали 4 молекулы H_2O

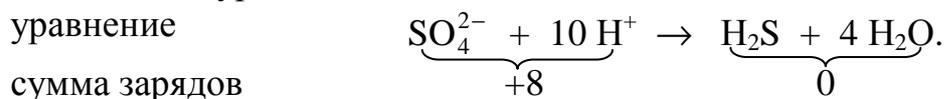


Уравниваем атомы водорода. В правой части их 10, в левой их нет. Ионно-молекулярное уравнение показывает, что они содержатся в виде H^+ -ионов; поэтому добавляем в левую часть 10 ионов H^+



В кислой среде всегда «избыток» кислорода связывается ионами среды, при этом каждый атом кислорода связывается двумя ионами H^+ , образуя H_2O .

Количество атомов всех элементов уравнено; подсчитываем сумму зарядов в правой и левой частях уравнения:



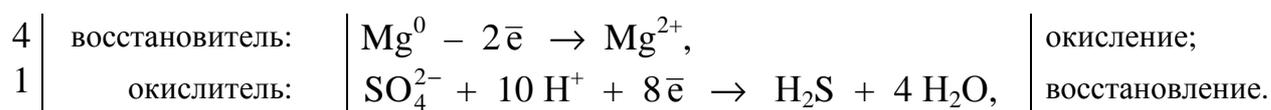
В левой части – 8 избыточных положительных зарядов, поэтому добавляем сюда 8 электронов, окончательно получаем для процесса восстановления следующее уравнение:



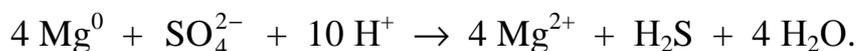
Проверяем число принятых электронов по изменению СО серы: $+6 \rightarrow -2$.

6. Находим коэффициенты для процессов окисления и восстановления, используя общее правило: сколько электронов принял окислитель, столько же должен отдать восстановитель. Число отданных и принятых электронов равно 2 и 8 соответственно. Наименьшее кратное – 8, отсюда коэффициенты: для процесса окисления – 4, а для процесса восстановления – 1.

В итоге получаем следующую систему уравнений:



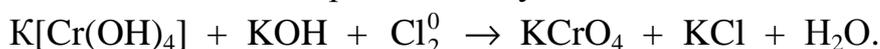
Проверяем: отдаётся (2×4) восемь электронов, принимается также восемь. Складываем левые и правые части системы окислительно-восстановительных уравнений с учётом коэффициентов и получаем полное ионно-молекулярное уравнение реакции:



7. Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение и указываем недостающие продукты реакции. При этом необходимо помнить, что перед кислотами ставится тот коэффициент, который стоит перед H^+ с учётом основности кислоты:



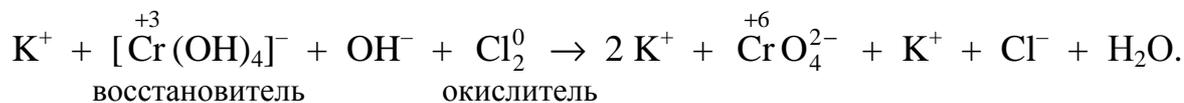
Пример 2. Составьте молекулярное уравнение и расставьте коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



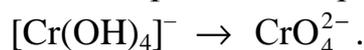
Подберите коэффициенты в уравнении электронно-ионным методом.

Решение.

1. Находим окислитель и восстановитель в предложенной реакции, исходя из изменения СО элементов – участников процесса. Записываем ионно-молекулярное уравнение реакции, в которое должны войти частицы, содержащие окислитель и восстановитель, а также частицы – продукты окисления и восстановления:



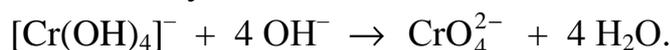
2. Записываем уравнение для процесса окисления восстановителя, в котором уравниваем число атомов хрома, кислорода и водорода:



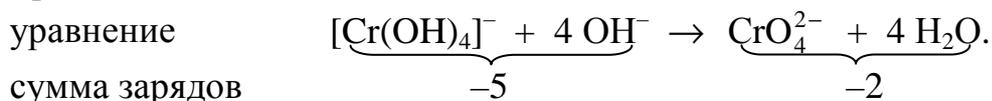
В правой и левой частях уравнения по одному атому хрома, по четыре атома кислорода. Освободившиеся четыре атома водорода в левой части уравнения связываются четырьмя ионами OH^- щелочной среды (табл. 3), образуя молекулы воды:



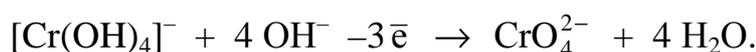
Для процесса окисления получаем:



3. Подсчитав сумму зарядов в левой и правой частях уравнения, определяем число электронов, отданных восстановителем:

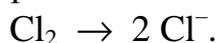


Поскольку в левой части уравнения на три отрицательных заряда больше, вычитаем три электрона:



4. Проверяем правильность составления процесса окисления по СО хрома: хром меняет СО от +3 до +6, следовательно, хром отдаёт три электрона.

5. Записываем уравнение для процесса восстановления:

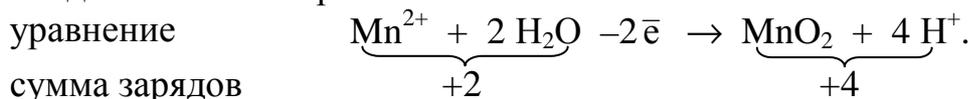


Хлор меняет СО от 0 до -1, то есть каждый атом хлора принимает по одному электрону:



6. Находим коэффициенты для процессов окисления и восстановления, используя общее правило: число отданных электронов восстановителем должно быть равно числу принятых окислителем. В данном примере число отданных и принятых электронов равно 3 и 2 соответственно. Поэтому для процесса восстановления окислителя коэффициент равен 3, а для окисления восстановителя – 2.

3. Подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения и определяем число отдаваемых электронов:

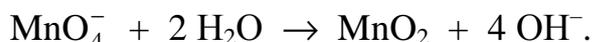


4. Проверяем число отданных электронов по изменению СО марганца: $+2 \rightarrow +4$.

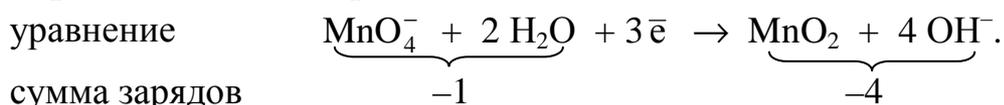
Производим операции 2–4 для процесса восстановления окислителя.

5. Записываем уравнение процесса восстановления $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$.

Уравниваем число атомов марганца и кислорода. Марганца в левой и правой частях по одному атому. Кислорода в левой части – 4 атома, в правой – 2. «Избыточные» атомы кислорода, находящиеся в левой части, связываются в нейтральной среде двумя молекулами воды (табл. 3), одновременно образуется четыре OH^- -иона:

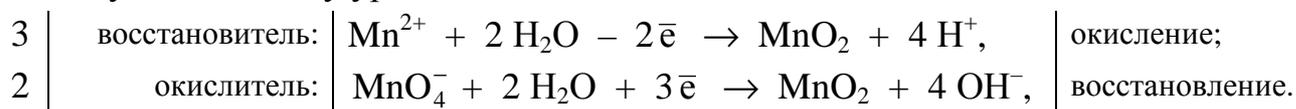


Подсчитываем суммы зарядов в левой и правой частях уравнения и определяем число принимаемых электронов:

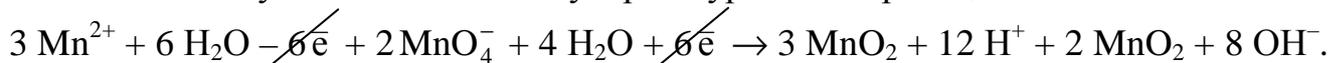


6. По числу отдаваемых и принимаемых электронов находим, что наименьшее общее кратное равно 6. Отсюда коэффициент для процесса окисления равен 3, а для реакции восстановления – 2.

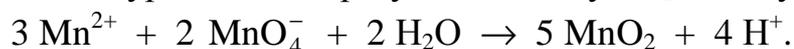
Получаем систему уравнений:



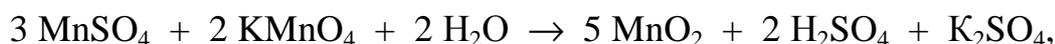
Умножая каждое уравнение на найденные коэффициенты, складываем их почленно и получаем ионно-молекулярное уравнение реакции:



Приведя подобные члены и учитывая, что 8 из 12 H^+ -ионов и 8 OH^- -ионов, стоящие в правой части уравнения образуют 8 молекул H_2O , получаем:

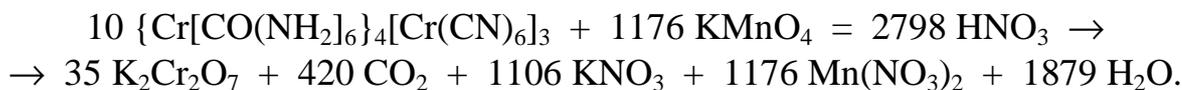


7. Исходя из полученного ионного уравнения дописываем молекулярное. Для этого добавляем к каждому из ионов, входящих в ионное уравнение, ионы противоположного знака, находящиеся в растворе. Согласно условию задачи это ионы K^+ и SO_4^{2-} . В результате получаем следующее молекулярное уравнение:



в которое переносятся коэффициенты ионного уравнения. При этом два иона K^+ и ион SO_4^{2-} , недостающие в правой части, образовали одну молекулу сульфата калия K_2SO_4 .

На кафедре «Общая химия» разработана программа «OVR», позволяющая на основе баланса исходных веществ и продуктов реакции, уравнивать любые окислительно-восстановительные процессы со стехиометрическими коэффициентами перед реагентами до 10000. Например, окислительно-восстановительная реакция:



Программа предназначена для использования персональных ЭВМ в учебном процессе.

2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

2.1. Электродные потенциалы

При погружении металла (Me) в воду или в раствор его собственных ионов (Me^{n+}), ионы на его поверхности гидратируются полярными молекулами воды ($[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$) и переходят в жидкость. В результате этого металл (электрод) становится заряженным отрицательно оставшимися электронами, заряд которых не скомпенсирован положительными ионами металла, а раствор – положительно. На границе металл–раствор образуется двойной электрический слой, создающий электродный потенциал (см. рисунок).

