

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

И.А. ЗАБЕЛИНА, Л.В. ЯСЮКЕВИЧ

Методическое пособие

для самостоятельной подготовки
к лабораторным занятиям по курсу

ХИМИЯ

для студентов всех специальностей **БГУИР**

в 2-х частях

ЧАСТЬ 2

МИНСК 2006

Забелина И.А., Ясюкевич Л.В.

Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям по курсу "Химия" студентов всех специальностей БГУИР. В 2-х ч. Ч. 2.

Пособие содержит теоретические сведения, примеры решения типовых задач, индивидуальные задания и материалы для тестового контроля знаний, литературу и справочные данные по двум важнейшим темам курса "Химия" "Электрохимические явления и процессы" и "Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии".

Пособие предназначено для активизации самостоятельной работы студентов при изучении учебного материала и при подготовке к лабораторным занятиям, а также обеспечивает эффективный контроль усвоения материала.

© И.А. Забелина, Л.В. Ясюкевич, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Теоретические сведения к занятию № 3.....	4
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ	4
3.1. Значимость изучаемой темы	4
3.2. Требования к исходному уровню знаний и умений	4
3.3. Содержание темы. Основные понятия и определения.....	4
3.3.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	5
3.3.2. Электродные потенциалы	8
3.3.3. Гальванические элементы.....	12
3.3.4. Электролиз.....	16
3.4. Примеры решения типовых задач	25
3.5. Контроль усвоения темы	32
3.5.1. Индивидуальные задания.....	32
3.5.2. Вопросы для тестового контроля знаний.....	36
Теоретические сведения к занятию № 4.....	40
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	40
4.1. Значимость изучаемой темы	40
4.2. Требования к исходному уровню знаний и умений	40
4.3. Содержание темы. Основные понятия и определения.....	40
4.3.1. Электрохимическая коррозия.....	41
4.3.2. Методы защиты металлов от коррозии	45
4.4. Примеры решения типовых задач	46
4.5. Контроль усвоения темы	49
4.5.1. Индивидуальные задания.....	49
4.5.2. Вопросы: для тестового контроля знаний.....	52
Литература.....	56
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	57

Теоретические сведения к занятию № 3

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ

3.1. Значимость изучаемой темы

Электрохимия – раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

Знание законов электрохимии имеет важное значение для развития многих отраслей науки и техники.

Электрохимия открыла принципиально новые и перспективные методы получения материалов с высокими физико-химическими характеристиками. Электрохимические явления лежат в основе таких процессов, как электросинтез, электролитическое травление и полирование, оксидирование, создание контактов, получение защитных антикоррозионных покрытий и др. Электрохимические закономерности используются при исследовании свойств, обработке материалов, в технологии изготовления и при эксплуатации современных приборов.

3.2. Требования к исходному уровню знаний и умений

Чтобы легче было разобраться в вопросах данной темы, нужно знать следующие вопросы школьного (ш) и вузовского (в) курсов химии.

1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Составление уравнений ОВР методом электронного баланса (ш).
2. Электролиты. Электролитическая диссоциация (ш, в).
3. Характеристики растворов электролитов (активность, концентрация, степень и константа диссоциации) (в).
4. Ионное произведение воды. Водородный показатель (в).
5. Химическое равновесие. Константа равновесия (в).
6. Определение возможности и направления протекания обратимых процессов. Свободная энергия Гиббса (в).

Если по вопросам исходного уровня имеется пробел, заполните его, проработав соответствующие разделы лекционного курса, методического пособия или учебника.

Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988

Коровин Н.В. Курс общей химии. – М., 1998.

Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям по курсу "Химия". В 2 ч. Ч.1. – Мн.: БГУИР, 1998.

3.3. Содержание темы. Основные понятия и определения

Электрохимические явления – явления, связанные с протеканием гетерогенных окислительно-восстановительных реакций на границе раздела фаз

(проводник 1 рода - проводник 2 рода), характерной особенностью которых является изменение характера электрической проводимости на этой границе. Электронная проводимость металла или полупроводника сменяется ионной проводимостью раствора, расплава или твердого электролита. Такая смена характера проводимости сопровождается электрохимическими превращениями тех или иных веществ: их восстановлением с присоединением электронов или окислением с отдачей электронов.

Электрохимические процессы – процессы прямого превращения химической энергии гетерогенных окислительно-восстановительных реакций в электрическую и обратно.

Электрохимические системы – системы, в которых осуществляется взаимное превращение электрической и химической форм энергии, благодаря пространственной локализации электронных переходов от восстановителя к окислителю, что достигается исключением прямого контакта между ними. Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, опущенных в электролит и соединенных между собой металлическим проводником.

Электрохимические системы можно разделить на две основные группы:

- 1) гальванические элементы (химические источники тока), в которых химическая энергия превращается в электрическую;
- 2) электролизные системы, в которых химические превращения происходят за счет внешней электрической энергии.

3.3.1. Окислительно-восстановительные реакции

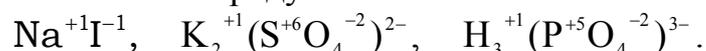
Любая химическая реакция, протекающая с выделением энергии, может служить источником электрической энергии, но непосредственно в электрическую энергию можно преобразовать только энергию, выделяющуюся в результате окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются такие, которые протекают с изменением степеней окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления – число электронов, смещенных от атома данного элемента или к атому данного элемента в соединении. Положительная степень окисления обозначает число электронов, которые смещаются от данного атома, отрицательная степень окисления – число электронов, которые смещаются к данному атому.

Для определения степени окисления атомов в свободном состоянии и химических соединениях следует руководствоваться следующими положениями:

1. Алгебраическая сумма степеней окисления в соединении равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона:



2. Степень окисления атомов в простых веществах (H_2^0 , O_2^0 , Zn^0 , Cu^0 и т.д.) равна нулю, т.к. в данном случае нет смещения электронов к какому-либо из атомов.

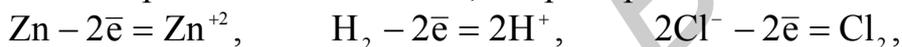
3. Степень окисления атомов простых ионных соединений по знаку и величине равна заряду ионов (Na^+Cl^- , K^+I^- и т.д.).

4. Атомы кислорода в соединениях проявляют степень окисления "-2" (исключение – фторокислород $O^{+2}F_2$ и пероксиды $Me_2O_2^{-1}$); атомы водорода – "+1" (исключение – гидриды металлов MeH_n^{-1}); щелочные металлы во всех соединениях проявляют степень окисления "+1" (Li, K, Na и т.д.), щелочно-земельные – "+2" (Mg, Zn, Cd), алюминий – "+3".

5. Для элементов, проявляющих переменную степень окисления, высшая положительная степень окисления численно равна номеру группы в периодической системе, низшая отрицательная степень окисления у элементов групп IVA – VIIA равна разности $8 - \text{№ группы}$.

Любая ОВР состоит из процессов **окисления** и **восстановления**.

Окисление – процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, степень окисления при этом повышается, например:



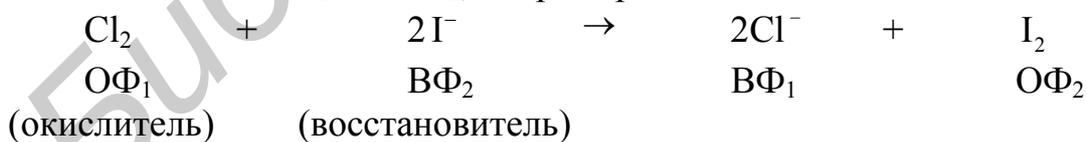
Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**, проявляют восстановительные свойства, являются восстановленной формой (ВФ) данной реакции и переходят в окисленную форму (ОФ).

Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, степень окисления при этом понижается, например:



Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются **окислителями**, проявляют окислительные свойства в данной ОВР, являются окисленной формой (ОФ) и переходят в восстановленную (ВФ).

В ходе ОВР процессы окисления и восстановления могут протекать только одновременно. Таким образом, в ОВР всегда участвуют две сопряженные пары. Одна из них соответствует переходу окислителя $ОФ_1 \rightarrow ВФ_1$, другая переходу восстановителя $ВФ_2 \rightarrow ОФ_2$, например:



Если обозначить ВФ через Red (reducer – восстановитель, англ.), а ОФ через ОХ (oxidizer – окислитель, англ.), то любую ОВР можно представить схематически:



Поскольку электроны в окислительно-восстановительных реакциях переходят только от восстановителя к окислителю, а молекулы исходных веществ и продуктов реакции электронейтральны, то число электронов, отданных восстановителем, всегда должно быть равно числу электронов, принятых окислите-

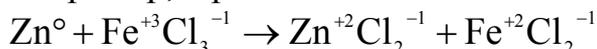
лем. Это положение называется **принципом электронного баланса** и лежит в основе нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

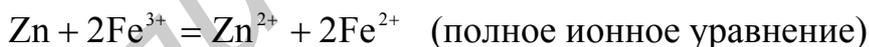
Согласно принципу электронного баланса при составлении уравнений ОВР должно соблюдаться равенство числа одних и тех же атомов до и после реакции и равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ. Коэффициенты в уравнениях ОВР могут быть найдены методом электронного баланса и ионно-электронным методом*.

При использовании метода электронного баланса число отданных или принятых электронов определяется по разности степеней окисления элементов в исходном и конечном состояниях.

Например, в реакции



восстановителем будет Zn, который отдает свои электроны иону железа и повышает свою степень окисления ($0 \rightarrow +2$). Окислителем будет ион Fe^{+3} , который принимает электрон от цинка и переходит в ион Fe^{+2} , понижая свою степень окисления ($+3 \rightarrow +2$). Для нахождения коэффициентов в уравнении реакции записываются отдельно уравнения процессов окисления и восстановления. Указывается число отданных и принятых электронов, затем уравнивается общее число электронов путем подбора дополнительных множителей по правилу наименьшего общего кратного, суммируются уравнения обеих полуреакций:



Для определения направления и полноты протекания реакций между окислительно-восстановительными системами в водных растворах используются значения электродных потенциалов этих систем (раздел 3.3.2).

В основе работы электрохимических систем лежат гетерогенные окислительно-восстановительные (электрохимические) реакции, в которых ВФ и ОФ находятся в разных фазах: металл (ВФ, твердая фаза) – раствор или расплав электролита (ОФ, жидкая фаза). Процессы окисления и восстановления в этих системах пространственно разделены и происходят в двойном электрическом слое у электродов, находящихся в замкнутом контуре.

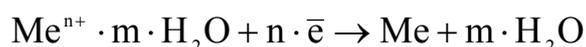
*Ионно-электронный метод не используется для составления уравнений ОВР в рамках лабораторных занятий, поэтому в данном пособии не рассматривается.

3.3.2. Электродные потенциалы

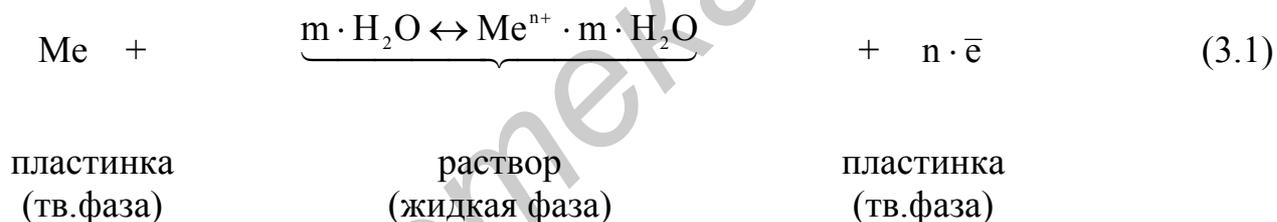
Электрод – это электрохимическая система, состоящая минимум из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью, проводника I рода (металл или полупроводник) и ионного проводника, проводника II рода (раствор или расплав электролита).

Рассмотрим систему: металл – раствор электролита (вода или водный раствор соли металла). Все металлы характеризуются свойством в большей или в меньшей степени растворяться в воде. Под действием полярных молекул (диполей) воды ионы поверхностного слоя металла отрываются в гидратированном состоянии переходят в жидкость: $Me + m \cdot H_2O \rightarrow Me^{n+} \cdot m \cdot H_2O + n \cdot \bar{e}$

Растворение металла – это процесс окисления. При этом пластина металла заряжается отрицательно (из-за появления в ней избыточных электронов), а слой электролита у ее поверхности – положительно. В результате электростатического притяжения противоположных зарядов на границе металл – раствор возникает **двойной электрический слой**. С увеличением концентрации катионов у поверхности металла становится вероятным обратный процесс – восстановление ионов металла:



Когда скорости указанных процессов сравниваются, в системе устанавливается подвижное равновесие:



Для упрощения гидратационную воду в уравнение реакции не включают, и оно записывается в виде



Электродным потенциалом (φ , В) называется разность (скачок) потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое между металлом и жидкой фазой.

Количественной характеристикой равновесия является величина константы равновесия. Для гетерогенной реакции (3.2) при $P = \text{const}$

$$K_p = K_c = C_{Me^{n+}} \quad (3.3)$$

Состояние равновесия зависит от активности металла и концентрации его ионов в растворе.

При погружении металла не в воду, а в раствор его соли равновесие (3.2) смещается. Повышение концентрации ионов данного металла в растворе облег-

чает процесс перехода ионов из раствора в металл, и равновесие установится при другом потенциале металла.

Активные металлы (Zn, Cd, Fe и др.) легче растворяются в воде (окисляются). Равновесие (3.2) смещается вправо ($K_C > 1$). Например, $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_C = C_{Zn^{2+}} = 10^{19}$). В растворах собственных солей такие металлы также будут заряжаться отрицательно, но в меньшей степени, чем в чистой воде.

Для малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. Равновесие (3.2) смещается влево ($K_C < 1$).

Например, $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_C = C_{Cu^{2+}} = 10^{-18}$).

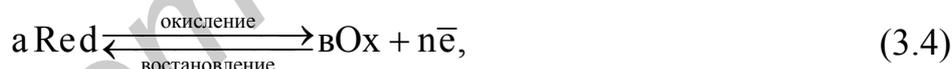
В этом случае имеющиеся в растворе ионы адсорбируются на металле с большей скоростью, чем происходит переход ионов из металла в раствор. При этом поверхность металла заряжается положительно, а раствор отрицательно (избыток анионов соли).