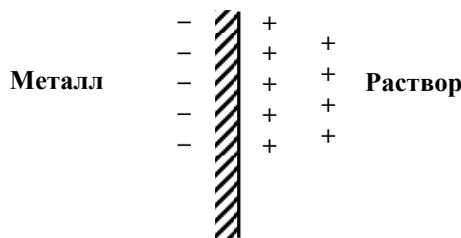
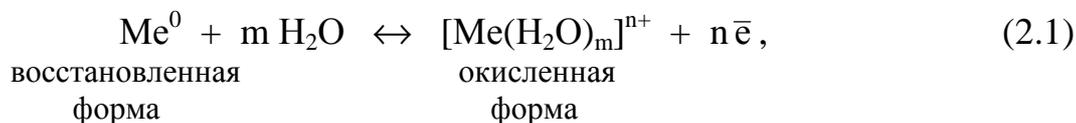


Схема двойного электрического слоя

При некотором значении электродного потенциала металла ($\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$) в системе устанавливается равновесие:



где n – число электронов (\bar{e}), принимавших участие в процессе.

В зависимости от активности металла и концентрации электролита, образовавшийся равновесный электродный потенциал ($\Phi_{\text{равн}}$) может быть либо отрицательным, либо положительным. Абсолютную величину равновесного электродного потенциала измерить невозможно. В табл. 1 Приложения приведены значения стандартных электродных потенциалов металлов ($\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$), измеренные относительно стандартного водородного электрода [2] при условии, что концентрации или активности ($a_{\text{Me}^{n+}}$) реагирующих ионов в растворе равны 1 моль/л (1 М), дав-

ление в системе 1 атм (101,325 кПа) и $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 К). При этом потенциал стандартного водородного электрода, как эталонного, принят равным нулю ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$).

Если концентрации ионов окисленной и восстановленной форм в растворах электролитов отличны от 1 М, то электродный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}, \quad (2.2)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура по шкале Кельвина; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в процессе окисления; $C_{\text{окисл}}$, $C_{\text{восст}}$ – молярные концентрации окисленной и восстановленной формы вещества.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным, подставляя значения постоянных и учитывая, что концентрация восстановленной формы (твёрдого металла) есть величина постоянная, получим более упрощенное для практических расчётов уравнение Нернста при $T = 298 \text{ К}$:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (2.3)$$

В ряде случаев, для более точного определения электродных потенциалов, молярные концентрации в уравнении Нернста (C) заменяют на активность.

Активность иона (a) выражается в моль/л и является эффективной (кажущейся) концентрацией, учитывающей электростатическое взаимодействие ионов в растворе [4, 5].

2.2. Типы электродов

Все электроды делятся на четыре типа: металлические электроды I и II рода, газовые и окислительно-восстановительные.

Металлические электроды I рода представляют собой металлы, погружённые в растворы собственных солей (Me^{n+}/Me). Если при этом металл заряжается отрицательно, то он называется анодным электродом. На аноде идёт процесс окисления металла. Катодом называется металл, который при погружении в электролит заряжается положительно. На катодном электроде идёт процесс восстановления. Система, состоящая из металла, погружённого в электролит, называется гальваническим полуэлементом.

Потенциалы электродов данного типа рассчитываются по уравнению (2.2).

Металлический электрод II рода представляет собой металл, покрытый своей нерастворимой солью и помещённый в раствор соли, имеющей одинаковый анион с нерастворимой солью металла. Например, Ag^0 , AgCl/KCl – хлорсеребряный электрод или Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ – каломельный электрод.

Газовые электроды состоят из металлического электрода, контактирующего одновременно с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Металличе-

ский электрод служит для подвода и отвода электронов, при этом его собственные ионы не должны переходить в раствор. Этому условию удовлетворяет платина и платиновые металлы. Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газовые компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

Примером газового электрода является водородный электрод, представляющий собой платинированную (губчатую) платину, которая помещена в раствор серной кислоты и, при этом омывается газообразным водородом ($\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+$). Для стандартного водородного электрода, т.е. при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм

(101,325 кПа), $T = 298 \text{ K}$ $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$. На таком электроде устанавливается

равновесие между окисленной (H^+) и восстановленной (H_2) формами водорода:



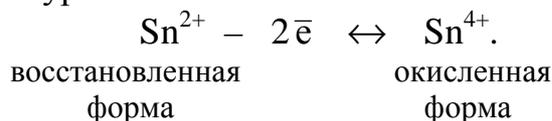
Потенциалы водородного электрода, отличные от стандартного рассчитываются по уравнению Нернста (2.3):

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{\bar{P}_{\text{H}_2}},$$

где \bar{P}_{H_2} – парциальное давление водорода.

Потенциалы водородного и кислородного газовых электродов, рассчитанные по уравнению Нернста, приведены в табл. 2 Приложения.

Окислительно-восстановительный электрод представляет собой инертный металл (например, Pt), погруженный в раствор электролита, содержащего окисленную и восстановленную формы вещества. Например, $\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. Равновесие записывается следующим уравнением:



Потенциал этого электрода рассчитывается по уравнению Нернста (2.2):

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{4+}}}{C_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных и газовых электродов приведены в табл. 3 Приложения.

2.3. Гальванические элементы. Явление поляризации

2.3.1. Понятие о гальванических элементах (ГЭ)

Гальваническими элементами (ГЭ) называются устройства, в которых энергия химических (окислительно-восстановительных) реакций преобразуется в электрическую.

ГЭ состоит из двух электродов (анода и катода), погруженных в растворы электролитов. Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов. Эта разность называется напряжением гальванического

элемента (ε) и считается положительной, если токообразующая реакция в данном направлении протекает самопроизвольно. Стандартное напряжение ε^0 гальванического элемента вычисляют по формуле:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0, \quad (2.4)$$

где $\varphi_{\text{к}}^0$ – стандартный электродный потенциал катода; $\varphi_{\text{а}}^0$ – стандартный электродный потенциал анода.

Так как анодом в ГЭ является электрод, на котором протекает процесс окисления восстановителя, а катодом тот, на котором восстанавливается окислитель, то $\varphi_{\text{а}} \equiv \varphi_{\text{восст-ля}}$, а $\varphi_{\text{к}} \equiv \varphi_{\text{ок-ля}}$. Таким образом, условие $\varepsilon > 0$ соблюдается, если $\varphi_{\text{ок-ля}} > \varphi_{\text{восст-ля}}$, или $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$.

В гальваническом элементе, электроды которого выполнены из одинакового металла, а электролитом в обоих полуэлементах служит раствор одной и той же соли этого металла, разность потенциалов обеспечивается различной концентрацией электролита в анодном и катодном пространствах. Такой ГЭ носит название концентрационного. Анодом, в этом случае, является металл, погружённый в раствор электролита с меньшей концентрацией ионов.

2.3.2. Поляризация в гальванических элементах

Изменение начальных потенциалов электродов при работе ГЭ, приводящее к уменьшению его напряжения называется поляризацией. Поляризация является следствием отставания процессов окисления на аноде и восстановления на катоде от процесса перехода электронов во внешней цепи. В результате потенциал анода смещается в положительную, а потенциал катода снижается в более отрицательную сторону на величины их поляризации ($\Delta\varphi_{\text{а}}$ и $\Delta\varphi_{\text{к}}$ соответственно).

Потенциалы электродов ГЭ при протекании внешнего тока ($\varphi_{\text{а}}^{(i)}$ и $\varphi_{\text{к}}^{(i)}$) рассчитываются по формулам:

$$\varphi_{\text{а}}^{(i)} = \varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{а}}, \quad (2.5)$$

$$\varphi_{\text{к}}^{(i)} = \varphi_{\text{к}} - \Delta\varphi_{\text{к}}. \quad (2.6)$$

Если торможение окислительно-восстановительных реакций связано с замедленной «доставкой» реагирующих частиц к поверхности электрода, то поляризация называется концентрационной. Её можно уменьшить путём перемешивания раствора.

Когда торможение вызвано медленным протеканием самих реакций окисления или восстановления на электродах, из-за наличия на последних оксидных или газовых плёнок, то поляризация называется электрохимической, а величины $\Delta\varphi_{\text{а}}$, $\Delta\varphi_{\text{к}}$ называются перенапряжением и обозначаются $\eta_{\text{а}}$ и $\eta_{\text{к}}$ соответственно. Наиболее значимо перенапряжение для газовых электродов (водородного и кислородного).

Величины перенапряжения для процессов восстановления H^+ (η_{H_2}) и окисления H_2O с выделением O_2 (η_{O_2}) на различных металлах при стандартных условиях приведены в табл. 4 Приложения.

2.4. Задачи для самостоятельного решения

Варианты заданий для самостоятельного решения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Варианты заданий по гальваническим элементам

№ варианта	Материал электродов	Состав электролита	Концентрация электролита	№ варианта	Материал электродов	Состав электролита	Концентрация электролита
1.	Ag	AgNO ₃	0,01 M	2.	Mg	MgCl ₂	0,1 M
	Mg	MgCl ₂	1,0 M		Co	CoSO ₄	0,01 M
3.	Zn	ZnSO ₄	1,0 M	4.	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,05 M
	Cu	CuSO ₄	0,1 M		Cd	CdCl ₂	1,0 M
5.	Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,1 M	6.	Fe	FeCl ₂	1,0 M
	Fe	FeSO ₄	0,1 M		Zn	ZnCl ₂	0,1 M
7.	Fe	FeSO ₄	0,1 M	8.	Sn	SnCl ₂	0,1 M
	Ni	Ni(NO ₃) ₂	0,1 M		Mg	MgCl ₂	1,0 M
9.	Fe	FeCl ₂	0,01 M	10.	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,005 M
	Cd	CdCl ₂	0,1 M		Fe	FeSO ₄	0,1 M
11.	Zn	ZnCl ₂	0,001 M	12.	Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	1,0 M
	Ni	NiCl ₂	1,0 M		Ni	NiSO ₄	0,0005 M
13.	Mn	MnSO ₄	0,1 M	14.	Cu	CuSO ₄	1,0 M
	Co	CoSO ₄	0,1 M		Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,001 M
15.	Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,5 M	16.	Mg	MgCl ₂	1,0 M
	Mg	MgSO ₄	0,01 M		Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,01 M
17.	Fe	FeSO ₄	0,1 M	18.	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,001 M
	Zn	ZnSO ₄	0,001 M		Ni	Ni(NO ₃) ₂	1,0 M
19.	Cr	CrCl ₃	0,001 M	20.	Be	BeCl ₂	0,001 M
	Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,1 M		Hg	Hg(NO ₃) ₂	1,0 M
21.	Fe	FeSO ₄	1,0 M	22.	Mg	Mg(NO ₃) ₂	0,001 M
	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M		Sn	SnCl ₂	0,1 M
23.	Cu	CuSO ₄	0,1 M	24.	Fe	Fe(NO ₃) ₂	0,001 M
	Fe	FeSO ₄	0,0001 M		Hg	Hg(NO ₃) ₂	0,1 M
25.	Mg	MgCl ₂	0,001 M	26.	Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,005 M
	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,5 M		Cu	CuSO ₄	0,1 M
27.	Al	AlCl ₃	0,001 M	28.	Ag	AgNO ₃	1,0 M
	Cu	CuCl ₂	1,0 M		Mn	MnSO ₄	0,01 M
29.	Al	Al(NO ₃) ₃	0,0005 M	30.	Be	BeCl ₂	0,001 M
	Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,01 M		Co	CoCl ₂	0,1 M

Для выполнения этого задания необходимо предварительно изучить теоретические основы процессов, протекающих на электродах в гальваническом элементе [1–4].