Схематическое изображение электродов отражает участников электродного равновесия. Например:



Вертикальная черта обозначает границу раздела фаз, на которой протекает электродный процесс.

Во всех случаях причиной возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз и скачка потенциала в нем является окислительно-восстановительный процесс на поверхности электрода:



где Red – восстановленная, форма участников электродного процесса,
Ox – окисленная форма участников электродного процесса,
a и v – стехиометрические коэффициенты.

Следовательно, электродный потенциал является количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств системы.

Электродный потенциал зависит не только от природы электрода, но и от концентрации ионов в растворе, температуры. Поэтому сопоставить свойства электрохимических систем по их потенциалам можно тогда, когда они находятся в сходных условиях. Для этого пользуются понятием **стандартного электродного потенциала**.

Стандартным электродным потенциалом называется потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление газообразных веществ 101,325 кПа, температура 298 К, концентрация потенциал определяющих ионов, равная 1 моль/л) относительно другого электрода – электрода сравнения. Основным электродом сравнения является водородный электрод ($Pt, H_2 \mid 2H^+$) в

растворе H_2SO_4 с $C_{H^+} = 1$ моль/л. При давлении $P = 101,325$ кПа. **Потенциал водородного электрода в стандартных условиях принят равным нулю.**

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд металлов – ряд напряжений металлов (Приложение).

Ряд напряжений характеризует:

1. Чем выше находится металл (чем меньше значение его потенциала), тем он химически активнее, легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов и наоборот.

2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов солей.

3. Все металлы, стоящие в ряду выше водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот.

4. Из двух металлов активнее тот, потенциал которого меньше, поэтому условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}, \quad (3.5)$$

где $\varphi_{\text{ок}}$ и $\varphi_{\text{вос}}$ – электродные потенциалы окислителя и восстановителя соответственно.

Электродный потенциал любой окислительно-восстановительной системы (3.4), находящийся в не стандартных условиях, можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ок/Red}} = \varphi_{\text{Ок/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C_{\text{Ок}}^b}{C_{\text{Red}}^a}, \quad (3.6)$$

где $\varphi_{\text{Ок/Red}}$ – равновесный электродный потенциал;

$\varphi_{\text{Ок/Red}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314$ Дж/ моль·К;

T – температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции;

$C_{\text{Ок}}^b$ и C_{Red}^a – концентрации окисленной и восстановленной форм электродов, в степенях стехиометрических коэффициентов в уравнении электродной реакции (3.4).

Электроды, обратимые относительно своих ионов в растворе электролита, называются **электродами I-го рода**. К ним относятся металлические и газовые электроды: водородный, кислородный.

Для расчета потенциалов указанных электродов уравнение Нернста (3.6) можно упростить. Учитывая, что в реальных условиях температура близка к 298 К, при подстановке значений в уравнение (3.6) считаем $T = 298$ К, $R = 8,314$ Дж/ моль·К, $F = 96500$ Кл и, введя множитель $2,3$, (переход к десятичным логарифмам), получим

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}^b}{C_{\text{Red}}^a}, \quad (3.7)$$

Металлические электроды

Схема	$\text{Me} \text{Me}^{n+}$
Уравнение электродной реакции	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$
Уравнение Нернста	

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (3.8)$$

Водородный электрод

Схема	$\text{Pt}, \text{H}_2 2\text{H}^+$
Уравнение электродной реакции	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad \text{pH} < 7$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH}^- \quad \text{pH} \geq 7$

$$\text{Уравнение Нернста} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}},$$

$$\text{или } \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} \quad (3.9)$$

(т.к. $\varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$; $n = 2$; $-\ln C_{\text{H}^+} = \text{pH}$).

Кислородный электрод

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением pH среды и парциального давления водорода.

Схема	$\text{Pt}, \text{O}_2 4\text{OH}^-$
Уравнение электродной реакции	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad \text{pH} \geq 7$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{pH} < 7$

$$\text{Уравнение Нернста} \quad \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = \varphi^{\circ}_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4},$$

$$\text{или } \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH}, \quad (3.10)$$

(т.к. $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,4 \text{ В}$; $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$; $n = 4$; $-\ln C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$; $\text{pH} + \text{pOH} = 14$).

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH среды.

При расчете потенциалов газовых электродов наиболее часто используются выражения (3.9) и (3.10).

3.3.3. Гальванические элементы

Гальванический элемент – электрохимическое устройство, в котором самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция; при этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены и происходят в двойном электрическом слое у электродов, находящихся в замкнутом контуре.

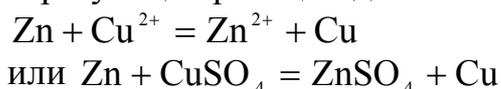
Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Электрод, на котором в ходе реакции происходит **процесс окисления**, называется **анодом**; электрод, на котором осуществляется **восстановление** – **катодом**.

Зависимость величин электродных потенциалов от природы электродов и концентрации потенциалоопределяющих ионов обуславливает существование **химических** и **концентрационных** гальванических элементов.

Химическим называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов различной химической природы. Примером химического гальванического элемента может служить элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из цинкового ($\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$) и медного ($\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$) электродов (цинковая и медные пластинки погружены в 1М растворы ZnSO_4 и CuSO_4 соответственно). Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя и замыкания внутренней цепи растворы электролитов соединяются проводником II рода (электролитический мостик или пористая перегородка). Если соединить пластинки во внешней цепи металлическим проводником, то вследствие разности потенциалов цинка и меди ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ В}$) часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается).

Обе системы $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ стремятся снова к равновесию за счет окисления цинка $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ и восстановления ионов меди $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ на медном электроде. Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая постоянный переход электронов по внешней цепи от цинка к меди – электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи **анионы** SO_4^{2-} перемещаются в растворе от медного электрода к цинковому

(аноду), а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} – к медному (катоде). Суммарное уравнение токообразующей реакции данного элемента имеет вид:



Указанные процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы.

Правила схематической записи гальванического элемента

1. Запись электрохимического элемента, состоящего из стандартного водородного и данного электрода, начинается с водородного электрода.

2. Следует строго различать знаки электродов и их названия.

Названия электродам даются в соответствии с процессами, которые на них протекают: анод – процессы окисления; катод – процессы восстановления.

Для внешней цепи гальванического элемента электрод с меньшим значением электродного потенциала (выше расположен в табл. приложения) будет отрицательным полюсом (концентрация электронов больше), электрод с большим значением электродного потенциала будет положительным полюсом (концентрация электронов меньше).

Анод "-"; катод "+";

$$\varphi_k > \varphi_a.$$

3. Одна вертикальная черта в записи обозначает границу раздела фаз между проводником I рода и проводником II рода. Двойная черта (||) указывает на границу раздела между проводниками II рода – между растворами электролитов.

Фазы записываются в той последовательности, в которой они соприкасаются друг с другом.

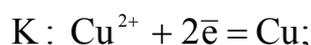
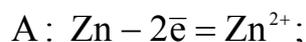
4. Самопроизвольному протеканию электрохимической реакции в гальваническом элементе соответствует запись слева активного электрода (анода), так как электроны самопроизвольно могут переходить только от электродов с высокой концентрацией электронов (электродов с меньшим φ) на электроды, где их концентрация ниже (электроды с большим φ).

5. Схема гальванического элемента обязательно предусматривает указанные отдельно процессы, идущие на электродах, и токообразующую реакцию данного элемента.

В соответствии с указанными правилами схема элемента Даниэля-Якоби имеет вид



или



Главный критерий работы гальванического элемента – самопроизвольное протекание токообразующей реакции в данном направлении, т.е. положительное значение ЭДС соответствующего элемента:

$$E > 0, E = \varphi_k - \varphi_a > 0 \quad (3.11)$$

Таким образом, ЭДС элемента Даниэля-Якоби рассчитывается так:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Под воздействием разности потенциалов (E) в ходе окислительно-восстановительного процесса происходит перенос электронов. Максимальная электрическая работа этого процесса равна произведению заряда на разность потенциалов:

$$A_m = n \cdot F \cdot E \quad (3.12)$$

где E – ЭДС процесса,

F – число Фарадея,

n – число электронов, приходящихся на одну частицу.

Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается, т.е. $A_m = -\Delta G$ и, следовательно,

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) показывает связь химической и электрической энергий.

В то же время в обратимом процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$A_m = -\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K_c = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c, \quad (3.14)$$

где $K_c = K_p$ – константа равновесия.

Таким образом, зная термодинамические характеристики (ΔG) процесса, можно рассчитать ЭДС:

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (3.15)$$

и, наоборот, по известному значению ЭДС можно определить изменение свободной энергии Гиббса и константу равновесия, определяющую глубину протекания этого процесса:

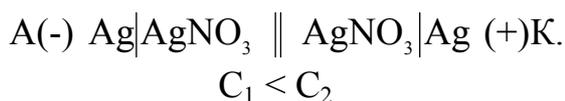
$$\ln K_c = \frac{n \cdot F \cdot E}{2,3 \cdot R \cdot T} = \frac{n \cdot E}{0,059} \quad (3.16)$$

где $2,3 \cdot R \cdot T / F = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 / 96500 = 0,059$.

Концентрационным называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов одинаковой природы, опущенных в раствор с различной концентрацией потенциалопределяющих ионов. Гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации ионов в растворах электролитов.

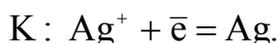
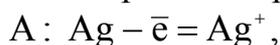
Например:

а) концентрационный элемент составлен из двух металлических электродов:



Электрод в растворе с меньшей концентрацией ионов, имеющий меньшее значение потенциала (φ), является анодом. Электрод в растворе с большей концентрацией, имеющий большее значение потенциала (φ) – катодом.

Уравнения электродных процессов имеют вид

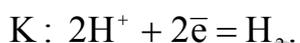
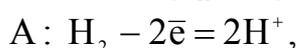
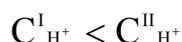


ЭДС элемента определяется соотношением концентраций ионов и рассчитывается по уравнению

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (3.17)$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации ионов у анода и катода ($C_1 < C_2$);

б) концентрационный элемент, состоящий из двух газовых (водородных) электродов:



Величина потенциала водородного электрода зависит от концентрации ионов H^+ в растворе, парциального давления водорода и вычисляется по уравнению

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (3.18)$$

Учитывая, что $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм (101325 Па)}$, получим $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg C_{\text{H}^+}$

ЭДС такого элемента рассчитывается по уравнению

$$E = 0,059 \cdot \ln \frac{C_{\text{H}^+}^{II}}{C_{\text{H}^+}^I} \quad (3.19)$$

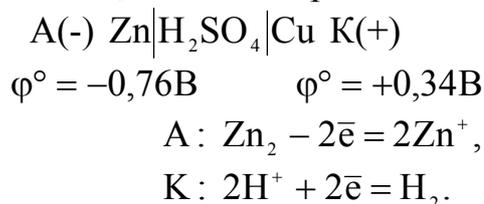
Явления поляризации в гальванических элементах

ЭДС работающего гальванического элемента всегда меньше теоретически рассчитанной и соответствующей обратимой электрохимической реакции. Это явление обусловлено **поляризацией электродов**.

Поляризацией называется смещение величин электродных потенциалов от их равновесных значений.

В элементе Даниэля-Якоби растворение (окисление) приводит к увеличению концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое. В результате потенциал анода увеличивается (3.4). У медного электрода (катода) концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается, что приводит к снижению потенциала катода (3.4). Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется **концентрационной поляризацией**.

В элементе Вольта, схема которого имеет вид



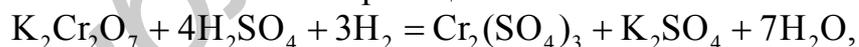
происходит :концентрационная поляризация анода, вызванная растворением (окислением) цинка.

В то же время поверхность медного катода насыщается водородом, образуется "водородный электрод", потенциал которого имеет более отрицательное значение по сравнению с медным. По мере работы такого элемента возможно падение ЭДС до минимального значения:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,76 \text{ В} \quad (\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0)$$

Поляризация, вызванная изменением :химической природы электрода, называется **химической**.

При эксплуатации гальванических элементов важное значение имеет процесс устранения поляризации – **деполяризация**. Для уменьшения поляризации используется физическая деполяризация: перемешивание раствора, механическое удаление газа; а также химические деполяризаторы: вещества, вступающие в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию. Например, химическая поляризация, вызванная выделением водорода, снижается под действием сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , O_2 и др.). Так, в элементе Вольта при добавлении в катодное пространство $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает окислительно-восстановительная реакция



в ионной форме



в результате которой водород окисляется и выводится из сферы электродной реакции.

3.3.4. Электролиз

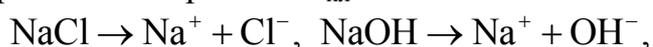
Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролизная система состоит из двух проводников 1-го рода (электроды), проводника 2-го рода (раствор или расплав электролита) и источника постоянного тока.

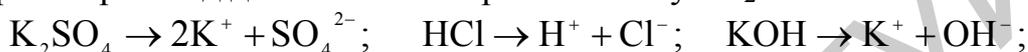
Катодом при электролизе является электрод, подключенный к отрицательному полюсу внешнего тока. На катоде протекает процесс восстановления. **Анодом** является электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока. На аноде идет процесс окисления. Восстановительное и окислительное действия электрического тока сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

В водных растворах и расплавах электролиты диссоциированы на ионы:

1) в расплавах при $T \geq T_{пл.}$:



2) в растворах под действием полярных молекул H_2O :



В водных растворах, кроме ионов электролита, находятся молекулы H_2O , способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде, и ионы H^+ и OH^- , концентрация которых определяется средой (значение pH).

В нейтральных средах

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ моль/л} \quad pH = 7$$

В кислых средах

$$C_{H^+} > C_{OH^-}, \quad pH < 7, \\ (pH = 0 \div 7)$$

В щелочных средах

$$C_{H^+} < C_{OH^-}, \quad pH > 7, \\ (pH = 7 \div 14).$$

При отсутствии внешнего электрического поля ионы находятся в беспорядочном движении. Если в раствор или расплав электролита поместить два электрода и подсоединить их к источнику постоянного тока, то движение ионов станет направленным: положительные ионы (катионы) будут двигаться к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду. В растворах электролитов диполи (полярные молекулы) H_2O ориентированы положительными полюсами к катоду, отрицательными – к аноду.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов: состава электролита, pH среды, концентрации ионов электролита, материала электродов, режима электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.)

Основным критерием, определяющим преимущество того или иного электрохимического процесса, являются величины стандартных электродных потенциалов. Чем больше значение потенциала, тем легче протекает процесс восстановления ОФ (окисленной формы) системы (катионы Me^{n+} , H^+ молекулы H_2O). Чем меньше значение потенциала, тем легче окисляется ВФ (восстановленная форма) системы (анионы кислотных остатков, OH^- , молекулы H_2O). Поэтому на катоде восстанавливаются в первую очередь ОФ с наибольшим потенциалом, а на аноде окисляются ВФ с наименьшим потенциалом.

В реальных электролизных системах накопление продуктов электролиза на электродах может изменять их природу и величины электродных потенциалов. Наблюдается явление **химической поляризации**. В результате между электродами возникает разность потенциалов, направленная против внешней ЭДС (внутренний гальванический элемент). Катод становится анодом, анод – катодом. Процессы на электродах идут в противоположных электролизу направлениях.

ЭДС внутреннего гальванического элемента называется **ЭДС поляризации** ($E_{\text{поляр}}$). Электролиз возможен при условии компенсации внутренней ЭДС внешним напряжением.

Величина избыточного напряжения, которое нужно подать на электроды для преодоления поляризации называется **перенапряжением** ($\eta_{\text{к}}$ – перенапряжение вещества на катоде, $\eta_{\text{а}}$ – перенапряжение вещества на аноде). Численное значение η зависит от природы выделяемого вещества, материала электрода, состояния его поверхности, плотности тока и других факторов. Перенапряжение металлов при их выделении на катоде невелико, им, как правило, пренебрегают. Велики перенапряжения при выделении газов, особенно H_2 и O_2 .

Таким образом, минимальный потенциал, при котором процесс электролиза становится возможным, называемый **потенциалом** или ЭДС разложения электролита, равен

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{поляр}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}} \quad (3.20)$$

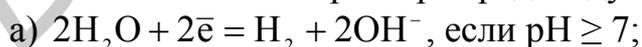
Названные выше факторы позволяют сформулировать основные практические правила для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе.

Электролиз растворов электролитов

Катодные процессы

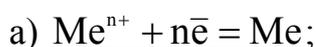
На катоде могут **восстанавливаться**: катионы Me^{n+} , ионы H^+ ($\text{pH} < 7$), молекулы H_2O ($\text{pH} \geq 7$).

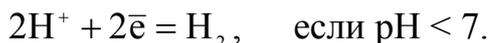
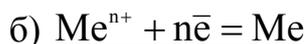
1. Катионы металлов, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов от Li до Al включительно, из водных растворов не восстанавливаются, а в зависимости от характера среды идут реакции:



Происходит выделение H_2 из молекул H_2O или ионов H^+ ,

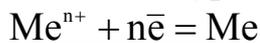
2. Катионы металлов от Mn до H восстанавливаются одновременно с молекулами H_2O или ионами H^+ .





Происходит осаждение металла и выделение H_2 . Так как $\eta_{\text{H}_2} > \eta_{\text{Me}}$ процесс выделения металла является преобладающим.

3. Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после H, восстанавливаются по уравнению



Если в растворе или расплаве электролита одновременно находятся катионы нескольких металлов и их концентрации примерно одинаковы, то при электролизе первыми восстанавливаются катионы металла с большим значением электродного потенциала. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($\varphi^\circ = +0,79\text{В}$), затем катионы меди ($\varphi^\circ = +0,34\text{В}$) и последними – катионы железа ($\varphi^\circ = -0,44\text{В}$).

Анодные процессы

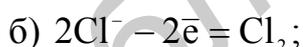
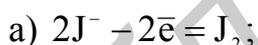
На аноде могут окисляться: анионы электролита, молекулы H_2O ($\text{pH} < 7$), ионы OH^- ($\text{pH} > 7$), металл анода.

Характер окислительных процессов определяется прежде всего материалом анода. Различают инертные (нерастворимые) и активные (растворимые) аноды.

Инертные (нерастворимые) электроды изготовлены обычно из графита, угля, платины; в процессе электролиза они химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

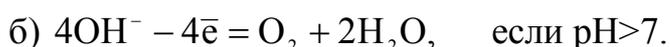
При использовании инертного анода на нем идут процессы окисления в следующей последовательности.

1. В первую очередь окисляются элементарные анионы безкислородных кислот (S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- и т.п.):



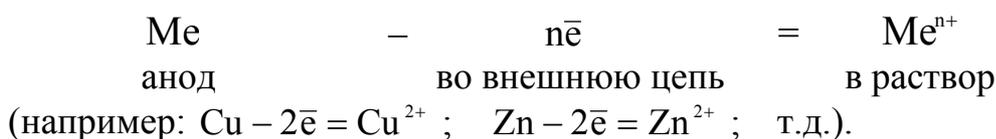
Примечание: чем меньше потенциал, тем легче происходит окисление.

2. Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , NO_2^- и т.п.) и анион F^- из водных растворов не окисляются. В зависимости от характера среды идут реакции:



Происходит выделение O_2 из молекул H_2O или ионов OH^- .

При использовании **активного (растворимого)** анода (из меди, цинка, никеля, серебра и других металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла анода:



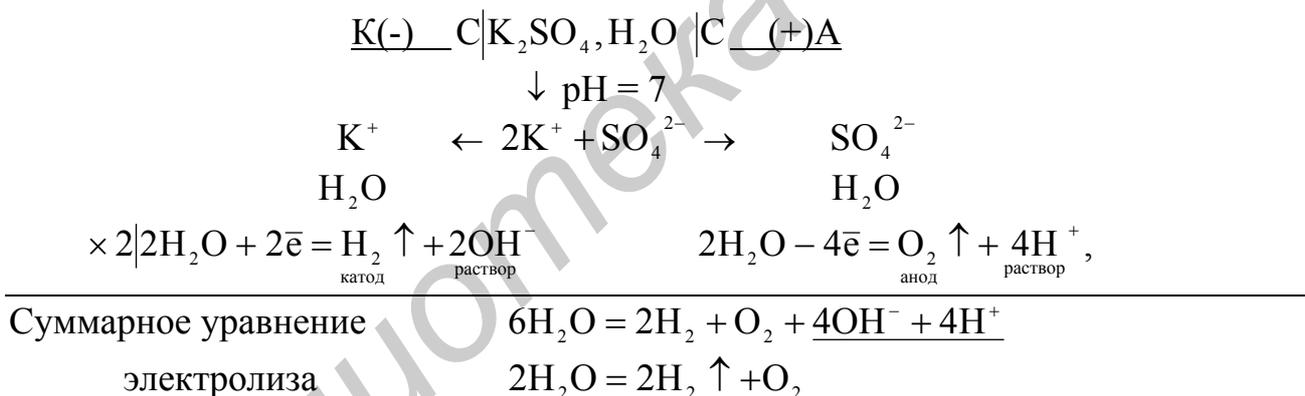
Рассмотрим примеры схем электролиза водных растворов электролитов.

Электролиз раствора K_2SO_4 на инертных (графитовых) электродах

При записи схемы электролиза соблюдается определенная условность в ее обозначении. Указывается материал электродов, заряды электродов. Отрицательный электрод (катод) принято изображать слева, положительный (анод) – справа. Вертикальная черта обозначает границу раздела фаз: электрод – раствор. Указывается состав раствора электролита, значение pH.

Если в исходных данных не указано значение pH водного раствора соли (как в данном примере), раствор считается нейтральным (pH = 7).

У катода указываются (рассматриваемый пример) катионы металла и молекулы H_2O (т.к. pH = 7), у анода – анионы электролита и молекулы H_2O (т.к. pH = 7). Приводятся уравнения электродных реакций в соответствии с правилами электролиза. Можно указывать вторичные процессы и общее уравнение электрохимической реакции.



Итак, электролиз раствора K_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным, ее роль сводится лишь к созданию электропроводящей среды.

Электродные реакции окисления и восстановления, происходящие в двойном электрическом слое, называются первичными. Вторичные реакции обусловлены взаимодействием продуктов первичных реакций друг с другом, с материалом электродов и со средой.

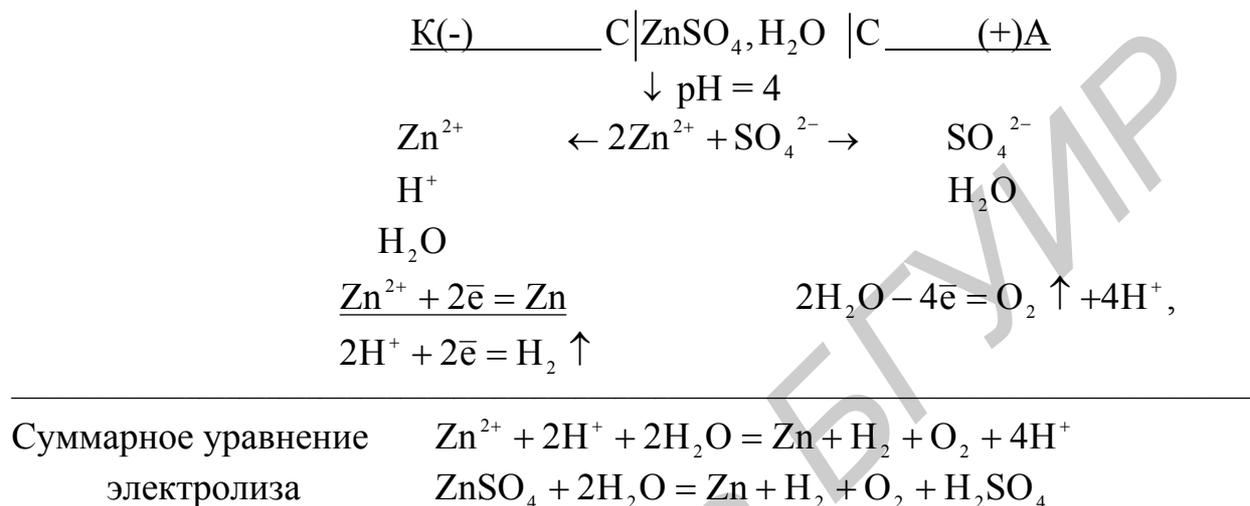
В данном примере в результате вторичных процессов в прикатодном пространстве образуется щелочь, а около анода – кислота, что можно показать следующим образом:

Вторичные процессы:



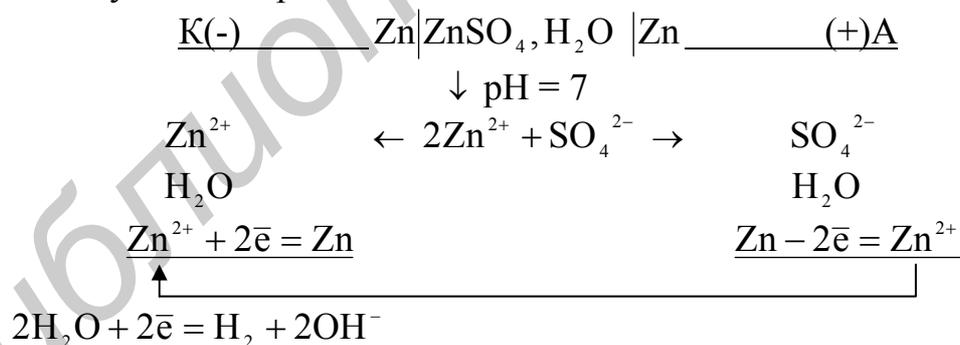
Электролиз раствора $ZnSO_4$ (pH = 4) на инертных (графитовых) электродах

В соответствии с правилами электролиза в данном случае на катоде одновременно будут восстанавливаться катионы металла и ионы H^+ (pH = 4, среда кислая, избыток в растворе H^+). В схеме у катода следует обязательно указать наличие ионов H^+ .



Электролиз раствора $ZnSO_4$ (pH = 7) на растворимых (цинковых) электродах

в соответствии с правилами электролиза изменение материала электродов учитываем следующим образом:

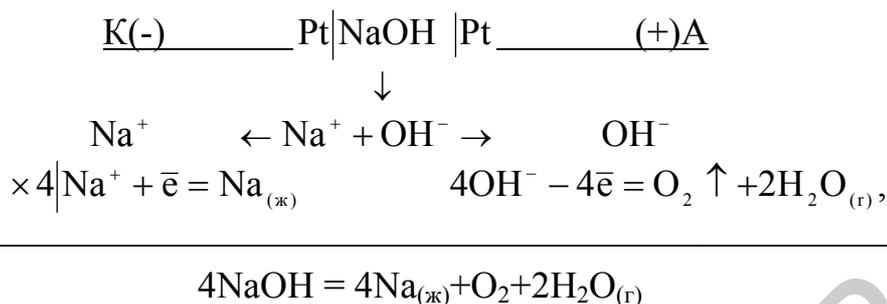


В этом случае процесс электролиза сводится к катодному восстановлению ионов цинка из раствора и анодному окислению материала анода – цинка. Образующиеся в результате окисления анода ионы поступают в раствор, перемещаются к катоду, восстанавливаются, таким образом, происходит перенос цинка с анода на катод. Количество соли в растворе остается неизменным.

Электролиз расплавов электролитов

Последовательность электродных процессов при электролизе расплавов электролитов подчиняется общим закономерностям электролиза. Исключаются процессы с участием молекул H_2O .

В качестве примера рассмотрим схему электролиза расплава гидроксида натрия на инертных (платиновых) электродах.



Количественные соотношения при электролизе

Количественные характеристики процессов электролиза устанавливаются законами Фарадея.

I закон Фарадея. Для любого данного электродного процесса масса превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = k \cdot Q = k \cdot J \cdot \tau \quad \text{или} \quad V = k \cdot Q = k \cdot J \cdot \tau \quad (3.21)$$

где m – масса образовавшегося или подвергнувшегося превращению вещества, г;

V – объем вещества, выделившегося на электродах, л;

Q – количество электричества, Кл (ампер-секунда);

k – электрохимический эквивалент вещества, выражающий число его граммов, превращенное одним кулоном электричества;

J – сила тока, А;

τ – время прохождения тока, с.

Физическое обоснование закона согласуется с теорией электролитической диссоциации: каждый ион данного вида связан с определенным количеством электричества, он или отдает, или принимает в ходе электролиза определенное число электронов. Общее их число, а следовательно, и общее количество прошедшего электричества пропорционально числу прореагировавших ионов, т.е. количеству прореагировавшего вещества.