При решении задания необходимо соблюдать следующий порядок.

2.4.1. Вычислите электродные потенциалы металлов, соответствующих Вашему варианту (табл. 4), помещённых в водные растворы их солей заданных концентраций.

2.4.2. Приведите схему данного гальванического элемента, а также уравнения анодного и катодного процессов. Рассчитайте величину напряжения рассматриваемого ГЭ.

2.4.3. Укажите, в каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи и какой из электродов служит в качестве катода?

2.4.4. Составьте новый (концентрационный) ГЭ, в котором металлом обоих электродов служил бы материал катода, рассчитанного Вами в п. 2.4.2 гальванического элемента. Концентрацию электролита в анодном пространстве примите равной 0,0001 М. Приведите процессы, протекающие на электродах нового ГЭ. Составьте схему и рассчитайте его напряжение, используя уже вычисленный в п. 2.4.1, потенциал катодного электрода.

Порядок составления ионно-электронных уравнений электродных процессов и расчёта напряжения (ϵ) гальванических элементов приведён в примерах 1 и 2.

Пример 1 Составьте схему, приведите уравнения анодного и катодного процессов и рассчитайте напряжение гальванического элемента, состоящего из медного и никелевого электродов, помещённых в растворы их солей – CuSO_4 и NiSO_4 с концентрациями 0,1 М и 1,0 М соответственно. С катодным электродом рассчитанного ГЭ составьте новый концентрационный гальванический элемент, приведите его схему и рассчитайте его напряжение. Концентрацию электролита (CuSO_4) в анодном пространстве концентрационного ГЭ примите равной 0,001 М.

Решение

1. В условиях данной задачи медный электрод помещён в электролит с отличной от стандартной концентрацией ионов меди $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$ М, поэтому необходимо рассчитать его потенциал по уравнению (2.3), используя данные табл. 1 Приложения:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} (-1) = 0,31 \text{ В.}$$

Никелевый электрод помещён в электролит с концентрацией собственных ионов $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,0$ М, т.е. стандартной. Следовательно его потенциал берётся из

табл. 1 Приложения $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В.}$

2. Сравнивая значения электродных потенциалов, определяем, что для соблюдения условия $\varepsilon > 0$, анодом является никелевый (более электроотрицательный), катодом медный (более электроположительный) электроды.

Приведём уравнения электродных процессов:

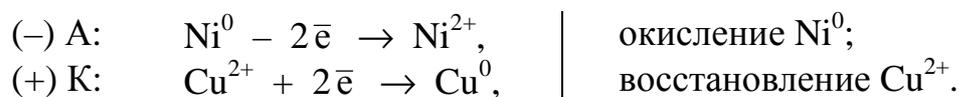


Схема данного ГЭ выглядит следующим образом:



Используя выражение (2.4) и полученные значения $\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, рассчитываем напряжение данного ГЭ:

$$\varepsilon = \Phi_{\text{K}} - \Phi_{\text{A}} = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \Phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0,31 - (-0,25) = 0,56 \text{ В.}$$

3. При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от никеля к меди. В качестве катода работает медный электрод.

4. Составим концентрационный ГЭ, используя в качестве катода рассчитанный выше медный электрод.

По условиям задачи материал обоих электродов – медь. Уравнения электродных процессов будут следующими:

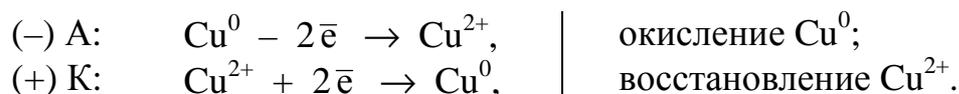
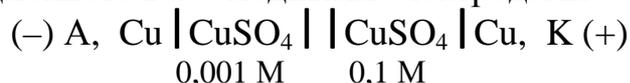


Схема концентрационного ГЭ с медными электродами:



Используя данные табл. 1 Приложения и условия задачи, рассчитываем электродный потенциал анода по формуле (2.3):

$$\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,34 + \frac{0,059}{2} (-3) = 0,25 \text{ В.}$$

Используя выражение (2.4) и рассчитанные величины электродных потенциалов анода и катода (берём $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,31 \text{ В}$ из п.1 Решения), вычисляем ε составленного концентрационного ГЭ:

$$\varepsilon = \Phi_{\text{K}} - \Phi_{\text{A}} = 0,31 - 0,25 = 0,06 \text{ В.}$$

Пример 2. Составьте схему, приведите уравнения электродных реакций и рассчитайте напряжение ГЭ состоящего из алюминиевого и кобальтового электродов, помещённых в растворы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и CoCl_2 с концентрациями 0,05 М и 0,1 М соответственно. С катодным электродом рассчитанного ГЭ составьте новый концентрационный элемент, приведите схему и рассчитайте его напряжение. Концентрацию электролита (CoCl_2) в анодном пространстве примите равной 0,01 М.

Решение. При расчёте потенциала алюминиевого электрода необходимо учитывать, что при диссоциации его электролита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из каждой молекулы в раствор переходят два иона Al^{3+} :



Таким образом, при заданной в условиях задачи концентрации соли 0,05 М, концентрация ионов Al^{3+} в её растворе составит $0,05 \times 2 = 0,1$ М.

1. Используя значения стандартного электродного потенциала Al^{3+}/Al и уравнение (2.3), вычисляем $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$:

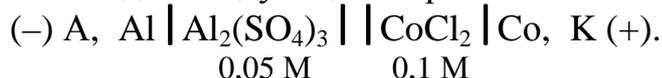
$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 + \frac{0,059}{3}(-1) = -1,68 \text{ В.}$$

Аналогично вычисляем потенциал кобальтового электрода:

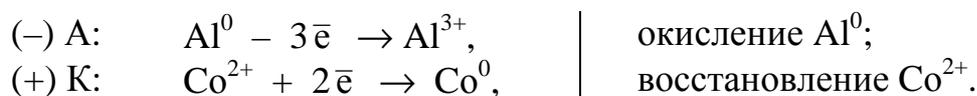
$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 + \frac{0,059}{2}(-1) = -0,31 \text{ В.}$$

2. Сравнивая рассчитанные значения электродных потенциалов, и учитывая необходимость соблюдения условия $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$, определяем, что анодом является алюминиевый, а катодом – кобальтовый электроды.

Схема данного ГЭ выглядит следующим образом:



Приведём уравнения электродных процессов:



По формуле (2.4) рассчитываем напряжение данного ГЭ:

$$\varepsilon = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -0,31 - (-1,68) = 1,37 \text{ В.}$$

3. При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от алюминия к кобальту. В качестве катода работает кобальтовый электрод.

4. Составим концентрационный ГЭ, используя в качестве катода рассчитанный выше кобальтовый электрод.

По условиям задачи материал обоих электродов – кобальт. Уравнения электродных процессов будут следующими:

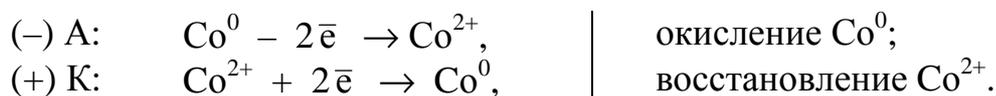


Схема концентрационного ГЭ с кобальтовыми электродами:



Используя данные табл. 1 Приложения и условия задачи, рассчитываем электродный потенциал анода по формуле (2.3):

$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,28 + \frac{0,059}{2}(-2) = -0,339 \text{ В.}$$

Используя выражение (2.4) и рассчитанные величины Φ_a и Φ_k (п.1 Решения данного примера), вычисляем \mathcal{E} составленного концентрационного ГЭ:

$$\mathcal{E} = \Phi_k - \Phi_a = -0,31 - (-0,339) = 0,029 \text{ В.}$$

3. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Коррозия металлов – это процесс разрушения металлов и сплавов в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Потери от коррозии составляют свыше 10% от ежегодного выпуска металлов. По механизму процесса различают электрохимическую, биохимическую и радиационную.

3.1. Радиационная коррозия

Радиационная коррозия представляет собой возникновение дефектов в кристаллической структуре металлов под действием радиационного облучения. Радиационные дефекты при этом возникают в результате возбуждения электронов и ионизации атомов или ионов, смещений атомов или ионов в кристаллах и образовании так называемых тепловых клиньев. Образование радиационных дефектов в кристаллах может приводить к существенному изменению физико-механических и химических свойств металлов (прочность, плотность, электропроводность, магнитная восприимчивость, процессы термического разложения, восстановления, окисления и др.).

Радиационный тип коррозии металлов в настоящее время ещё слабо изучен.

3.2. Биохимическая коррозия

Биохимическая коррозия (биокоррозия) – это процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия микроорганизмов (бактерий, грибов). Биокоррозии подвержены подземные сооружения, оборудование нефтяной промышленности, трубопроводы во влажной почве и т.п.

Микроорганизмы способны разрушать металлы с высокой коррозионной стойкостью. Присутствие микробов в растворах нейтральных солей невысоких концентраций приводит к катастрофическим разрушениям металлических конструкций из кислотоупорных сталей, алюминиевых сплавов, свинца и др. Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, так как следы влаги уже приводят к параллельному протеканию электрохимической коррозии.