II закон Фарадея. При прохождении одинакового количества электричества через растворы (расплавы) различных электролитов массы (объемы) выделяющихся веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам), причем для выделения массы (объема) одного эквивалента любого вещества требуется пропустить 96500 Кл электричества:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad (3.22)$$

где m_1, m_2 или V_1, V_2 – массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, г(л); $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ или $V_{\mathcal{E}_1}, V_{\mathcal{E}_2}$ – эквивалентные массы и эквивалентные объемы выделившихся веществ, г/ моль (л/ моль).

Примечание*: **Эквивалент** элемента (\mathcal{E}) – такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода в химических реакциях. Эквивалент выражается в молях.

Эквивалентная масса (\mathcal{E}) – масса одного эквивалента вещества в граммах

$$\mathcal{E} = A/n \quad (3.23)$$

где A – мольная масса атомов (атомная масса), г/ моль;

n – валентность элемента в соединении.

Количество вещества эквивалента ($n_{\mathcal{E}}$) или **число эквивалентов** вещества определяется отношением массы вещества к его эквивалентной массе:

$$n_{\mathcal{E}} = \frac{m}{\mathcal{E}}, \text{ моль} \quad (3.24)$$

Эквивалентный объем ($V_{\mathcal{E}}$) – объем, занимаемый при нормальных условиях одним эквивалентом газообразного вещества.

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1 \text{ моль атомов}$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1 \text{ г/ моль}$$

$$V_{\mathcal{E}\text{H}_2} = 11,2 \text{ л/ моль} \quad \begin{array}{l} | 1 \text{ моль молекул H}_2 - 2\text{г} - 22,4 \text{ л} \\ | 1 \text{ моль атомов H} - 1\text{г} - 11,2 \text{ л} \end{array}$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 1/2 \text{ моль атомов}$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 8 \text{ г/ моль}$$

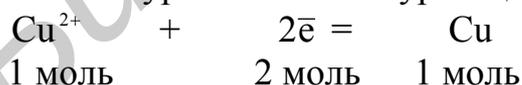
$$V_{\mathcal{E}\text{O}_2} = 5,6 \text{ л/ моль} \quad \begin{array}{l} | 1 \text{ моль молекул O}_2 - 32\text{г} - 22,4 \text{ л} \\ | 1 \text{ моль атомов O} - 1\text{г} - 11,2 \text{ л} \end{array}$$

Количество электричества, равное **96500 Кл** или в ампер-часах **26,8 А·ч**, получило название 1 фарадей или постоянная Фарадея F .

Фарадей – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов.

$$1F = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А·ч} = \text{заряд } 1 \text{ моль } \bar{e} = \text{заряд } 6,022 \cdot 10^{23} \bar{e}$$

Пример. Разряд ионов меди на катоде в процессе электролиза раствора CuCl_2 описывается уравнением полуреакции:



Следовательно, электрический заряд $2F$ (2 моль \bar{e}) разряжает 1 моль ионов Cu^{2+} , в результате чего образуется 1 моль атомов Cu . Для получения 1 моля эквивалентов меди равно 1/2 моль атомов (по определению эквивалента) потребуется 1 F электричества. Таким образом заряд, выделяющий при электролизе 1 моль эквивалента любых веществ, равен 1 F или 96500 Кл.

* Более подробно смотрите в 1 части данного методического пособия.

Из законов Фарадея следует:

1. При прохождении через электролит количества электричества $Q = F$ масса превращенного вещества $m = \mathcal{E}$. Тогда выражение (3.21) можно записать $\mathcal{E} = k \cdot F$, откуда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad (3.25)$$

Из соотношений (3.21) и (3.25) вытекает объединенное уравнение законов Фарадея

$$m = k \cdot J \cdot \tau = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot J \cdot \tau = \frac{A}{n \cdot F} \cdot J \cdot \tau \quad \text{или} \quad V = k \cdot J \cdot \tau = \frac{V_{\mathcal{E}}}{F} \cdot J \cdot \tau \quad (3.26)$$

2. Если масса одного из превращенных веществ при прохождении определенного количества электричества оказалось равной его химическому эквиваленту ($m_1 = \mathcal{E}_1$), то и для других веществ $m_2 = \mathcal{E}_2$, $m_3 = \mathcal{E}_3$ и т.д.

3. Если выражение II закона Фарадея (3.22) записать как $\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2}$, $\frac{V_1}{V_{\mathcal{E}_1}} = \frac{V}{V_{\mathcal{E}_2}}$, или, учитывая (3.24) $n_{\mathcal{E}_1} = n_{\mathcal{E}_2}$, можно утверждать что

одинаковые количества электричества выделяют на электродах эквивалентные количества веществ, т.е. одинаковое число эквивалентов любых веществ.

При прохождении $Q = F$ выделяется 1 моль эквивалентов любых веществ, следовательно, для получения $n_{\mathcal{E}}$ эквивалентов необходимо $n F$ зарядов электричества.

Пример.

При электролизе раствора AgNO_3 на аноде выделилось 0,28 л O_2 . Сколько серебра выделилось на катоде и какое количество электричества для этого потребовалось?

Решение. $V_{\text{O}_2} = 5,6$ л/ моль, следовательно, при электролизе выделилось $n_{\mathcal{E}} = V / V_{\mathcal{E}} = 0,28 / 5,6 = 0,05$ моль эквивалентов кислорода. При этом согласно второму закону Фарадея на катоде восстановилось столько же эквивалентов серебра, т.е. масса выделившегося металла составила $m_{\text{Ag}} = n_{\mathcal{E}} \cdot \mathcal{E} = 0,05 \cdot 108 = 5,4$ г ($\mathcal{E}_{\text{Ag}} = A / n = 108 / 1 = 108$ г/ моль). Для этого потребовалось 0,05 F зарядов электричества, т.е. $Q = 0,05 \cdot 96500 = 4825$ Кл.

4. Массы выделившихся при электролизе веществ зависят от количества прошедшего электричества и эквивалентов этих веществ и не зависят от давления, температуры и концентрации электролита.

Показателем эффективности электролиза является величина выхода по току (Вт, %), определяемая как отношение массы вещества, фактически полученной в данных условиях ($m_{\text{пр}}$), к массе вещества, рассчитанной по закону Фарадея (m_p):

$$V_T = \frac{T_{np}}{T_p} = \frac{T_{np} \cdot F}{\mathcal{E} \cdot J \cdot \tau} \cdot 100\% \text{ или } V_m = \frac{Q_p}{Q_{np}}, \quad (3.27)$$

$Q_{np} > Q_p$ из-за явления поляризации и перенапряжения. $V_T < 100\%$.

3.4. Примеры решения типовых задач

Задача 1. Определите направление протекания реакции $Mn + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni + Mn^{2+}$ при 298 К и $C_{Mn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $C_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Составьте схему гальванического элемента, работающего на основе данной реакции. Укажите анод и катод, напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔG°_{298}

Решение. Направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов определяется соотношением потенциалов взаимодействующих систем, т.к. потенциал является количественной оценкой окислительно-восстановительной способности каждой из систем.

• Реакция идет в том направлении, для которого потенциал окислителя больше потенциала восстановителя: $\varphi_{ок} > \varphi_{восст}$.

Выпишем из таблицы (приложение) значения стандартных электродных потенциалов взаимодействующих электрохимических систем:

$$\varphi^\circ_{Mn^{2+}/Mn} = -1,179 \text{ В}; \quad \varphi^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250 \text{ В}.$$

Вычислим значения электродных потенциалов при указанных в условии задачи концентрациях ионов по уравнению Нернста.

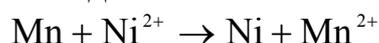
$$\varphi_{Mn^{2+}/Mn} = \varphi^\circ_{Mn^{2+}/Mn} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Mn^{2+}} = -1,179 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -1,238 \text{ В}$$

$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = \varphi^\circ_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Ni^{2+}} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -0,368 \text{ В}$$

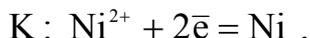
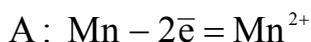
Сравним окислительно-восстановительную активность взаимодействующих систем в указанных условиях по рассчитанным значениям потенциалов:



Окисленные формы в этих системах Mn^{2+} и Ni^{2+} . Так как больший потенциал у системы, содержащей Ni^{2+} , то и окислительные свойства сильнее у этого иона, чем у Mn^{2+} . Из двух восстановленных форм (Mn и Ni) в соответствии с потенциалами более сильным восстановителем является Mn , т.к. легче окисляется, отдает электроны тот восстановитель, потенциал которого меньше. Окислительные свойства Ni^{2+} и восстановительные свойства Mn реализуются во взаимодействии:



То, что реакция будет протекать именно в этом направлении, можно показать расчетом ЭДС. При таком направлении процесса схема гальванического элемента на его основе будет иметь вид :



Уравнение токообразующей реакции элемента в ионной форме:



$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -0,368 - (-1,238) = 0,87 \text{ В.}$$

Положительное значение ЭДС свидетельствует о том, что направление протекания процесса определено правильно. При постоянных Р и Т самопроизвольным изменениям в системе соответствует уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). В рассматриваемом примере

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 0,87 = -167,9 \text{ кДж.}$$

Задача 2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий (Cd) является анодом, а в другом - катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите значения стандартных ЭДС каждого элемента.

Решение. Чтобы составить работающий гальванический элемент ($E > 0$), необходимо правильно подобрать взаимодействующие электрохимические системы с учетом окислительно-восстановительной активности каждой, т.е. выполнить следующее условие $\varphi_{\text{окисл.}} > \varphi_{\text{восст.}}$ или то же самое $\varphi_{\text{катода}} > \varphi_{\text{анода}}$

В стандартных условиях* ($T = 298 \text{ К}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) для этой цели используют электрохимический ряд напряжений металлов (табл., приложение). Каждый электрод ($\text{Me}^{n+} / \text{Me}$) этого ряда при сочетании с любым из электродов, стоящих ниже его, является отрицательным электродом (анодом) гальванического элемента (меньше потенциал, сильнее восстановительные свойства), и на нем протекает реакция окисления, а присоединенный электрод является положительным электродом (катодом) гальванического элемента (больше потенциал, сильнее окислительные свойства), и на нем протекает реакция восстановления.

При сочетании данного электрода с электродом, стоящим выше, т.е. обладающим более отрицательным потенциалом, результат будет противоположным.

Исходя из этого, составим гальванический элемент, где бы кадмий служил анодом.

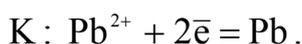
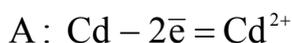


При таком сочетании потенциалов взаимодействующих систем суммарный окислительно-восстановительный процесс самопроизвольно будет осуще-

* Если в задаче не оговариваются условия по концентрации потенциалопределяющих ионов, условия считаем стандартными.

ствляться при условии протекания восстановительной реакции на свинцовом электроде, а окислительной – на кадмиевом ($\varphi_{\text{окисл.}} > \varphi_{\text{восст.}}$). Следовательно, электродная реакция процесса с меньшим потенциалом записывается в обратном направлении, а процесса с большим потенциалом – в том виде, в каком она представлена в таблице потенциалов (см. приложение).

Схема гальванического элемента:



Уравнение токообразующей реакции элемента в ионной форме:

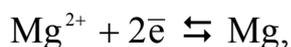


$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{катода}} - \varphi^{\circ}_{\text{анода}} = \varphi^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,126 - (-0,403) = 0,277 \text{ В.}$$

Рассуждая аналогично, составим гальванический элемент, где бы кадмий служил катодом.

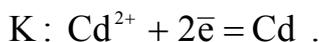
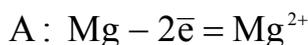


$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ В};$$

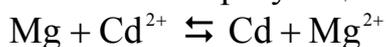


$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,363 \text{ В.}$$

Схема гальванического элемента:



Уравнение токообразующей реакции элемента в ионной форме:



$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{катода}} - \varphi^{\circ}_{\text{анода}} = \varphi^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 - (-2,363) = 1,96 \text{ В}$$

Задача 3.

Гальванический элемент состоит из железного электрода, погруженного в 0,1 М раствор сульфата железа, и водородного электрода, погруженного в 0,1 М раствор соляной кислоты; степени электролитической диссоциации FeSO_4 и HCl соответственно равны 60 и 100%. Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте при 298 К и $P_{\text{H}_2} = 101,325 \text{ кПа}$ ЭДС элемента.

Решение. Чтобы составить схему и определить ЭДС элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы предлагаемых электрохимических систем в указанных условиях. Для этого в таблице приложения находим значения стандартных электродных потенциалов систем Fe/Fe^{2+} (-0,44 В) и $\text{Pt}, \text{H}_2 / 2\text{H}^+$ (0,00 В) и рассчитываем значения потенциалов по уравнению Нернста.

Так как величина электродного потенциала металла зависит от концентрации его ионов в растворе, определим концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М FeSO_4 .

Сильные электролиты диссоциируют необратимо:



$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_M; C_{\text{Fe}^{2+}} = n \cdot \alpha \cdot C_M = 1 \cdot 0,6 \cdot 0,1 = 0,06 \text{ моль/л}$$

Электродный потенциал железа:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,476 \text{ В}$$

Потенциал водородного электрода равен

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

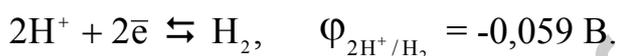
Для определения pH 0,1 М раствора HCl рассчитаем концентрацию ионов H^+ в этом растворе.



$$C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_M = 1 \cdot 1 \cdot 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

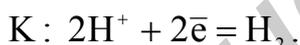
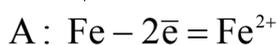
Подставляя рассчитанные значения, получим $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-1} = 1$ и соответственно $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 1 = -0,059 \text{ В}$.

Сравним окислительно-восстановительную активность взаимодействующих систем в указанных условиях:



Поскольку $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ то катодом этого гальванического элемента будет водородный электрод, а анодом – железный электрод ($\varphi_{\text{катода}} > \varphi_{\text{анода}}$).