3.3. Химическая коррозия

Этот тип коррозии характерен для сред, не проводящих электрический ток. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию – в окислительных газах и парах воды без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примерами газовой коррозии может служить окисление металла под действием кислорода, галогенов; б) коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях, таких как сернистая

нефть и различные нефтепродукты. Механизм процессов коррозии этого типа сводится к окислительно-восстановительной реакции, в результате которой электроны переходят непосредственно от частиц восстановителя (металла) к частицам окислителя окружающей среды, то есть в отсутствие электрического тока. Поэтому реакция окисления по химическому механизму не зависит от электродного потенциала и её невозможно изменить за счёт направленного действия электрического тока.

Уравнение реакции окисления металлов кислородом при повышенных температурах (газовая коррозия) можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики, эта реакция может протекать при условии, если изменение энергии Гиббса меньше нуля: $\Delta G^0 < 0$.

В основном, для всех металлов $\Delta G^0(298 \text{ K})$ их оксидов меньше нуля, что говорит о возможности протекания реакции окисления металла при атмосферном давлении кислорода.

Благодаря адсорбции кислорода на поверхности металла происходит химическое взаимодействие, в результате чего образуются оксидные плёнки. Для дальнейшего продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород диффундировали через эти плёнки. Скорость окисления металла определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностных плёнок и зависит от наличия в них трещин и пор.

У щелочных (IA группа) и щелочноземельных (IIA группа) металлов наблюдается образование рыхлых и пористых оксидных плёнок, не препятствующих дальнейшему развитию коррозионных процессов. Для металлов, у которых в результате химической коррозии образуются сплошные и прочные оксидные плёнки (Al, Ti, Zn, Cr, Ni), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через плёнку, и по мере её утолщения дальнейшее образование оксида будет замедляться.

Условие сплошности состоит в том, что объём продукта коррозии – оксида металла ($V_{\text{ок}}$) должен быть больше объёма металла (V_{Me}), израсходованного на образование моль оксида. Если $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1$, то образующаяся плёнка не может быть сплошной и защищать металл от коррозии. Если $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} > 1$, то образующаяся оксидная плёнка получается сплошной.

Отношение объёмов оксида и металла может быть рассчитано по формуле

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок}} d_{\text{Me}}}{n d_{\text{ок}} M_{\text{Me}}}, \quad (3.2)$$

где $V_{\text{ок}}$ – объём оксида, см^3 ; V_{Me} – объём металла, пошедшего на образование оксида, см^3 ; $M_{\text{ок}}$ – молярная масса оксида, г/моль ; d_{Me} – плотность металла, г/см^3 ; $d_{\text{ок}}$ – плотность оксида, г/см^3 ; n – число атомов металла в молекуле оксида; M_{Me} – молярная масса металла, г/моль .

Считается, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают плёнки на металлах при соблюдении условия

$$2,5 > \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} > 1. \quad (3.3)$$

У плёнок с $V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} > 2,5$ (MoO_3 , WO_3 и др.) возникают высокие внутренние напряжения, которые разрушают их и значительно снижают защитные свойства.

Скорость химической коррозии возрастает с увеличением температуры из-за интенсификации процессов диффузии и нарушения сплошности поверхности плёнок вследствие нарастания в них внутренних напряжений. На скорость коррозии влияет также природа агрессивной среды. При изменении состава внешней среды изменяются состав защитной плёнки и её физико-механические свойства. Кроме того, атомы различных реагентов с разной скоростью диффундируют через оксидную плёнку. Наиболее активными газами являются фтор, кислород, оксид серы (II) (сернистый газ), сероводород и др.

Наиболее точно, в каждом конкретном случае о защитных свойствах оксидных плёнок можно судить исходя из условия Пилинга-Бедворта, которое связывает парциальное давление кислорода в коррозионной атмосфере (\bar{p}_{O_2}) и упругость диссоциации оксида металла (p_{MeO}). Если в реакции (3.1) $\bar{p}_{\text{O}_2} > p_{\text{MeO}}$, то такие плёнки являются рыхлыми и пористыми, масса их постоянно растёт, а защитой функцией они не обладают. При $\bar{p}_{\text{O}_2} < p_{\text{MeO}}$ образовавшаяся на поверхности изделия плёнка оксида играет роль протектора. В случае, когда $\bar{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{MeO}}$ рост плёнок прекращается, и на поверхности металла образуется защитный оксидный слой.

3.4. Электрохимическая коррозия

Данный тип коррозии металлов представляет собой их разрушение в средах, проводящих электрический ток, то есть имеющих ионную проводимость. Она включает в себя анодное окисление (растворение) металла $\text{Me} - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$ и катодное восстановление окислителя среды $\text{Ок} + n\bar{e} \rightarrow [\text{Ок} \cdot n\bar{e}]$. Электрохимическая коррозия протекает: а) в электролитах – водных растворах и расплавах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) во влажной атмосфере; в) в почве.

По механизму протекания электрохимическая коррозия существенно отличается от химической и, по существу, представляет собой работу большого количества короткозамкнутых микрогальванических элементов. Окислительно-восстановительные процессы при этом локализуются на многочисленных анодных и катодных участках корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом. Как и в любом гальваническом элементе процессы окисления-восстановления при электрохимической коррозии могут протекать в том случае, если $\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \Phi_{\text{ок-ля}}$. Окислителями при этом служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др.

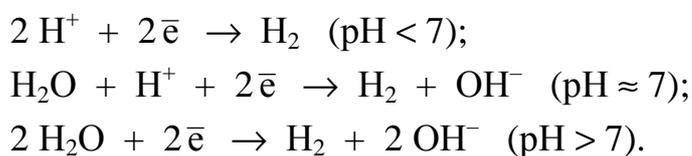
Процессы коррозии металлов, при которых на катодных участках происходит восстановление кислорода O_2 , растворённого в электролите, называют коррозией с кислородной деполяризацией. Кислородная деполяризация на катодных участках имеет место при коррозии металлов во влажной атмосфере, в воде и в нейтральных водных растворах солей, а также при коррозии металлических конструкций, находящихся во влажном грунте.

Катодный процесс коррозии металлов с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- 1 – растворение кислорода воздуха в электролите;
- 2 – диффузия молекул растворённого в электролите O_2 к катодным участкам металла;
- 3 – восстановление (ионизация) кислорода:
 - а) в нейтральной и щелочной средах
$$O_2 + 4\bar{e} + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^- \text{ или } \frac{1}{2} O_2 + 2\bar{e} + H_2O \rightarrow 2 OH^-;$$
 - б) в кислой среде
$$O_2 + 4\bar{e} + 4 H^+ \rightarrow 2 H_2O;$$
- 4 – диффузия и перенос ионов OH^- от катодных участков корродирующего металла в глубь раствора.

Наиболее медленной (лимитирующей) стадией катодного процесса является диффузия растворённого кислорода к поверхности металла (стадия 2). Следовательно, скорость коррозии с кислородной деполяризацией растёт с увеличением растворимости кислорода и при перемешивании раствора. Скорость атмосферной коррозии максимальна при 70...80 °С. Это обусловлено увеличением диффузии кислорода до определённого предела и последующим уменьшением его растворимости в воде при дальнейшем повышении температуры. Процесс коррозии с кислородной деполяризацией возможен, если $\Phi_{Me^{n+}/Me} < \Phi_{O_2+2H_2O/4OH^-}$.

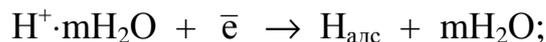
Процессы коррозии металлов, при которых на катодных участках идёт восстановление ионов водорода H^+ , называют коррозией с водородной деполяризацией. Процессы коррозии с водородной деполяризацией на катоде могут протекать по следующим уравнениям, в зависимости от pH среды:



С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот: HCl и H_2SO_4 (разб). Катодный процесс в таких условиях включает следующие стадии:

- 1 – диффузия гидратированных (окружённых молекулами воды) ионов водорода $H^+ \cdot nH_2O$ (ионов гидроксония H_3O^+) к катодным участкам корродирующего металла;

2 – восстановление гидратированных водородных ионов:



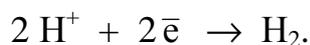
3 – рекомбинация (молизация) адсорбированных на металле атомов водорода ($\text{H}_{\text{адс}}$):



4 – диффузия и перенос молекулярного водорода от катодных участков в раствор, а затем в воздух.

В виду большой подвижности ионов водорода H^+ , стадия подвода (стадия 1) не лимитирует реакцию катодного выделения водорода.

Медленной стадией, определяющей скорость коррозии, является восстановление гидратированных ионов водорода (2 стадия). Упрощённо уравнение этого процесса имеет вид:



Процесс коррозии металлов с водородной деполаризацией возможен, если $\Phi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} < \Phi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}$.

Скорость катодного процесса выделения H_2 возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов H^+ (снижение pH). На скорость этого процесса существенно влияет природа катодных участков. Чем ниже перенапряжение выделения водорода η_{H_2} (табл. 4 Приложения) на катодных участках, чем больше их площадь и число микрокатодов на поверхности металла, тем выше скорость восстановления ионов H^+ , следовательно, интенсивнее процесс растворения анодных участков корродирующей поверхности.

3.5. Методы защиты металлов от коррозии

Важнейшие методы защиты металлов от коррозии следующие.

3.5.1. Рациональное конструирование

Рациональное конструирование подразумевает изготовление металлических конструкций и механизмов, особо подверженных коррозии, из высоколегированных сталей и чугунов. При этом отсутствие (или снижение до минимума) сварных швов также повышает коррозионную стойкость изделий.

3.5.2. Изоляция металла от окружающей коррозионной среды

Изоляция металла от окружающей коррозионной среды путём нанесения на металл различных покрытий (лаки, краски, битумы, резина, эмали на основе тугоплавких оксидов и др.).

3.5.3. Защита металлов от биокоррозии

Защита металлов от биокоррозии в основном состоит в предотвращении развития или уничтожении микроорганизмов. Это достигается применением лакокрасочных покрытий и полимерных материалов, обладающих биоцидными свойствами; поддержанием определённых условий эксплуатации: относительная

влажность воздуха не более 80 %, температура не выше 20 °С, воздухообмен, очистка поверхности конструкций от механических загрязнений, способствующих развитию микробов.

Сульфатвосстанавливающие бактерии и продукт их жизнедеятельности – биогенный сероводород вызывает интенсивную коррозию металлического оборудования. Защита от биокоррозии, обусловленной культурами сероводородных бактерий, осуществляется с помощью ингибиторов-бактерицидов из класса нитропарафинов, селен-, азот-, хром-, хлорсодержащих органических соединений. При этом практически полностью предотвращается образование сероводорода.

3.5.4. Обработка коррозионной среды

Нейтрализация кислых сред, например, часто производится с помощью СаО, а удаление кислорода (деаэрация) осуществляется нагревом воды или продуванием её инертным газом. Введение в агрессивную среду замедлителей коррозии – ингибиторов, уменьшает скорость коррозии за счёт увеличения анодной или катодной поляризации, снижающей напряжение коррозионного ГЭ.

3.5.5. Легирование

Легирование, то есть введение в сплав в процессе его выплавки добавок определённого количества некоторых металлов – хрома, никеля, титана и др. При этом способе защиты пассивность наступает в результате образования на поверхности металла особых беспористых нерастворимых плёнок (оксидов, шпинелей, гидроксидов и др.). Такие плёнки свободно пропускают электроны, но не пропускают ионы металла в раствор, то есть резко тормозят процесс окисления и, следовательно, увеличивают анодную поляризацию. В результате этого скорость электрохимической коррозии уменьшается практически до нуля. Пассивные плёнки могут образовываться на поверхности под действием сильных окислителей (O₂, концентрированные HNO₃, H₂SO₄ и др.).

3.5.6. Нанесение металлических покрытий

Металлические покрытия могут быть катодными (покрытие изделия менее активным, чем составляющие его сплав, металлом) и анодным (покрытие более активным металлом). При нарушении целостности металлических покрытий, коррозии подвергается наиболее активный (имеющий наименьшее значение $\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}}^0$) из контактирующих между собой металлов (см. примеры 1 и 2).

3.5.7. Протекторная защита

Протекторная защита – контакт защищаемого изделия с более активным металлом – протектором, имеющим потенциал $\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}}^0$ меньший, чем у защищаемого сплава.

3.5.8. Катодная или анодная поляризация

Катодная или анодная поляризация осуществляется за счёт воздействия внешнего источника тока.

Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, то есть, становится катодом. Анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется, а на защищаемой конструкции выделяется водород.

Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных коммуникаций, морских трубопроводов, корпусов подводных лодок и т.п.

Защита металлов от коррозии наложением анодной поляризации применима лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону, например, для предотвращения коррозии нержавеющей сталей в серной кислоте.

3.6. Задания для самостоятельного решения

Варианты заданий для самостоятельного решения приведены в табл. 5.

Таблица 5

Варианты составов сплавов и условий коррозии

№ варианта	Наименование изделия	Состав сплава	Агрессивная среда (стандартные условия)
1	Шпилька	Cu-Al-Fe-Mn	Водный раствор HCl
2	Пластины компрессорные	Fe-Mn-Cu-Co	Влажная атмосфера
3	Втулка	Cu-Zn-Fe-Pb	H ₂ SO ₄ разбавленная
4	Лопатки турбинные	Fe-Mn-Sn-Cu	Влажная атмосфера
5	Корпус вентиля	Ni-Cu-Co-Sn	Нейтральная водная
6	Подшипник скольжения	Sn-Cu-Cd-Ni	Влажная атмосфера
7	Ступица колеса	Mg-Al-Mn-Zn	Влажная атмосфера
8	Вкладыш подшипника	Cu-Sn-Zn-Co	Водный раствор NaNO ₃
9	Крышка редуктора	Al-Mn-Fe-Sn	Влажная атмосфера
10	Кольцо уплотнительное	Cu-Ni-Sn-Pb	Влажная атмосфера
11	Корпус реактора	Pb-Fe-Cu-Ti	Водный раствор HCl
12	Полоса прокатная	Zn-Al-Cu-Mg	Влажная атмосфера
13	Вкладыш подшипника	Sn-Cu-Cd-Ni	H ₂ SO ₄ разбавленная
14	Венец червячного колеса	Cu-Zn-Al-Fe	Влажная атмосфера
15	Втулка	Mg-Al-Zn-Mn	Нейтральная водная
16	Головка блока цилиндров	Al-Cu-Ni-Zn	Влажная атмосфера
17	Кронштейн	Fe-Mn-Al-Cd	Водный раствор NaCl
18	Станина	Fe-Cu-Mn-Ni	Влажная атмосфера

№ варианта	Наименование изделия	Состав сплава	Агрессивная среда (стандартные условия)
19	Корпус компрессора	Al-Mg-Ti-Be	Влажная атмосфера
20	Корпус подшипника	Fe-Cr-Mn-Ni	Водный раствор HCl
21	Корпус клапана	Fe-Cr-Mn-Al	Влажная атмосфера
22	Шестерня	Cu-Zn-Mn-Pb	Влажная атмосфера
23	Цанга	Fe-Mn-Ni-Al	Водный раствор K ₂ SO ₄
24	Корпус реактора	Fe-Cu-Mn-Cd	Водный раствор KNO ₃
25	Подшипник сепаратора	Cu-Zn-Pb-Cd	Влажная атмосфера
26	Корпус насоса	Al-Ti-Zn-Mg	Водный раствор Na ₂ SO ₄
27	Колесо фрикционное	Cu-Al-Mn-Fe	Влажная атмосфера
28	Пружина часовая	Fe-Ni-Cr-Mn	Влажная атмосфера
29	Ванна электролизёра	Fe-Cr-Ni-Al	H ₂ SO ₄ разбавленная
30	Шестерня	Cu-Ni-Pb-Zn	Морская вода

Для выполнения задания необходимо изучить теоретические основы процессов коррозии и методов защиты металлов от агрессивного воздействия окружающей среды [1–4].

Опишите электрохимическую коррозию Вашего варианта в заданных условиях (таблица 5) по следующей схеме.

3.6.1. Используя табл. 1 Приложения, определите, какая структурная составляющая данного сплава будет разрушаться в первую очередь. Напишите уравнение соответствующего процесса окисления.

3.6.2. Укажите, какое вещество является окислителем в данной агрессивной среде, и приведите уравнение процесса восстановления окислителя.

3.6.3. Используя справочные данные (табл. 1 Приложения), выберите металлы, которые можно использовать по отношению к изделию из данного Вам сплава в качестве анодного и катодного покрытий.

3.6.4. Составьте электродные уравнения процессов коррозии указанного изделия при нарушении целостности выбранных анодного и катодного покрытий в указанной среде. Сделайте обоснованный вывод о надёжности выбранных Вами защитных покрытий.

Порядок выполнения задания приведён в примерах 1, 2.

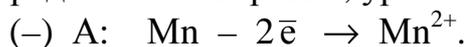
Пример 1 Лопатки паровых турбин изготовлены из конструкционной стали состава Fe-Mn-Sn-Cu и эксплуатируются в водном растворе KCl при стандартных условиях. Опишите процесс электрохимической коррозии этого изделия в заданных условиях. Подберите анодное и катодное покрытия для данного сплава.

Решение

1. Определяем, какая составляющая сплава будет корродировать в первую очередь, сравнивая значения стандартных электродных потенциалов металлов сплава (табл. 1 Приложения):

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В} < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В} < \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Наиболее активным (имеет наименьшее значение электродного потенциала) является Mn. Следовательно, эта составляющая сплава разрушается в первую очередь. Таким образом, уравнение анодного процесса имеет вид:

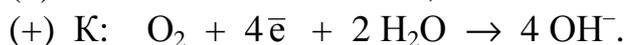
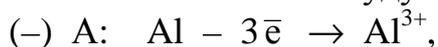


2. Так как соль KCl не подвергается гидролизу, то среда её раствора остаётся нейтральной*. Окислителем в нейтральной водной среде служит кислород, растворённый в воде (O_2 , H_2O). Уравнение катодного процесса восстановления окислителя – кислородная деполяризация:

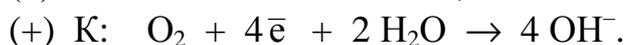
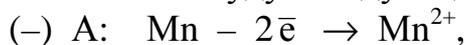


3. В качестве анодного покрытия для данного изделия может служить любой из ряда металлов с $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Mn}}^0 < \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0$, например, алюминий, так как его электродный потенциал $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$ меньше, чем у любого металла данного сплава, следовательно, он более активен, чем активная составляющая сплава – Mn. Материалом катодного покрытия может служить любой металл с большим, чем $+0,35 \text{ В}$ электродным потенциалом (по данным табл. 1 Приложения), например, серебро, так как $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$ выше, чем у наименее активной составляющей данного сплава – Cu.

4. При нарушении целостности покрытия в первую очередь всегда будет разрушаться самый активный металл, к которому осуществляется доступ окислителя среды. Так, в случае покрытия изделия алюминием (анодное покрытие) процессы окисления-восстановления будут выглядеть следующим образом:



При нарушении целостности катодного покрытия (Ag) электродные процессы коррозионного ГЭ будут следующие:



Таким образом, анодное покрытие более эффективное в борьбе с электрохимической коррозией, так как даже при нарушении их целостности сами, разрушаясь, они сохраняют свои защитные функции.

Пример 2 Крепёжное изделие изготовлено из бронзы состава Cu-Sn-Pb-Zn. Напишите уравнения электродных процессов коррозии данного изделия в растворе разбавленной серной кислоты в стандартных условиях. Подберите анодное и катодное покрытия для данного сплава.

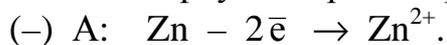
* Приведённые в вариантах заданий растворы солей NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KNO_3 и K_2SO_4 также имеют $\text{pH} \approx 7$.

Решение

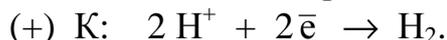
1. Из табл. 1 Приложения находим и сравниваем стандартные электродные потенциалы металлов, входящих в состав сплава:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В} < \varphi_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В} < \varphi_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Наиболее активной составляющей является Zn, следовательно, он будет разрушаться в первую очередь. Уравнение анодного процесса имеет вид:



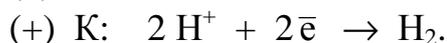
2. Окислителем в растворе разбавленной серной кислоты является ион H^+ . уравнение катодного процесса его восстановления – водородная деполяризация:



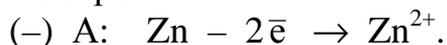
3. В качестве анодного покрытия для данного сплава может быть выбран металл с меньшим, чем у Zn потенциалом, например, титан Ti, так как $\varphi_{\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}}^0 = -1,63 \text{ В} < \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ (табл. 1 Приложения).