В соответствии с этим работает следующая гальваническая цепь:



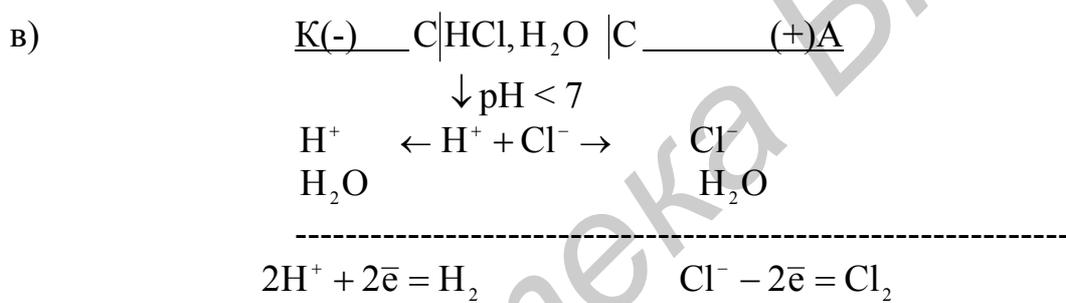
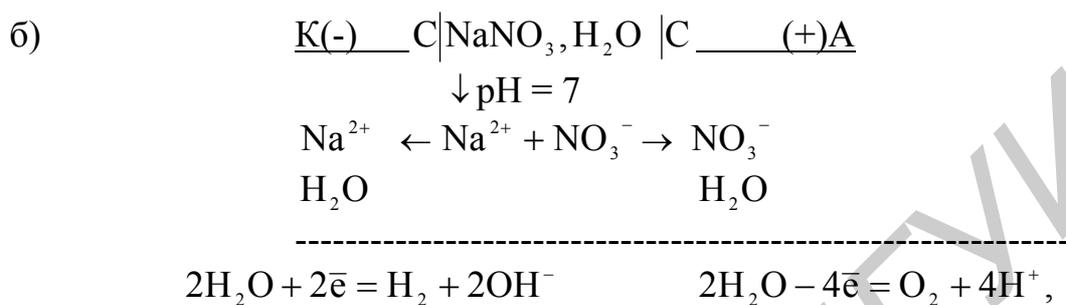
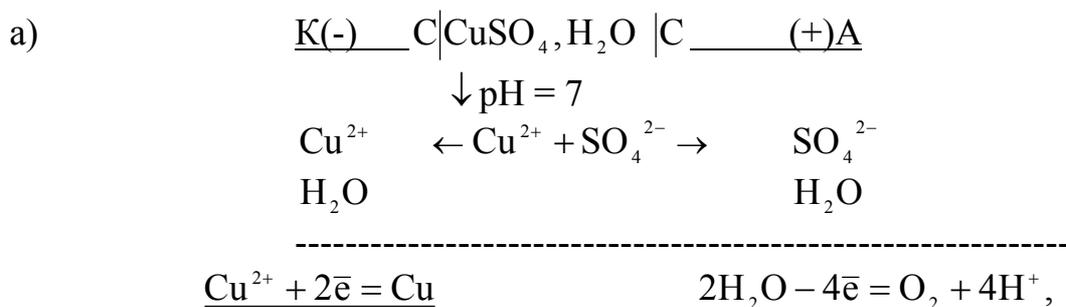
электродвижущая сила которой равна

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,059 - (-0,476) = 0,417 \text{ В}$$

Задача 4.

Через три электролизера, соединенных последовательно, содержащих растворы CuSO_4 , NaNO_3 , HCl в течение 5 мин пропускали ток постоянной силы. Определите силу тока и массы (объемы) веществ, выделившихся на графитовых электродах, если в первом электролизере получено 1,6 г Cu.

Решение. В соответствии с правилами составим схемы электролиза растворов указанных электролитов на графитовых электродах. Так как в условии задачи не указаны значения pH растворов солей, считаем $\text{pH} = 7$. HCl – кислота, поэтому $\text{pH} < 7$:



Выполнить согласно условию задачи необходимые расчеты можно двумя способами:

1 способ.

1. Согласно закону Фарадея (3.26), имеем

$$J = \frac{m \cdot n \cdot F}{A \cdot \tau},$$

где m – масса выделившегося на электроде вещества, г;
 A – атомная масса или мольная масса атомов, г/ моль;
 n – валентность или зарядность элемента в соединении;
 F – постоянная Фарадея, Кл/ моль;
 τ – время электролиза, с.

Подставив в приведенную формулу числовые значения, получим

$$J = \frac{1,6 \cdot 2 \cdot 96500}{64 \cdot 5 \cdot 60} = 16 \text{ А}$$

2. Согласно второму закону Фарадея (3.22) можно записать для случая (а)

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}{V_{\text{O}_2}}, \quad \text{откуда } V_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{O}_2}}{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}$$

Так как $m_{\text{Cu}} = 1,6 \text{ г}$; $V_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ л/ моль}$; $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{A}{n} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/ моль}$, получим $V_{\text{O}_2} = 1,6 \cdot 5,6 / 32 = 0,28 \text{ л}$.

Поскольку через электролизеры при последовательном соединении проходит одинаковое количество электричества, то объем кислорода выделившегося на аноде в случае (б) будет таким же, тогда согласно второму закону Фарадея можно записать для случая (б) $\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{V_{\text{ЭH}_2}}{V_{\text{ЭO}_2}}$, откуда $V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{ЭH}_2}}{V_{\text{ЭO}_2}}$.

Подставив значения $V_{\text{O}_2} = 0,28 \text{ л}$; $V_{\text{ЭH}_2} = 11,2 \text{ л/ моль}$; $V_{\text{ЭO}_2} = 5,6 \text{ л/ моль}$, получим $V_{\text{H}_2} = 0,28 \cdot 11,2 / 5,6 = 0,56 \text{ л}$.

Аналогично проводятся расчеты для случая (в), при этом необходимо учесть:

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ моль атомов}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2} = \frac{A}{n} = 35,5 / 1 = 35,5 \text{ г/ моль}$$

$$V_{\text{ЭCl}_2} = 11,2 \text{ л/ моль}$$

$$| 1 \text{ моль молекул Cl}_2 - 71 \text{ г} - 22,4 \text{ л}$$

$$| 1 \text{ моль атомов Cl} - 35,5 \text{ г} - 11,2 \text{ л}$$

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Cl}_2}} = \frac{V_{\text{ЭH}_2}}{V_{\text{ЭCl}_2}}; V_{\text{Cl}_2} = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{ЭCl}_2}}{V_{\text{ЭH}_2}} = \frac{0,56 \cdot 11,2}{11,2} = 0,56 \text{ л}$$

II способ.

Поскольку через электролизеры согласно условию задачи проходит одинаковое количество электричества, то по второму закону Фарадея на всех электродах указанных систем выделится одинаковое число эквивалентов ($n_{\text{э}}$) любых веществ.

Так как $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = A / n = 64 / 2 = 32 \text{ г/ моль}$, то при электролизе выделится $n_{\text{э}} = m / \mathcal{E} = 1,6 / 32 = 0,05 \text{ моль эквивалентов меди}$, следовательно, такое же число эквивалентов других веществ выделится на всех электродах указанных электролизеров, т.е.

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{э}} \cdot V_{\text{ЭO}_2} = 0,05 \cdot 5,6 = 0,28 \text{ л}$$

$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{э}} \cdot V_{\text{ЭH}_2} = 0,05 \cdot 11,2 = 0,56 \text{ л}$$

$$V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{э}} \cdot V_{\text{ЭCl}_2} = 0,05 \cdot 11,2 = 0,56 \text{ л}$$

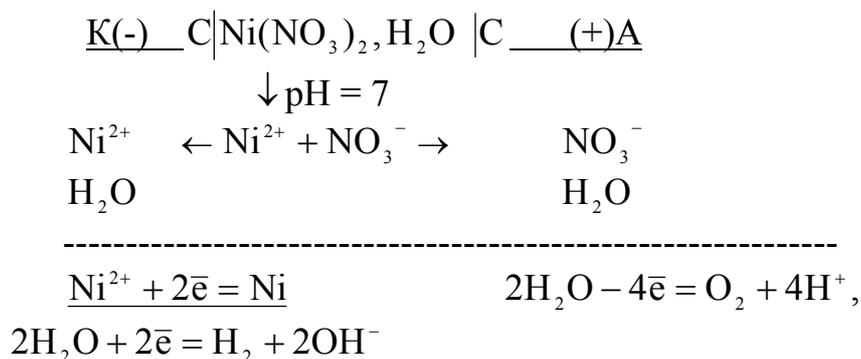
Для этого потребовалось $0,05F$ зарядов электричества, т.е.

$$Q = 0,05 \cdot 96500 = 4825 \text{ Кл}. \text{ Следовательно, } J = Q / \tau = 4825 / (5 \cdot 60) = 16 \text{ А}$$

Задача 5.

Определите массу никеля, которая выделится при электролизе раствора нитрата никеля в течений 1 ч при токе 26,8 А, если выход никеля по току равен 80%. (Электроды инертные).

Решение. Составим схему электролиза



Согласно условию задачи через электролитическую ячейку проходит количество электричества, равное $Q = J \cdot t = 26,8 \cdot 1 = 26,8 \text{ А ч}$. По закону Фарадея при пропускании $26,8 \text{ А ч}$ электричества (1 F) на электродах испытывает превращение 1 моль эквивалентов вещества, следовательно,

$$m_p = \mathcal{E}_{\text{Ni}} = A / n = 59 / 2 = 29,5 \text{ г}.$$

Так как $\text{Вт} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p} 100\%$, то практически на катоде выделится никеля

$$m_{\text{пр}} = \text{Вт} \cdot m_p = 0,8 \cdot 29,5 = 23,6 \text{ г}.$$

Задача 6.

Рассчитайте потенциал разложения 1M раствора сульфата кобальта (II) при 298 K на платиновых электродах. Составьте схемы электролиза и внутреннего гальванического элемента. Перенапряжение кислорода на платине составляет 0,45 В.

Решение.

Запишем схему электролиза раствора CoSO_4 на электродах из платины, считая $\text{pH} = 7$.

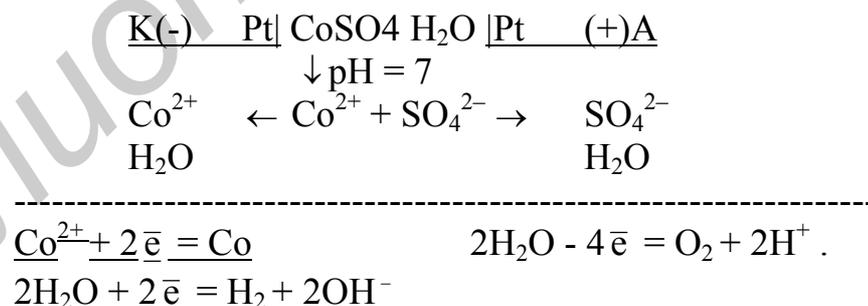
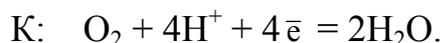
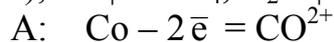


Схема внутреннего гальванического элемента, возникающего в электролизере, будет иметь вид



ЭДС данного гальванического элемента (ЭДС поляризации) равна

$$E_{\text{поляр}} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}.$$

По условию задачи $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0$. Из табл. приложения $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,277 \text{ В}$. Считая раствор электролита нейтральным ($\text{pH} = 7$), для кислородного электрода получим $\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В}$.

Тогда $E_{\text{поляр.}} = 0,817 - (-0,277) = 1,094 \text{ В}$;

$E_{\text{разл.}} = E_{\text{поляр.}} + \eta_{\text{O}_2} = 1,094 + 0,45 = 1,544 \text{ В}$.

3.5. Контроль усвоения темы

После выполнения лабораторной работы студент должен:

- понимать и уметь объяснить механизм возникновения электродного потенциала;
- знать что характеризует величина электродного потенциала и от чего она зависит;
- уметь определять направление электрохимической окислительно-восстановительной реакции (ОВР);
- знать определение электродов 1-го рода;
- с помощью уравнения Нернста проводить расчет величин электродных потенциалов металлических, водородного и кислородного электродов;
- понимать принцип работы гальванического элемента, уметь составить его схему, написать уравнения электродных процессов и суммарной ОВР;
- проводить расчет ЭДС максимально полезной работы гальванического элемента, ΔG и K_C протекающей в нем реакции;
- объяснять смысл явления поляризации, знать ее виды, приводить примеры;
- знать закономерности протекания электролизных процессов на нерастворимых (инертных) и растворимых (активных) электродах;
- уметь составлять схемы электролиза растворов и расплавов;
- проводить расчеты, пользуясь законами Фарадея;
- знать, что называют потенциалом разложения, уметь рассчитывать его величину.

3.5.1. Индивидуальные задания

Если решение какой-нибудь из предлагаемых задач вызывает затруднение, обратитесь к разделу 3.4 данного методического пособия.

Вариант 1

1. Подберите к свинцовому электроду ($C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л}$) стандартные электроды таким образом, чтобы в одном из составленных гальванических элементов свинец являлся катодом, а в другом – анодом. Приведите схемы элементов, уравнения электродных процессов. Рассчитайте ЭДС и A_M каждого элемента.

2. Какая масса хрома выделится на стальной детали при ее хромировании, если через раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ пропускать ток силой 5 А в течение 30 мин? (Выход по току хрома 40%).

Составьте схемы электролиза раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{pH} = 3$) для случаев: а) анод инертный; б) анод хромовый.

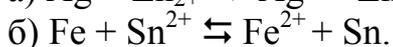
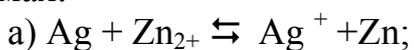
Вариант 2

1. Рассчитайте ЭДС и A_m гальванического элемента, в котором один электрод железный в 0,01 М раствора $Fe(NO_3)_2$, а другой серебряный в растворе с $C_{Ag^+} = 10^{-3}$ моль/л. Приведите схему элемента, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

2. Составьте схемы электролиза растворов: а) $CuCl_2$ (рН = 4); б) Na_2SO_4 (рН = 7). Электроды инертные. Известно, что через электролиты пропущено одинаковое количество электричества и на одном из катодов выделился металл массой 16 г. Рассчитайте массу (или объем) вещества, выделившегося на другом катоде.

Вариант 3

1. По величинам стандартных электродных потенциалов, значениям E^0 и ΔG^0_{298} определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать реакции в системах:



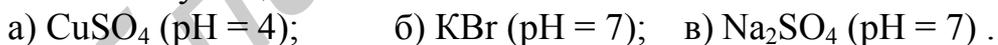
Составьте схемы гальванических элементов, работающих на основе приведенных реакций, напишите уравнения электродных процессов.