Материалом катодного покрытия может служить металл с большим, чем у Cu потенциалом, например, золото, так как $\varphi_{\text{Au}^{3+} / \text{Au}}^0 = +1,50 \text{ В} > \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

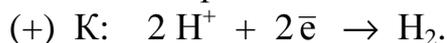
4. При нарушении целостности анодного покрытия процессы окисления-восстановления будут следующими:



В случае появления повреждений на катодном покрытии будет происходить процесс окисления поверхности самого крепёжного изделия и дальнейший выход его из строя:



Катодный процесс – восстановление ионов H^+ :



Таким образом, катодные покрытия сохраняют свои защитные функции только при условии их целостности. При появлении повреждений на их поверхности катодные покрытия, в отличие от анодных, уже не препятствуют коррозии изделия.

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

4.1. Общие положения

Электролизом называют окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного (или при одновременном наложении переменного) электрического тока через раствор или расплав электролита.

В силу использования внешнего источника тока, электролиз – несамопроизвольный процесс, поэтому для него изменение энергии Гиббса $\Delta G > 0$ и определяется по формуле:

$$\Delta G = n F U_p, \quad (4.1)$$

где n – число электронов, участвующих в процессе; F – постоянная Фарадея; U_p – разность равновесных потенциалов (катода и анода).

Устройство для проведения электролиза называется электролизёром и состоит, в принципе, из двух электродов, один из которых подсоединён к положительному полюсу источника тока и служит анодом. На нём происходит, как и в ГЭ процесс окисления. Второй электрод присоединён к отрицательному полюсу и является катодом. На его поверхности идёт процесс восстановления.

4.2. Поляризация при электролизе

При прохождении электрического тока возникает электрохимическая поляризация, поэтому потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным на величины перенапряжения η_k и η_a соответственно.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения электролиза с заметной скоростью, называется напряжением разложения $U_{НР}$ и вычисляется по формуле:

$$U_{НР} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k). \quad (4.2)$$

Ввиду омических потерь и поляризации электродов с увеличением силы тока напряжение на клеммах электролизёра возрастает, что приводит к большому расходу электроэнергии. Для снижения внутреннего сопротивления электролизёра, в зависимости от конкретных условий, применяют: электролиты с высокой удельной проводимостью, повышают температуру, уменьшают расстояние между электродами, увеличивают площадь их поверхности. Наряду с этим поляризация может быть снижена за счёт подбора материала электродов с низким перенапряжением электродных реакций, использования катализатора, увеличением концентрации реагента и перемешиванием электролита.

Очень велики перенапряжения при выделении на электродах водорода (η_{H_2}) и кислорода (η_{O_2}) (табл. 4 Приложения). Водород на катоде выделяется при потенциале $\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-}^{(i)}$ более отрицательном, чем равновесный $\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-}$ (табл. 2 Приложения), отвечающей рН данного раствора. Перенапряжение выделения кислорода на аноде (табл. 4 Приложения) смещает его потенциал $\varphi_{2H_2O/O_2+4H^+}^{(i)}$ в сторону более положительных значений от равновесного потенциала кислородного электрода φ_{2H_2O/O_2+4H^+} при соответствующем рН (табл. 2 Приложения).

Перенапряжение выделения металлов на катоде невелико и составляет от 0 до нескольких милливольт, вследствие чего этой величиной при расчётах, как правило, пренебрегают.

4.3. Последовательность процессов окисления и восстановления частиц на электродах

Большое влияние на протекание процессов электролиза водных растворов электролитов оказывает природа электродов и, прежде всего, анодов. Различают нерастворимые и растворимые аноды. В качестве нерастворимых анодов применяют графит, золото и платиновые металлы, имеющие большие положительные значения равновесных электродных потенциалов.

Растворимые аноды в процессе электролиза могут окисляться и в виде ионов переходить в раствор электролита. Рассмотрение электрохимических процессов электролиза в случае отсутствия перегородки между анодным и катодным пространством следует начинать с процессов окисления на аноде, так как возможно растворение (окисление) анода, переход ионов соответствующего металла в катодное пространство и их последующее восстановление на катоде.

Процессы, протекающие на электродах при электролизе, зависят от относительных значений их электродных потенциалов. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. В соответствии с этим действует правило: на аноде в первую очередь будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшей алгебраической величиной потенциала φ , т.е. более активные восстановители, а на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольшую величину электродного потенциала, т.е. наиболее активные окислители.

Электродные реакции окисления и восстановления, происходящие в двойном электрическом слое (ДЭС), называются первичными.

Вторичные реакции при электролизе могут быть ионными, окислительно-восстановительными, реакциями рекомбинации атомов газообразных веществ в молекулы. Эти процессы обусловлены взаимодействием продуктов первичных реакций друг с другом, с материалом электродов (образование амальгам при выделении некоторых металлов на ртутном электроде и др.) и со средой (образование хлоратов и гипохлоритов при электролизе растворов хлоридов) и не локализуется в ДЭС.

При рассмотрении электролиза и составлении схемы процессов, преимущественно протекающих на электродах введены условные обозначения: анод и катод обозначаются стрелками с указанием материала из которого они изготовлены, вертикальной чертой условно разделяется анодное и катодное пространства. Сравнимые электродные потенциалы подчёркиваются горизонтальной чертой, а процессы, которые наиболее вероятны на аноде и катоде заключаются в рамку.

4.4. Электролиз расплавов

Из расплавов электролизом получают щелочные и щелочно-земельные металлы, а также алюминий, хром, титан, цирконий, торий, бор и др. При электролизе расплавов исключены побочные реакции, связаны с разложением воды (см. пример 1). Расплавы щелочей и солей активно диссоциируют на ионы при высоких

температурах. Их ионы более подвижны, чем гидратированные ионы в водных растворах. Поэтому сопротивление расплавов и перенапряжение диффузии мало. Перенапряжение перехода электронов в химических реакциях при высоких температурах также невелико.

Процесс электролиза расплавов осложняется высокой химической активностью продуктов электролиза, возможностью их взаимодействия с газами воздуха, с электролитом и с материалом ванны электролизёра. Поэтому продукты электролиза должны быть полностью разделены, а вещества, используемые в качестве электролитов, не должны содержать посторонних примесей.

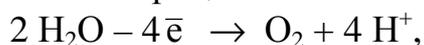
Для расчёта процессов электролиза расплавов нельзя пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов, так как это потенциалы окислительно-восстановительных процессов в водных растворах. Для расплавов существуют свои электродные потенциалы.

В ряде случаев, для определения последовательности электродных процессов при электролизе расплавов можно руководствоваться положением элементов в периодической системе, сравнительной характеристикой химических свойств элементов и ионов.

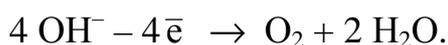
4.5. Электролиз водных растворов

В водных растворах, в отличие от расплавов, все ионы находятся в гидратированном состоянии. Вода, как слабый электролит, диссоциирует на ионы H^+ (H^{3+}) и OH^- , концентрация каждого из которых незначительна – 10^{-7} моль/л. Поэтому при рассмотрении электродных реакций необходимо учитывать возможность участия в них молекул H_2O .

На аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородосодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 и др.) и их солей, в соответствии с правилом происходит в первую очередь окисление материала анода, если он растворим, или электрохимическое окисление воды, либо при определённых условиях (наименьшая величина окислительно-восстановительного потенциала из всех) окисление кислородосодержащих ионов. На инертном аноде возможно электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора (табл 2 Приложения) этот процесс протекает по-разному. В кислой и нейтральной средах уравнение процесса имеет вид:



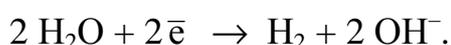
а в щелочной среде:



На катоде при электролизе кислых растворов из воды выделяется водород, вследствие разрядки его ионов:



В нейтральных и щелочных средах происходит электрохимическое восстановление воды:



Значения электродных потенциалов указанных процессов приведены в табл. 2 Приложения.

Необходимо помнить, что при определении наиболее вероятных электродных процессов при электролизе растворов электролитов следует учитывать перенапряжение выделения кислорода η_{O_2} и водорода η_{H_2} на материале электродов (табл 4 Приложения).

4.6. Количественные соотношения при электролизе. Законы Фарадея

Количественные зависимости при электролизе описаны двумя законами Майкла Фарадея.

Первый закон Фарадея: массы, выделившихся или перешедших в электролит веществ при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

Второй закон Фарадея: при прохождении через различные электролиты одинакового количества электричества массы, выделившихся или перешедших в электролит веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой (объединённый закон Фарадея)

$$m = \frac{M_{\text{эк}} I \tau}{F} = \frac{M I \tau}{F n}, \quad (4.3)$$

где m – масса веществ, выделившихся на электроде, г; $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока, А; F – число Фарадея, приближённо равное 96 500 Кл/моль; M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, необходимое для образования данного вещества на электроде.

При электролизе масса восстановленного или окисленного вещества всегда меньше, чем теоретически рассчитанная по законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами протекают побочные, например, взаимодействие образовавшегося вещества с электродом или электролитом, выделение наряду с металлом водорода и др. (см. пп. 4.2 и 4.4). Поэтому для учёта той части прошедшего через раствор электричества, которая расходуется на получение основного продукта, введено понятие «выход по току». Выход по току μ – отношение реальной массы Δm полученного вещества при электролизе к массе, вычисленной на основании объединённого закона Фарадея (4.3.) $\Delta m_{\text{теор}}$:

$$\mu = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{теор}}} 100 \%. \quad (4.4)$$

4.7. Задачи для самостоятельного решения

Варианты заданий для самостоятельного решения приведены в табл. 6.

Таблица 6

Варианты условий процесса электролиза

№ варианта	Теоретический вопрос	Материал электродов		Состав электролита (водный раствор или расплав) $\mu = 90\%$	Характер среды	Условия (станд. или атмосфер. воздуха)
		анод	катод			
1	Устройство и принцип работы электролизёра	Fe	Fe	FeSO ₄	pH < 7	Воздух
2	Потенциал разложения вещества	C	C	K ₂ S (расплав)	–	то же
3	Процессы, протекающие на аноде электролизёра	Ag	Ag	NiCl ₂	pH < 7	– « –
4	Процессы, протекающие на катоде электролизёра	Ag	Ag	NaCl	pH = 7	Стандарт. условия
5	Обессоливание воды электролизом	Ni	Cu	NiSO ₄	pH < 7	Воздух
6	Электролитическая очистка металлов	Fe	Fe	Al ₂ (SO ₄) ₃	pH = 7	– « –
7	Перенапряжение выделение газов на электродах	Cd	Cd	NaOH	pH > 7	– « –
8	Законы Фарадея для электролиза	Pt (гладкая)	C	KJ	pH > 7	– « –
9	Выход по току	Cd	Fe	CdSO ₄	pH < 7	– « –
10	Электрохимический эквивалент вещества	Co	Cu	CoCl ₂	pH < 7	– « –
11	Молярная масса электрохимического эквивалента	Cu	Cd	CuSO ₄	pH < 7	Стандарт. условия
12	Явление поляризации при электролизе	Co	Cu	CoCl ₂	pH = 7	Стандарт. условия
13	Получение щелочных металлов электролизом	Ag	Cu	AgNO ₃	pH < 7	Воздух
14	Сходство и различие гальванического и электролитического процессов	C	C	KCl (расплав)	–	– « –

№ варианта	Теоретический вопрос	Материал электродов		Состав электролита (водный раствор или расплав) $\mu = 90\%$	Характер среды	Условия (станд. или атмосфер. воздуха)
		анод	катод			
15	Особенности электролиза водных растворов в зависимости от характера среды	Pt (гладкая)	C	KOH	pH > 7	Стандарт. условия
16	Гальванопластика	Ni	Cu	CuSO ₄	pH < 7	Воздух
17	Гальваностегия	Cd	Cd	CdSO ₄	pH < 7	Стандарт. условия
18	Растворимые электроды	Cu	C	KJ	pH < 7	Воздух
19	Нерастворимые электроды	Ni	Fe	NiSO ₄	pH = 7	– « –
20	Электролитическое разложение воды на инертных электродах	C	C	NaF	pH = 7	– « –
21	Побочные процессы при электролизе	Fe	Fe	ZnSO ₄	pH > 7	Стандарт. условия
22	Электрохимическое шлифование металлических изделий	Ni	Ni	Cr ₂ (SO ₄) ₃	pH = 7	Воздух
23	Электролитическая ванна, типы	Pt	Pt	CuBr ₂	pH = 7	Стандарт. условия
24	Электролиз расплавов	Sn	Fe	SnSO ₄	pH < 7	Воздух
25	Электролиз водных растворов солей	Ag	Cu	AgNO ₃	pH < 7	– « –
26	Анодные процессы при электролизе растворов солей	Zn	Zn	ZnSO ₄	pH = 7	– « –
27	Катодные процессы при электролизе растворов солей	Fe	C	FeSO ₄	pH < 7	Стандарт. условия
28	Влияние характера среды на процесс электролиза	Co	Co	CoSO ₄	pH = 7	Воздух
29	Электрополирование (рассмотреть на примере)	Sn	Cu	CuSO ₄	pH = 7	Воздух

Для выполнения задания следует изучить теоретические основы процесса электролиза [2–4].

При решении задания необходимо соблюдать следующий порядок.

Во-первых, дайте развёрнутый ответ на теоретический вопрос Вашего варианта (табл. 6), затем опишите процесс электролиза водного раствора (или расплава), предложенный в табл. 6 соли при заданных условиях, считая температуру $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, плотность тока на электродах $i = 10\text{ А/м}^2$ по следующей схеме.

4.7.1. Составьте схему электролизёра, указав материал и знаки заряда анода и катода.

4.7.2. Определите частицы, которые могут принимать участие в процессах разрядки на электродах при указанном составе электролита.

4.7.3. Укажите, какие ионы раствора (или расплава) электролита будут диффундировать в анодное, какие в катодное пространство электролизёра. Напишите возможные электродные процессы, соответствующие этим ионам на аноде и на катоде, определив их потенциалы, включая электродный потенциал разрядки молекул воды с учётом рН среды и условий электролиза, а также электродный потенциал анода, если он является растворимым (табл. 1, 2, 3 Приложения).

4.7.4. Приведите значения перенапряжения выделения кислорода η_{O_2} на аноде и водорода η_{H_2} на катоде, используя табл. 4 Приложения. Величину перенапряжения выделения кислорода на материале анода необходимо прибавить к значению электродного потенциала окисления молекул воды:

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+}^{(i)} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+} + \eta_{\text{O}_2},$$

а величину перенапряжения выделения водорода на материале катода нужно вычесть из значения потенциала восстановления молекул воды:

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-}^{(i)} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-} - \eta_{\text{H}_2}.$$

4.7.5. Учитывая, что на аноде будет преимущественно протекать тот процесс, электродный потенциал которого более электроотрицателен, а на катоде процесс с более электроположительным потенциалом, запишите наиболее вероятные электродные процессы и заключите их в рамку.

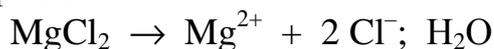
4.7.6. Вычислите массу веществ, которые выделяются на электродах в рассмотренном Вами процессе электролиза при пропускании через раствор (или расплав) электролита тока силой 5 А в течение 30 минут, если выход по току принять равным 90 %.

Порядок составления и расчёта электрохимических процессов электролиза водных растворов и расплавов электролитов приведён в примерах 1–3.

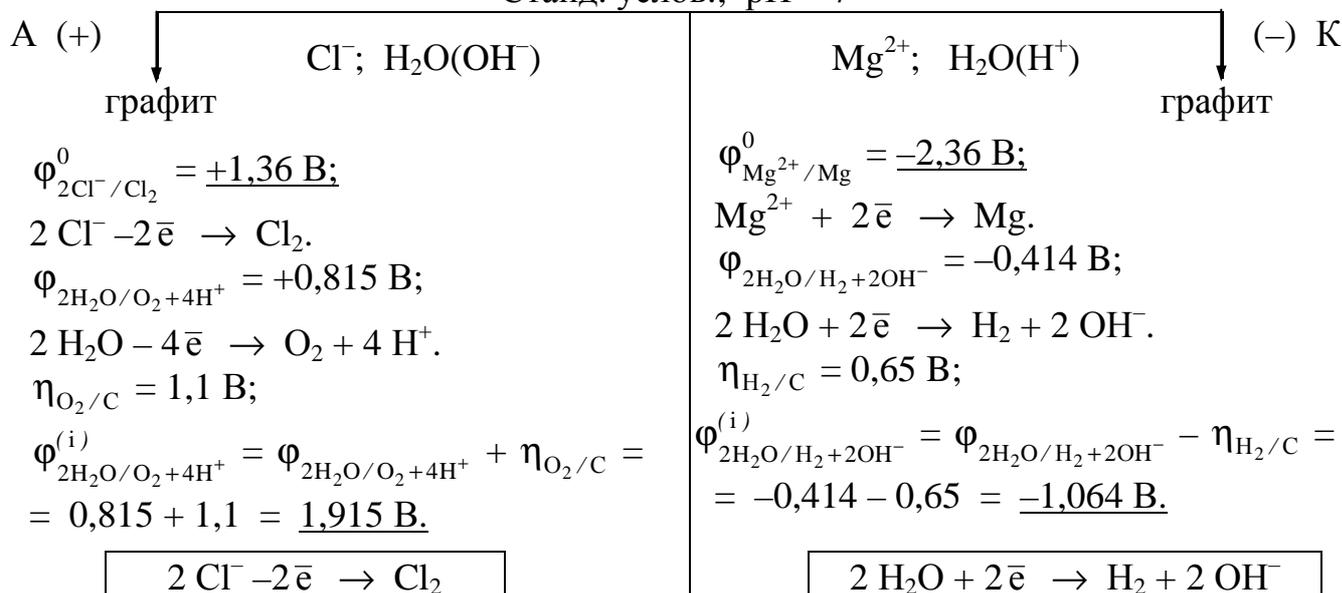
Пример 1 Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе расплава NaOH. Определите массу веществ, которые выделяются на электродах при пропускании через данный расплав тока силой 10 А в течении 20 минут, если выход по току μ составляет 80 %.

Решение

Составим схему электролиза:



Станд. услов.; pH = 7



Таким образом, на аноде выделяется хлор, на катоде водород, а в растворе образуется гидроксид магния Mg(OH)₂. Количество образовавшихся веществ можно рассчитать, используя приведённую в предыдущем примере формулу (4.3), объединяющую оба закона Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} I \tau}{F},$$

где $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль.

Масса выделившегося водорода, учитывая что $M_{\text{эк H}_2} = 1,0$ г/моль, составляет:

$$\frac{1,0 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96500} = 2,238 \text{ г.}$$

Масса выделившегося хлора, учитывая что $M_{\text{эк Cl}_2} = 35,5$ г/моль, составляет:

$$\frac{35,5 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96500} = 79,46 \text{ г.}$$

Масса образовавшегося в растворе гидроксида магния, учитывая что $M_{\text{эк Mg(OH)}_2} = 29,15$ г/моль, составляет:

$$\frac{29,15 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96500} = 62,24 \text{ г.}$$

Пример 3 Составьте схему электролиза и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на никелевых электродах (с учётом перенапряжения) при электролизе водного раствора сульфата алюминия в атмосфере воздуха, при концентрации ионов $\text{C}_{\text{Al}^{3+}} = 1$ моль/л в нейтральной среде, pH = 7. Какое веществ-

во и в каком количестве выделится на катоде, если сила тока $I = 20$ А, время электролиза 5 часов, а выход по току составляет 85 %?

Если водный раствор электролита содержит анионы кислородсодержащих кислот (NO_3^- ; SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; ClO_4^- ; MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), то на аноде они или не способны окисляться или их окисление происходит при очень высоких потенциалах (см. табл. 3 Приложения). Ввиду этого на аноде окисляются либо молекулы воды, в зависимости от внешних условий и pH среды, либо материал анода, если он растворим.