2. Приведите схемы электролиза растворов: а) KNO_3 (рН = 7); б) $FeCl_3$ (рН = 4) на инертных электродах. При электролизе какого из указанных растворов и как изменится значение рН в анодном и катодном пространствах? Рассчитайте для этого случая массы (объемы) веществ, которые выделяются на электродах при пропускании через электролит 1 F электричества.

Вариант 4

1. Составьте схему гальванического элемента, имея в распоряжении Sn, Ag, $SnCl_2$ и $AgNO_3$ (условия стандартные). Укажите анод и катод, напишите уравнения электродных процессов, суммарное уравнение реакции. Рассчитайте E^0 и A_m элемента. Как изменится значение ЭДС при концентрации ионов Sn^{2+} равной 0,01 моль/л.

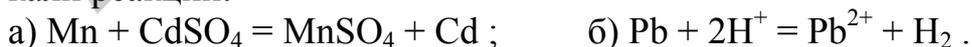
2. Электролизом раствора какой из приведенных солей можно одновременно получить кислоту и щелочь:



При электролизе этого раствора получено 4,48 л. H_2 (н.у.). Определите время проведения электролиза при силе тока 10 А. Составьте схемы электролиза указанных растворов (электроды инертные).

Вариант 5

1. Как должны быть составлены гальванические элементы, чтобы в них протекали реакции:



Напишите схемы элементов, уравнения электродных процессов (условия стандартные). Рассчитайте E^0 и ΔG^0_{298} . Как изменится характер электродных процессов и значение ЭДС в случае (б) при концентрации ионов H^+ , равной 10^{-3} моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой элемента.

2. Составьте схемы электролиза на инертных электродах: а) раствора хлорида магния; б) расплава хлорида магния. Для случаев (а) и (б) рассчитайте, сколько

времени необходимо вести электролиз при силе тока 2 А, чтобы на катоде выделилось вещество массой 2,4 г .

Вариант 6

1. Из четырех металлов Ag, Cu, Al и Sn выберите те пары, которые дают наименьшую и наибольшую ЭДС, составленного из них гальванического элемента. Приведите схемы элементов, напишите уравнения электродных процессов и суммарных реакций. Рассчитайте E^0 и A_M каждого элемента.
2. При электролизе растворов CaCl_2 (pH = 4) и NiSO_4 (pH = 3) на инертных электродах в последовательно соединенных электролизерах (одинаковое количество электричества) на одном из катодов выделился металл массой 3 г. Составьте схемы электролиза. Рассчитайте массу (объем) вещества, полученного на другом катоде.

Вариант 7

1. Составьте схемы гальванических элементов, в которых: а) цинк окисляется ионами Sn^{2+} ; б) олово окисляется ионами H^+ . Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте E^0 элементов. Как изменится характер электродных процессов в случае (б) при $C_{\text{H}^+} = 10^{-3}$ моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой.
2. Через раствор сульфата двухвалентного металла (MeSO_4) пропущен ток силой 2,5 А в течение 30 мин. При этом на катоде выделился металл массой 2,22 г. Выход металла по току 80%. Определите металл. Приведите схемы электролиза на нерастворимых и металлических электродах.

Вариант 8

1. Гальванический элемент состоит из кобальтового электрода в 1 М растворе CoSO_4 и стандартного водородного электрода. Определите анод и катод, приведите схему элемента, уравнения электродных процессов. Чему равны E^0 элемента и, ΔG^0_{298} протекающей реакции. Как изменится характер электродных процессов и ЭДС элемента при $C_{\text{H}^+} = 10^{-6}$ моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой.
2. Составьте схемы электролиза водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: а) на инертных электродах; б) на кадмиевых электродах. Рассчитайте выход по току, если при силе тока 5,36 А в течение 1 часа на катоде выделилось вещество массой 5,62 г.

Вариант 9

1. На основании схем гальванических элементов $\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^+ || \text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$ и $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ укажите анод и катод, заряды на электродах и направление перемещения электронов во внешней цепи. Напишите уравнения электродных реакций. Вычислите для каждого элемента E^0 и A_M , ΔG^0_{298} и K_C протекающих в них реакций.
2. Определите потенциал разложения 1 М раствора NiCl_2 на платиновых электродах. Перенапряжение хлора на платине $\eta = 0,45$ В. Приведите схемы электролиза и внутреннего гальванического элемента. Изменится ли характер электродных процессов при замене электродов на никелевые?

Вариант 10

1. Гальванический элемент составлен из электрода $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}$ в 0,01M растворе SnSO_4 и водородного электрода. В какой раствор следует поместить водородный электрод для получения наибольшей ЭДС: а) H_2O ; б) 0,01 M HCOOH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$)?

Ответ подтвердите расчетом. Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных реакций.

2. Приведите схемы электролиза на инертных электродах растворов: а) FeSO_4 (pH = 4); б) NaBr (pH = 7). Для случая (а) определите массу металла, выделившегося на катоде за 1 ч при силе тока 19 А, если выход по току равен 70%. Изменится ли характер электродных реакций при замене электродов на железные?

Вариант 11

1. Как должны быть составлены гальванические элементы, чтобы в них протекали реакции: а) $\text{Cd} + \text{SnSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Sn}$; б) $\text{Ni} + 2\text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$? Напишите схемы элементов, уравнения электродных процессов (условия стандартные). Рассчитайте E^0 и ΔG^0_{298} . Как изменится характер электродных процессов и ЭДС элемента в случае (б) при концентрации $C_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л? Ответ подтвердите схемой элемента и расчетом.

2. Электролиз раствора K_2SO_4 на нерастворимых электродах проводили в течении 1 ч при токе 2,68 А. Составьте схему электролиза, определите массы (объемы) выделившихся на электродах веществ. Вычислите потенциал разложения указанного раствора, если $\eta_{\text{H}_2} = 0,5$ В; $\eta_{\text{O}_2} = 0,45$ В.

Вариант 12

1. Определите ЭДС гальванической цепи

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ 0,01M (a = 66%) || H_2SO_4 (pH = 2) | H_2Pt .

Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе элемента.

2. Через раствор сульфата цинка пропущено 10 F электричества. Как изменилось количество цинка в растворе, если электроды: а) графитовые; б) цинковые? Выход по току цинка составляет на катоде 50%, а на аноде 100%. Приведите схемы электролиза.

Вариант 13

1. Составьте схему гальванического элемента при $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-1}$ моль/л у одного электрода и $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4}$ моль/л у другого электрода. Определите анод и катод. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔG . Какой из указанных электродов нужно взять для получения наибольшей ЭДС со стандартным водородным электродом? Составьте схему этого элемента, рассчитайте ЭДС.

2. Для покрытия металлической пластинки требуется золото массой 9,85 г. Как выполнить эту задачу при помощи электролиза? Составьте соответствующую схему. Какой должна быть молярная концентрация раствора AuCl_3 и какое количество электричества (Кл) следует затратить?

Вариант 14

1. На основании схемы гальванического элемента

$\text{Cd}|\text{CdSO}_4$ 0,01M (a = 80%) || NaOH (pH = 10) | O_2 , Pt

и расчета определите анод и катод. Напишите уравнения электродных реакций. Рассчитайте E и A_M элемента.

2. Для утилизации серебра, содержащегося в электролите, использовался электролиз. Какова должна быть длительность процесса при осаждении всего металла из 10 л 0,05 М раствора $AgNO_3$, если сила тока составляет 5 А. Приведите схему электролиза.

Вариант 15

1. Гальванический элемент составлен из свинцового электрода в растворе с $C_{Pb^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л и оловянного электрода в 1 М растворе $SnSO_4$. Приведите схему элемента, рассчитайте значения E и A_M . Как изменится характер электродных процессов и E элемента при $C_{Pb^{2+}} = 1$ моль/л? Ответ подтвердите расчетом и схемой.

2. Составьте схемы электролиза растворов: а) NaI ($pH = 7$) на инертных электродах; б) $ZnSO_4$ ($pH = 4$) на инертных и цинковых электродах. При электролизе в случае (б) в течение 6,7 ч масса катода увеличилась на 22,75 г и выделился O_2 объемом 5,6 л. Определите выход по току вещества на катоде и силу тока.

3.5.2 Вопросы для тестового контроля знаний

А. Вопросы с одним правильным ответом

Выберите один правильный ответ или закончите утверждение.

- Какая из указанных систем является более активной в качестве окислителя?
а) $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$; б) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$;
в) $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$; г) $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$.
- Какая система проявляет более сильные восстановительные свойства?
а) $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$; в) $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$;
б) $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$; г) $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$.
- В каком из приведенных случаев металл разрушается в растворе соли?
а) $Zn + Na_2SO_4$; в) $Fe + CuSO_4$;
б) $Cu + Mg(NO_3)_2$; г) $Pb + K_2CO_3$.
- Какой из перечисленных металлов может вытеснить свободный марганец из водных растворов его соединений?
а) Mg ; б) Zn ; в) Cu ; г) Ni .
- Чему равен электродный потенциал (В) свинцового (Pb) электрода ($T = 298$ К), опущенного в 0,01 М раствор сульфата свинца?
а) -0,252; б) -0,126; в) -0,067; г) -0,42.
- При какой концентрации ионов H^+ (моль/л) в растворе потенциал водородного электрода равен 0?
а) 0,01; б) 1; в) 0,2.
- В каком из приведенных гальванических элементов водородный электрод служит анодом?
а) $Pt, H_2 | H^+ || Fe^{2+} | Fe$; в) $Pt, H_2 | H^+ || Ag^+ | Ag$;

- б) $\text{Pt, H}_2|\text{H}^+||\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$; г) $\text{Pt, H}_2|\text{H}^+||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$.
8. Значение ЭДС (В) элемента $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$ при 298 К и активности реагирующих веществ и продуктов реакции, равной 1, составляет:
а) 0,126; б) 0,925; в) 0,788; г) 0,662.
9. Чему равна ЭДС (В) гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода в 0,01 М растворе NiCl_2 и хромового электрода, погруженного в 0,001 М раствор соли Cr(III) ($T = 298 \text{ K}$)?
а) 0,244; б) 0,494; в) 1,238; г) 0,994.
10. При электролизе водного раствора какой из указанных солей на катоде протекает только восстановление водорода?
а) ZnCl_2 ; б) NaJ ; в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; г) AgNO_3 .
11. Укажите, какое вещество выделится на аноде и какова будет реакция среды у этого электрода при электролизе водного раствора нитрата лития.
а) H_2 , $\text{pH} > 7$; б) O_2 , $\text{pH} < 7$; в) Li , $\text{pH} = 7$; г) O_2 , $\text{pH} > 7$.
12. Какой из перечисленных ионов восстанавливается первым при электролизе водного раствора, содержащего ионы в одинаковых концентрациях?
а) Fe^{2+} ; б) Zn^{2+} ; в) Al^{3+} ; г) Cu^{2+} .
13. Какой объем (л) водорода (при н. у.) выделится на катоде при электролизе серной кислоты, если через раствор пропустить 2 F электричества?
а) 5,6; б) 11,2; в) 22,4; г) 44,8.
14. Укажите, какое вещество выделяется на катоде при электролизе водного раствора хлорида кальция и чему равен pH среды в катодном пространстве.
а) Ca , $\text{pH} = 7$; б) H_2 , $\text{pH} > 7$; в) Cl_2 , $\text{pH} = 7$; г) O_2 , $\text{pH} < 7$.
15. Какое количество электричества необходимо для получения 8,0 г гидроксида натрия при электролизе водного раствора хлорида натрия?
а) 0,1 F; б) 1 F; в) 2 F; г) 0,2 F.
16. При электролизе водного раствора сульфата меди на аноде получено 11,2 л O_2 . Укажите вещество, выделяющееся на катоде и его массу.
а) 128 г Cu ; б) 64 г Cu ; в) 2 г H_2 ; г) 4 г H_2 .

Б. Вопросы с множественными ответами "верно-неверно"

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре ответа, из которых могут быть правильными один, два, три или все.

1. В каких из указанных случаев возможны окислительно-восстановительные реакции?
а) $\text{Pb} + \text{CuSO}_4$; в) $\text{Zn} + \text{SnCl}_2$;
б) $\text{Hg} + \text{HBr}$; г) $\text{Mg} + \text{NiSO}_4$.
2. Какие из перечисленных металлов можно окислить ионами H^+ ?
а) Ca ; б) Ag ; в) Sn ; г) Cu .
3. В каких случаях первый металл вытесняет второй из раствора его соли?
а) Cu и Zn ; б) Zn и Ag ; в) Ni и Cu ; г) Fe и Mg .
4. Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от:
а) концентрации раствора электролита;
б) температуры;

- в) активности ионов металла в растворе его соли;
г) природы металла.
5. Какие из указанных ионов могут окислять газообразный водород?
а) Fe^{2+} ; б) Cu^{2+} ; в) Mg^{2+} ; г) Ag^+ .
6. От каких факторов зависит потенциал водородного электрода?
а) от температуры;
б) от концентрации ионов H^+ в растворе;
в) от давления водорода в газовой фазе;
г) от активности аниона.
7. Какие вещества можно получить при электролизе водного раствора бромида калия (KBr)?
а) Br_2 ; б) O_2 ; в) H_2 ; г) KOH .
8. При электролизе водных растворов каких из указанных солей на катоде выделяется металл?
а) CuCl_2 ; б) Na_2SO_4 ; в) MgBr_2 ; г) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
9. Для каких из приведенных солей при электролизе их водных растворов у анода окисляется вода?
а) KCl ; б) NaNO_3 ; в) K_2S ; г) CuSO_4 .
10. Характер процессов при электролизе зависит от:
а) температуры;
б) концентрации электролита;
в) материала электрода;
г) времени проведения электролиза.
11. В каких случаях при электролизе водных растворов указанных солей на аноде выделяется кислород?
а) MgSO_4 ; б) ZnI_2 ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; г) CuCl_2 .
12. Из каких солей можно получить электролизом одновременно щелочь и кислоту?
а) NaCl ; б) KNO_3 ; в) ZnSO_4 ; г) Na_2SO_4 .
13. Что образуется при электролизе водного раствора хлорида никеля (II) (анод никелевый)?
а) O_2 ; б) H_2 ; в) Ni ; г) Cl_2 .
14. Какие из приведенных выражений соответствуют I-му закону Фарадея?
а) $m = k \cdot Q$; в) $V = k \cdot I \cdot \tau$;
б) $m = \frac{\mathcal{E} \cdot J \cdot \tau}{F}$; г) $m = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}$;
15. Какая масса и какое количество вещества сульфата натрия необходимо для получения при электролизе 5,6 л кислорода?
а) 142 г; б) 71 г; в) 1 моль; г) 0,5 моль.
16. Сколько водорода по массе и объему выделяется при полном электролитическом разложении раствора, содержащего 149г KCl ?
а) 11,2 л; б) 22,4 л; в) 1 г; г) 2 г.