Составим схему процесса электролиза:



Атмосферный воздух; pH = 7

<p>A (+) Ni</p> <p style="text-align: center;">Ni; SO_4^{2-}; $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}^-)$</p> <p>$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = \underline{-0,25 \text{ В}}$ $\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$</p> <p>$\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = \underline{+2,01 \text{ В}}$ $2 \text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+} = +0,805 \text{ В}$ $2 \text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$</p> <p>$\eta_{\text{O}_2/\text{Ni}} = 0,70 \text{ В}$ $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+}^{(i)} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+} + \eta_{\text{O}_2/\text{Ni}} =$ $= 0,805 + 0,70 = \underline{1,505 \text{ В}}$</p> <p>Наименьшим электродным потенциалом обладает процесс окисления никеля. Следовательно, в соответствии с правилом, будет происходить процесс:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ </div>	<p style="text-align: right;">Ni (-) K</p> <p style="text-align: center;">Ni²⁺; Al³⁺; $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$</p> <p>$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = \underline{-0,25 \text{ В}}$ $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$</p> <p>$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = \underline{-1,66 \text{ В}}$ $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-} = -0,228 \text{ В}$ $2 \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$</p> <p>$\eta_{\text{H}_2/\text{Ni}} = 0,30 \text{ В}$ $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-}^{(i)} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-} - \eta_{\text{H}_2/\text{Ni}} =$ $= -0,228 - 0,30 = \underline{-0,528 \text{ В}}$</p> <p>Наибольшим электродным потенциалом обладает процесс восстановления ионов никеля. Следовательно, в соответствии с правилом, будет происходить процесс:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$ </div>
--	--

Теоретическую массу никеля, выделившегося при электролизе согласно условиям данной задачи можно рассчитать, используя известную формулу (4.3):

$$m_{\text{теор}}(\text{Ni}) = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Ni}) I \tau}{F} = \frac{29,35 \cdot 20 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 109,49 \text{ г.}$$

Учитывая, что выход по току $\mu = 85$ %, вычисляем реальную массу никеля, восстановленного на катоде:

$$\frac{109,49 \cdot 85}{100} = 93,07 \text{ г.}$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. Курс общей химии. – М.: Высш.шк., 1990.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Химия, 1985.
3. Электродные процессы. Гальванические элементы и электролиз: Методические указания / Под ред. Ю.П. Васина. – Челябинск: ЧПИ, 1988.
4. Руководство к лабораторным работам по химии: Учебное пособие / Под ред. З.Я. Иткиса. – Челябинск: ЧГТУ, 1997. Часть III
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1975.
6. Тюробаев Н.И. Электрохимия: Учебное пособие для студентов химических и биологических специальностей. – М.: Просвещение, 1977.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы металлов
($C_{Me^{n+}} = 1$ моль/л, $t = 25$ °С)

Электродная система	φ^0 , В	Электродная система	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,05	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ba ²⁺ /Ba	-2,91	Fe ³⁺ /Fe	-0,04
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	2H ⁺ /H ₂	0,00
Na ⁺ /Na	-2,71	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,01
Mg ²⁺ /Mg	-2,36	Bi ³⁺ /Bi	+0,22
Be ²⁺ /Be	-1,85	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ti ²⁺ /Ti	-1,63	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Pd ²⁺ /Pd	+0,99
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Au ³⁺ /Au	+1,50
Co ²⁺ /Co	-0,28	Au ⁺ /Au	+1,69

**Потенциалы водородного и кислородного электродов
при различных условиях ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)**

Среда и кон- центрация H^+	Парциальные давления			
	водорода		кислорода	
	101,325 кПа = 1 атм (стандартное)	$5 \cdot 10^{-5}$ кПа = $= 5 \cdot 10^{-7}$ атм (воздух)	101,325 кПа = 1 атм (стандартное)	$5 \cdot 10^{-5}$ кПа = $= 5 \cdot 10^{-7}$ атм (воздух)
	$\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$		$\Phi_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}$	
кислая, $[\text{H}^+] = 1,$ $\text{pH} = 0$	0,000	+0,186	+1,229	+1,18
нейтральная, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] =$ $= 10^{-7}, \text{pH} = 7$	-0,414	-0,228	+0,815	+0,805
щелочная, $[\text{OH}^-] = 1,$ $\text{pH} = 14$	-0,828	-0,641	+0,401	+0,391

**Стандартные электродные потенциалы некоторых
окислительно-восстановительных и газовых электродов при t = 25 °С**

Электродная система	φ^0 , В
S / S^{2-}	-0,51
Sn^{4+} / Sn^{2+}	+0,15
SO_4^{2-} / SO_2	+0,17
SO_4^{2-} / H_2S	+0,31
SO_4^{2-} / S	+0,36
$I_2 / 2 I^-$	+0,53
NO_3^- / NO_2	+0,755
Fe^{3+} / Fe^{2+}	0,77
NO_3^- / NH_4^+	0,87
NO_3^- / NO	+0,957
$Br_2 / 2 Br^-$	+1,065
NO_3^- / N_2O	+1,116
NO_3^- / N_2	+1,246
$Cr_2O_7^{2-} / 2 Cr^{3+}$	+1,33
$Cl_2 / 2 Cl^-$	+1,36
MnO_4^- / Mn^{2+}	+1,51
$S_2O_8^{2-} / 2 SO_4^{2-}$	+2,01
$F_2 / 2 F^-$	+2,87

Таблица 4

**Перенапряжение выделения водорода η_{H_2} и кислорода η_{O_2}
на различных металлах при $i = 10 \text{ A/m}^2$**

Металл	η_{H_2}	η_{O_2}	Металл	η_{H_2}	η_{O_2}
Pb	1,23	0,69	Cu	0,48	0,40
Hg	1,07	–	Ti	0,40	–
Cd	1,05	0,90	Fe	0,36	0,30
Zn	0,83	–	Ni	0,30	0,70
Al	0,70	–	Co	0,20	0,24
Sb	0,67	–	Pd	0,15	0,94
Ag	0,65	0,50	W	0,13	–
Графит	0,65	1,10	Pt (гладкая)	0,07	1,18
Sn	0,63	–	Au	0,04	1,34
Mn	0,50	–	Pt (платинированная)	0,00	0,70
Bi	0,48	–			

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Окислительно-восстановительные реакции	
1.1. Общие понятия	3
1.2. Задания для самостоятельного решения.....	4
2. Гальванические элементы	
2.1. Электродные потенциалы.....	11
2.2. Типы электродов	12
2.3. Гальванические элементы. Явление поляризации	
2.3.1. Понятие о гальванических элементах (ГЭ)	13
2.3.2. Поляризация в гальванических элементах	14
2.4. Задачи для самостоятельного решения.....	15
3. Коррозия и защита металлов	
3.1. Радиационная коррозия	19
3.2. Биохимическая коррозия	19
3.3. Химическая коррозия.....	19
3.4. Электрохимическая коррозия	21
3.5. Методы защиты металлов от коррозии	
3.5.1. Рациональное конструирование	23
3.5.2. Изоляция металла от окружающей коррозионной среды.....	23
3.5.3. Защита металлов от биокоррозии.....	23
3.5.4. Обработка коррозионной среды	24
3.5.5. Легирование	24
3.5.6. Нанесение металлических покрытий	24
3.5.7. протекторная защита.....	24
3.5.8. Катодная или анодная поляризация	25
3.6. Задания для самостоятельного решения.....	25
4. Электролиз	
4.1. Общие положения	28
4.2. Поляризация при электролизе	29
4.3. Последовательность процессов окисления и восстановления частиц на электродах.....	30
4.4. Электролиз расплавов.....	30
4.5. Электролиз водных растворов	31
4.6. Количественные соотношения при электролизе. Законы Фарадея	32
4.7. Задачи для самостоятельного решения.....	33
Библиографический список.....	39
Приложение	40

Стандартные электродные потенциалы металлов
 ($C_{Me^{n+}} = 1$ моль/л, $t = 25$ °C)

Электродная система	φ^0 , В	Электродная система	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,05	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ba ²⁺ /Ba	-2,91	Fe ³⁺ /Fe	-0,04
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	2H ⁺ /H ₂	0,00
Na ⁺ /Na	-2,71	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,01
Mg ²⁺ /Mg	-2,36	Bi ³⁺ /Bi	+0,22
Be ²⁺ /Be	-1,85	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ti ²⁺ /Ti	-1,63	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Pd ²⁺ /Pd	+0,99
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Au ³⁺ /Au	+1,50
Co ²⁺ /Co	-0,28	Au ⁺ /Au	+1,69

**Потенциалы водородного и кислородного электродов
при различных условиях (t = 25 °C)**

Среда и кон- центрация H ⁺	Парциальные давления			
	водорода		кислорода	
	101,325 кПа = 1 атм (стандартное)	5·10 ⁻⁵ кПа = = 5·10 ⁻⁷ атм (воздух)	101,325 кПа = 1 атм (стандартное)	5·10 ⁻⁵ кПа = = 5·10 ⁻⁷ атм (воздух)
	Φ _{2H⁺/H₂}		Φ _{O₂+4H⁺/2H₂O}	
<i>Кислая,</i> [H ⁺] = 1, pH = 0	0,000	+0,186	+1,229	+1,18
<i>Нейтральная,</i> [H ⁺] = [OH ⁻] = = 10 ⁻⁷ , pH = 7	-0,414	-0,228	+0,815	+0,805
<i>Щелочная,</i> [OH ⁻] = 1, pH = 14	-0,828	-0,641	+0,401	+0,391

**Стандартные электродные потенциалы некоторых
окислительно-восстановительных и газовых электродов при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Электродная система	φ^0 , В
S / S^{2-}	-0,51
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$	+0,31
$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$	+0,36
$\text{I}_2 / 2 \text{I}^-$	+0,53
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2$	+0,755
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$	0,87
$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	+0,957
$\text{Br}_2 / 2 \text{Br}^-$	+1,065
$\text{NO}_3^- / \text{N}_2\text{O}$	+1,116
$\text{NO}_3^- / \text{N}_2$	+1,246
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}$	+1,33
$\text{Cl}_2 / 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2 \text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{F}_2 / 2 \text{F}^-$	+2,87

**Перенапряжение выделения водорода η_{H_2} и кислорода η_{O_2}
на различных металлах при $i = 10 \text{ А/м}^2$**

Металл	η_{H_2}	η_{O_2}	Металл	η_{H_2}	η_{O_2}
Pb	1,23	0,69	Cu	0,48	0,40
Hg	1,07	–	Ti	0,40	–
Cd	1,05	0,90	Fe	0,36	0,30
Zn	0,83	–	Ni	0,30	0,70
Al	0,70	–	Co	0,20	0,24
Sb	0,67	–	Pd	0,15	0,94
Ag	0,65	0,50	W	0,13	–
Графит	0,65	1,10	Pt (гладкая)	0,07	1,18
Sn	0,63	–	Au	0,04	1,34
Mn	0,50	–	Pt (платинированная)	0,00	0,70
Bi	0,48	–			