В. Вопросы с подбором соответствующих ответов в пары "вопрос-ответ"

К перечню пронумерованных вопросов дается список ответов, обозначенных буквами. Каждому вопросу соответствует только один ответ. Подберите пары вопрос-ответ.

Вопросы

Ответы

Какому значению рН раствора соответствует величины потенциала (В) кислородного электрода?

рН

$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}$

1) 0;

а) 0,40;

2) 7;

б) 0,82;

3) 14;

в) 1,23.

При какой концентрации ионов H^+ (моль/л) потенциал водородного электрода принимает соответствующие значения (В)?

C_{H^+}

$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}}$

1) 0,01;

а) 0,118;

2) 1;

б) 0;

3) $1 \cdot 10^{-7}$;

в) 0,82;

4) $1 \cdot 10^{-14}$;

г) 0,41.

Какое количество электричества, выраженное числом Фарадея, требуется для выделения определенной массы меди при электролизе раствора CuSO_4 ?

Q, F

m_{Cu} , г

1) 0,05;

а) 32;

2) 0,8;

б) 1,6;

3) 0,2;

в) 6,4;

4) 1;

г) 25,6.

Какой объем O_2 (н. у.) выделится на аноде при прохождении через раствор соответствующего количества электричества?

Q, F

V, л

1) 1;

а) 11,2

2) 0,2;

б) 0,28

3) 0,05;

в) 5,6

4) 2;

г) 1,12.

Теоретические сведения к занятию № 4

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

4.1. Значимость изучаемой темы

Коррозия металлов представляет собой процесс их самопроизвольного разрушения при химическом и электрохимическом взаимодействии с окружающей средой. Из-за коррозии теряются огромные количества металла (ежегодно приблизительно от 5 до 30%). Еще больший вред приносят не потери металла, а выход из строя металлических конструкций, сложной аппаратуры и приборов. Поэтому изучение причин, вызывающих коррозию, установление влияния различных факторов на характер и скорость коррозионных процессов имеет важное практическое значение для защиты металлов и сплавов от коррозии при их обработке и эксплуатации.

4.2. Требования к исходному уровню знаний и умений

Чтобы легче было разобраться в вопросах данной темы, нужно знать следующие вопросы школьного (ш) и вузовского (в) курсов химии.

1. Общие свойства металлов (ш).
2. Реакции в растворах электролитов (ш).
3. Электродные потенциалы (стандартные, равновесные) (в).
4. Расчет равновесных электродных потенциалов металлических и газовых электродов (в).
5. Гальванические элементы. Электролиз (в).

Если по вопросам исходного уровня имеется пробел, заполните его, проработав соответствующие разделы лекционного материала, методического пособия или учебника.

Коровин Н.В. Курс общей химии. – М., 1998.

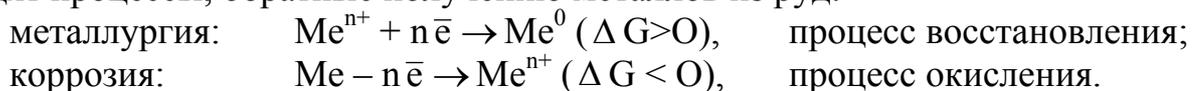
Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу "Физическая химия". Раздел "Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления". – Мн.: БГУИР, 1995.

4.3. Содержание темы.

Основные понятия и определения

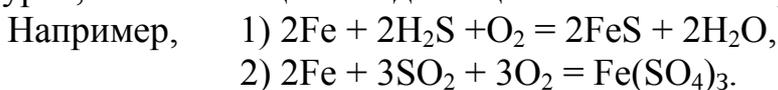
Большинство металлов находятся в природе в окисленном состоянии - в оксидах и солях, образующих различные минералы и руды. Исключение составляют металлы, встречающиеся в природе в свободном виде: золото, серебро, платина, ртуть. Окисленное состояние металлов является термодинамически устойчивым, поэтому металлические изделия в процессе их эксплуатации подвергаются коррозии, в результате образуются более устойчивые соединения.

Коррозионные процессы протекают самопроизвольно и сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса. Таким образом, в ходе коррозии происходят процессы, обратные получению металлов из руд:



Следовательно, причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и возможность их самопроизвольного перехода в более устойчивое (окисленное) состояние.

По природе гетерогенных процессов взаимодействия металлов с окружающей средой различают химическую и электрохимическую коррозию. **Химическая коррозия** – это окисление металлов в средах, которые не проводят электрический ток. Газовая, или высокотемпературная, коррозия протекает под действием агрессивных газов (O_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , и др.) при высоких температурах, исключая конденсацию влаги на поверхности металла.



Химическая коррозия может возникать также в неводных органических средах, например коррозия деталей двигателей внутреннего сгорания в жидком топливе.

4.3.1 Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металла в среде электролита в результате образования короткозамкнутого гальванического элемента. Это гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, который в отличие от химической коррозии проходит в токопроводящих средах. При этом процессы окисления и восстановления протекают на разных металлах или разных участках одного и того же металла и связаны с переносом электронов, т.е. с возникновением электрического тока.

Механизм электрохимической коррозии определяется разностью потенциалов активных участков с меньшим значением потенциала (анодных) и пассивных участков с большим значением потенциала (катодных) и сводится к работе гальванического элемента (рис. 4.1.).

На аноде такого элемента происходит окисление металла с образованием катионов металла или нерастворимых продуктов, например ржавчины. Освобождающиеся электроны перемещаются к катоду, металлу или примесному участку с большим значением потенциала, на котором происходит восстановление окислителя среды. Важнейшие окислители среды, вызывающие коррозию, растворенный кислород (O_2) и катионы водорода (H^+).

Таким образом, в присутствии электролита коррозионноопасными в конструкциях и изделиях являются:

- 1) контакты металлов с различными потенциалами;
- 2) неоднородные металлические сплавы;
- 3) нарушенные оксидные или другие пленки;

- 4) контакт в одном изделии участков, подвергшихся различной термической или механической обработке и т. д.

Во всех перечисленных случаях на поверхности металлических конструкций самопроизвольно возникают микро- и макрогальванические элементы (гальванопары), в которых протекают сопряженные анодно-катодные процессы. Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи, образуются короткозамкнутые гальванические элементы. В результате окисления анода электроны не выходят из металла, а перемещаются внутри него к катодным участкам и поляризуют их. Явление поляризации проявляется в уменьшении потенциала катода и увеличении потенциала анода, т.е. в сближении их значений. Это приводит к понижению ЭДС и замедлению коррозии. Поэтому в данном случае в отличие от гальванических элементов поляризация имеет положительное значение.

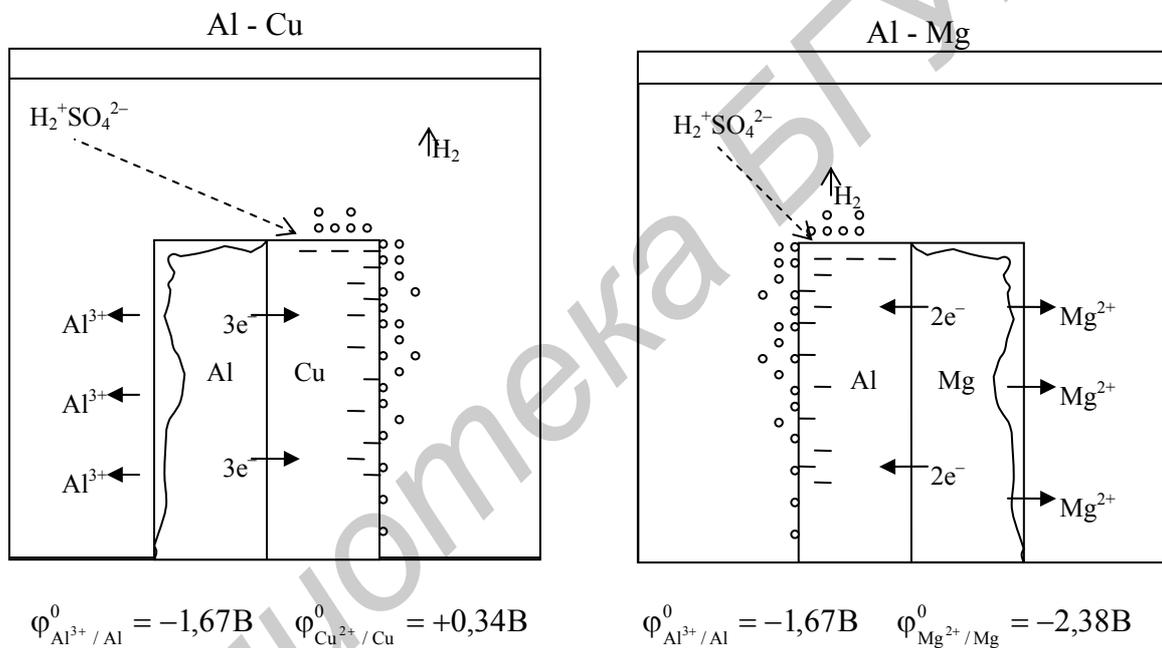
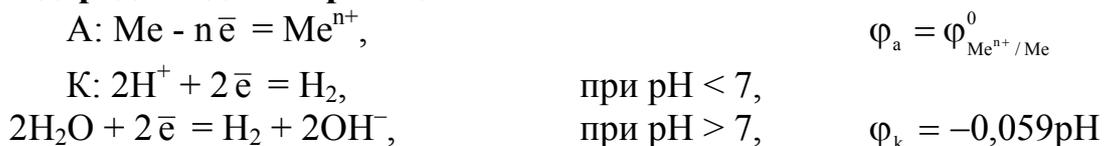


Рис.4.1.Схема контактной коррозии металлов

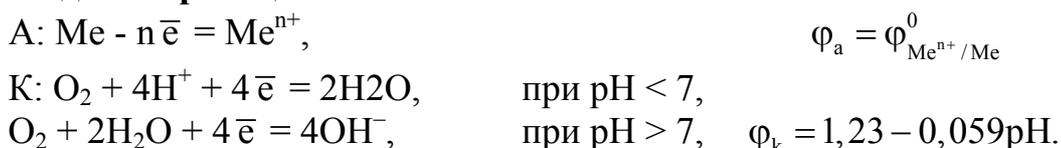
Процесс катодного восстановления, повышающий потенциал катода, является **деполяризацией**. Окислитель среды, связывающий электроны на катоде, называется **деполяризатором**. Характер катодного процесса зависит от состава электролита и реакции среды (значение pH).

Если окислителем (деполяризатором) являются ионы H^+ , коррозия протекает с **водородной деполяризацией** по схеме



С водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности с низкими значениями потенциала.

Если окислителем (деполяризатором) является O_2 , коррозия протекает с кислородной деполяризацией по схеме



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных.

Условия самопроизвольного протекания коррозии:

Электрохимическое – $\varphi_k > \varphi_a$ или $E > 0$,

Термодинамическое – $\Delta G = -n \cdot F \cdot E < 0$.

Чем больше величина ЭДС, тем с большей скоростью протекает коррозия.

Скорость электрохимической коррозии зависит от природы, активности металла ($\varphi_a = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$), характера коррозионной среды (pH), наличия активаторов (O_2 , Cl^-) и ингибиторов (оксидные пленки) коррозии, природы катодных участков, температуры, природы вторичных продуктов коррозии.

Скорость коррозии с выделением водорода (водородная деполяризация) уменьшается при понижении температуры, увеличении pH, при очистке металлов от примесей, катализирующих выделение водорода (Pt, Co, Ni и др.).

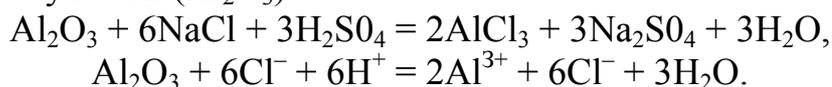
Скорость коррозии с поглощением кислорода (кислородная деполяризация) снижается при уменьшении концентрации O_2 (введение восстановителя в раствор или снижение давления кислорода над раствором).

Химическая устойчивость металлических конструкций к коррозии в значительной степени зависит от склонности металлов к пассивации. Пассивность вызывается образованием на поверхности металла оксидных или других защитных слоев.

Например, на поверхности алюминия образуется сплошная, хорошо сцепленная с металлом оксидная пленка Al_2O_3 . Подобные защитные пленки имеются у хрома, цинка, титана и других металлов.

Некоторые ионы, например ионы Cl^- , могут активировать металлы, препятствуя их пассивации. Ионы Cl^- широко распространены в природе (морская вода, соленые почвы и др.) и обладают высокой адсорбционной способностью на поверхности металлов. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор (хлориды металлов хорошо растворимы).

Например, в случае Al (Al_2O_3):



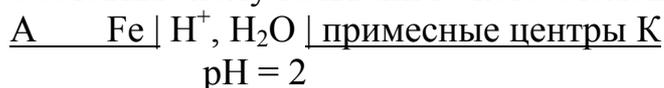
Скорость электрохимической коррозии зависит также от характера продуктов коррозии. В кислых средах вторичные продукты коррозии хорошо растворимы, что способствует увеличению скорости коррозии. В щелочной и нейтральной средах могут образовываться основные гидроксиды, например $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$, которые труднорастворимы в указанных условиях и час-

тично тормозят коррозию. Поэтому для металлов, образующих такие соединения, более опасной является кислая среда.

Для амфотерных металлов (Al, Zn, Cr, Sn и др.) опасна как кислая, так и щелочная среда, так как их гидроксиды хорошо растворимы в кислой и щелочной средах и нерастворимы только в нейтральной среде.

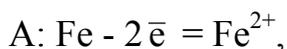
Рассмотрим процессы, происходящие при коррозии стальных изделий: 1) в кислой среде без доступа кислорода (pH = 2); 2) в условиях влажной атмосферы (pH = 7). Оценим возможность протекания этих процессов.

1. Составим схему гальванического элемента:

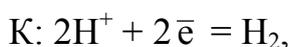


$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{прим.}}^0 = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$



$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В};$$



$$\varphi_{\text{к}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В};$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = -0,118 + 0,44 = 0,322 \text{ В}.$$

Электрохимическая возможность коррозии определяется величиной E . Так как в данном случае $E > 0$, следовательно, коррозия возможна.

Термодинамическая возможность коррозии определяется величиной ΔG . $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 0,322 = -62,15 \text{ кДж}$;

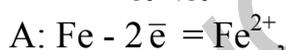
Так как в данном случае $\Delta G < 0$, значит, коррозия возможна.

2. Коррозия происходит вследствие работы гальванопары :



$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{прим.}}^0 > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$



$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В};$$



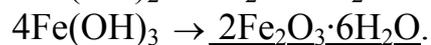
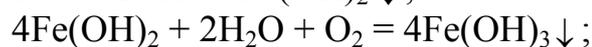
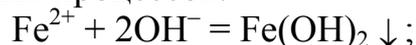
$$\varphi_{\text{к}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 0,82 \text{ В};$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,82 + 0,44 = 1,26 \text{ В}.$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -243,18 \text{ кДж};$$

Так как $E > 0$, а $\Delta G < 0$, коррозия возможна.

Взаимодействие продуктов анодно-катодных процессов выражается уравнениями вторичных процессов:



ржавчина

Из сравнения величин ЭДС [$E(2) > E(1)$] следует, что коррозия более вероятна в случае (2). Однако хорошая растворимость продуктов коррозии в случае (1) делает кислую среду более опасной для стальных изделий.

Анодными покрытиями называются покрытия, потенциалы которых в данных условиях имеют более отрицательные значения, чем защищаемый металл ($\varphi_{\text{покр.}} < \varphi_{\text{Ме}}$). Это наиболее надежный вид покрытия, так как при нарушении целостности покрытия возникает гальванический элемент, в котором будет корродировать покрытие, являясь анодом. Основной (защищаемый) металл разрушаться не будет, так как начнет выполнять роль катода, и на нем будут идти восстановительные процессы.

Катодными покрытиями называются покрытия, потенциалы которых имеют более положительные значения по отношению к защищаемому металлу ($\varphi_{\text{покр.}} > \varphi_{\text{Ме}}$). Этот вид покрытия сохраняет свою защитную функцию только в случае бездефектности покрытия. При повреждении такого покрытия в образующемся коррозионном элементе анодом будет основной металл, что приведет к его растворению.

IV. Электрохимическая защита.

Электрохимические способы защиты (протекторная и катодная) наиболее эффективны против почвенной коррозии, коррозии в агрессивных химических средах, морской воде. Защита от коррозии достигается тем, что защищаемая конструкция становится катодом в электрохимической системе.

Протекторная защита заключается в образовании макрогальванической пары, в которой защищаемый металл играет роль катода, анодному разрушению подвергается вспомогательный электрод (протектор) – более активный металл или сплав. В качестве протектора используют металлы с низким потенциалом: магний, алюминий, цинк, их сплавы. Протекторы наклепывают (припаивают) или соединяют металлическим проводником с защищаемой конструкцией. Эффективность протекторной защиты зависит от электрической проводимости среды, разности потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией и от способа размещения протектора.

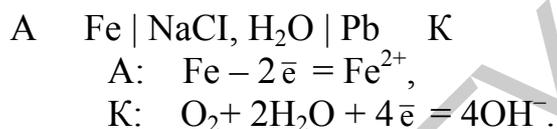
Катодная защита (электрозащита) по своей сути сводится к процессу электролиза водного раствора электролита (подземные почвенные воды, морская вода), в котором эксплуатируется защищаемая конструкция (подземные трубопроводы, водные резервуары, кабели, корпус судна, морские трубопроводы и т. д.). Защищаемую конструкцию подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника тока (катод), а другой металл (любой по активности, обычно металлолом) – к положительному полюсу (анод). При этом в образующейся электролизной системе разрушению (окислению) подвергаются вспомогательный электрод, на защищаемом сооружении протекают восстановительные процессы (раздел 3.3.4).

4.4 Примеры решения типовых задач

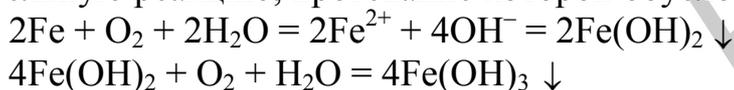
Задача 1. Железо и свинец находятся в водном растворе NaCl ($\text{pH} = 7$), контактирующем с воздухом. Определите характер процессов, протекающих при возникновении контакта между этими металлами. Оцените термодинамическую возможность коррозии в указанных условиях.

Решение. При наличии контакта между Fe и Pb в среде электролита возникает короткозамкнутый гальванический элемент. Так как железо более активный металл, чем свинец ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В} < \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$), то в образующейся гальванопаре анодом будет железо, а катодом – свинец. В результате в месте контакта железо разрушается (процесс окисления), а на свинце происходит процесс восстановления окислителя среды. Характер этого процесса определяется составом электролита. Так как в данном случае электролит, раствор NaCl, является нейтральным ($\text{pH} = 7$) и контактирует с воздухом (O_2), то на катоде протекает восстановление O_2 (кислородная деполяризация) в нейтральной среде.

Схема возникающего гальванического элемента и уравнения процессов коррозии запишутся в виде



Суммируя анодный и катодный процессы, получаем окислительно-восстановительную реакцию, протекание которой обуславливает коррозию:



Потенциалы анодного и катодного процессов соответственно равны

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{а}} &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}; \\ \varphi_{\text{к}} &= \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,82 \text{ В} . \end{aligned}$$

Рассчитаем ЭДС протекающего процесса: $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В}$.

Изменение свободной энергии Гиббса

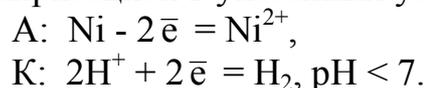
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -243,18 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G < 0$, то коррозия железа с кислородной деполяризацией в указанных условиях термодинамически возможна.

Задача 2. С какой деполяризацией протекает коррозия никеля в растворе электролита с $\text{pH} = 3$ и с $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л (давление и температура стандартные)?

Приведите уравнения процессов коррозии. Подтвердите ответ расчетом.

Решение. Запишем электронно-ионные уравнения процессов коррозии никеля с водородной деполяризацией в указанных условиях:



Рассчитаем значения электродных потенциалов анодного и катодного процессов. Так как по условию задачи $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л, т.е. отлична от стандартной, а давление и температура отвечают стандартным условиям, расчет электродного потенциала анодного процесса проводится по уравнению Нернста в виде

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + (0,059/2) \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 + (0,059/2) \lg 10^{-4} = -0,25 - 0,118 = -0,368 \text{ В}.$$

Потенциал катодного процесса

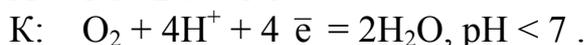
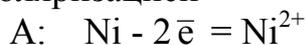
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В.}$$

Значение ЭДС процесса коррозии

$$E = \varphi_k - \varphi_a = -0,177 - (-0,368) = 0,191 \text{ В.}$$

Так как $E > 0$, то коррозия никеля с водородной деполяризацией возможна.

Запишем уравнения процессов, протекающих при коррозии никеля с кислородной деполяризацией



Значения электродных потенциалов анодного и катодного процессов соответственно равны

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,368 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 3 = 1,053 \text{ В};$$

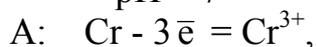
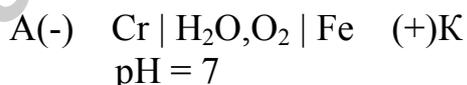
$$E = \varphi_k - \varphi_a = 1,053 - (-0,368) = 1,421 \text{ В.}$$

Так как величина E больше чем в случае водородной деполяризации, коррозия никеля в указанных условиях более вероятна с кислородной деполяризацией и протекает с большей скоростью.

Задача 3. Железное изделие покрыто хромом. Укажите вид покрытия (анодное или катодное). Составьте электронно-ионные уравнения процессов коррозии, происходящих при нарушении цельности покрытия: а) во влажном воздухе (H_2O , O_2); б) в растворе соляной кислоты. Предложите покрытие другого вида для железа.

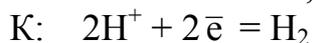
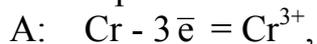
Решение. При нарушении покрытия в месте контакта металлов различной физико-химической природы возникает короткозамкнутый гальванический элемент. Из сравнения значений электродных потенциалов железа и хрома ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В} < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) и с учетом состава коррозионной среды схемы образующихся гальванических элементов и уравнения коррозионных процессов будут иметь вид

а) в атмосферных условиях:



(кислородная деполяризация в нейтральной среде);

б) в растворе соляной кислоты :



(водородная деполяризация в кислой среде).

Так как электродный потенциал хрома более отрицателен, чем потенциал железа, то хром в указанных условиях выполняет роль анода. Следовательно, покрытие из хрома на поверхности железа анодное.

1. Определите электрохимическую и термодинамическую возможность коррозии железа при доступе кислорода в электролите с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной 0,01 моль/л, и $\text{pH} = 5$.

2. Железное изделие покрыто никелем. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе (H_2O , O_2) и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в каждом случае?

Вариант 3

1. Определите возможность коррозии цинка в 0,1 М растворе HCl :

а) с доступом кислорода;

б) без доступа кислорода.

Приведите уравнения анодных и катодных процессов.

2. Предложите методы защиты цинка от коррозии в указанных выше условиях (задача 1). Составьте соответствующие схемы, напишите уравнения электрохимических реакций.

Вариант 4

1. Алюминиевая деталь находится в контакте с медным токопроводом. Устройство работает во влажной воздушной среде с $\text{pH} = 4$. Определите характер и возможность коррозионных процессов в указанных условиях.

2. Приведите примеры электрохимической защиты стальных труб в условиях щелочной среды ($\text{pH} = 8$) при свободном доступе кислорода. Составьте соответствующие схемы.

Вариант 5

1. Возможна ли коррозия олова с водородной деполяризацией в кислой ($\text{pH} = 2$) и щелочной ($\text{pH} = 12$) средах? Ответ подтвердите соответствующими схемами, уравнениями коррозионных процессов и расчетами.

2. Приведите примеры анодного и катодного покрытий для кобальта (Co). Составьте электронно-ионные уравнения процессов коррозии при нарушении этих покрытий в кислой среде.

Вариант 6

1. Наличие какой примеси (Mg , Ca , Ni) приведет к более интенсивному разрушению алюминия в растворе соляной кислоты с $\text{pH} = 2$? Ответ подтвердите уравнениями электрохимических процессов и расчетом.

2. Какие катодные процессы возможны при коррозии марганца (Mn) в растворе хлорида натрия? Какие методы защиты марганца от коррозии можно рекомендовать в этом случае? Приведите соответствующие схемы.

Вариант 7

1. Возможна ли коррозия олова в растворе с $\text{pH} = 6$ при контакте с воздухом. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода? Ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения коррозионных процессов.

2. Подберите катодное покрытие для меди и приведите схему его получения (электролиз). Напишите уравнения процессов, происходящих при нарушении этого покрытия в атмосферных условиях (H_2O , O_2), покажите расчетом возможность протекания коррозии.

Вариант 8

1. Определите термодинамическую возможность коррозии никеля с водородной деполяризацией в растворах электролитов, рН которых равны: а) 2; б) 7; в) 10. Приведите схемы, уравнения электрохимических процессов коррозии и расчеты.
2. Алюминий склепан с медью. Какой это способ защиты от коррозии и для какого металла? Составьте схему гальванического элемента, возникающего в кислой среде ($\text{pH} = 3$) и уравнения электродных процессов. Ответ подтвердите расчетом.

Вариант 9

1. Объясните, почему цинк корродирует в электролите с $\text{pH} = 10$, а никель не корродирует (процесс протекает без доступа кислорода). Ответ подтвердите расчетами и написанием уравнений электрохимических процессов.
2. Составьте схему катодной защиты стальной конструкции в растворе H_2SO_4 с $\text{pH} = 5$ при доступе кислорода и схему коррозионного разрушения данной конструкции в указанных условиях. Почему железо не корродирует в концентрированной серной кислоте?

Вариант 10

1. С какой деполяризацией протекает коррозия кадмия (Cd) в $0,01 \text{ M}$ растворе H_2SO_4 ? Приведите схемы и уравнения коррозионных процессов, соответствующие расчеты.
2. Какие способы защиты кадмия от коррозии можно использовать в указанных выше условиях (задача 1)? Составьте соответствующие схемы.

Вариант 11

1. Две стальные пластины находятся соответственно в 1 M и $0,01 \text{ M}$ растворах FeSO_4 , содержащих растворенный кислород. В каком случае коррозия железа протекает с большей скоростью? Приведите схемы электрохимических процессов и расчеты.
2. Как протекает коррозия в случае повреждения поверхностного слоя оцинкованного и никелированного железа при их контакте с водой? Укажите виды покрытий. Какое покрытие является более надежным? Почему?

Вариант 12

1. Дайте сравнительную оценку способности к коррозии железа и алюминия в атмосферных условиях (H_2O , O_2). Ответ подтвердите расчетом, уравнениями происходящих процессов.
2. В чем заключается метод протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите схемы протекторной защиты стальной конструкции в условиях кислой среды без доступа кислорода, с доступом кислорода.

Вариант 13

1. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если конструкция находится в среде электролита, содержащем HCl ($\text{pH} = 4$)? Запишите схему образующегося гальванического элемента, уравнения электродных процессов. Ответ подтвердите расчетом.

2. Что называется катодной защитой (электрозащитой) металлов от коррозии? Приведите схемы катодной защиты цинка: а) в растворе H_2SO_4 ; б) в растворе $NaCl$ и схемы коррозионного разрушения цинка в указанных условиях при свободном доступе кислорода.

Вариант 14

1. С какой деполаризацией происходит коррозия меди в кислой среде с $pH = 3$? Ответ подтвердите расчетом. Приведите схемы и уравнения протекающих реакций.

2. Какие металлы могут быть использованы в качестве анодного и катодного покрытий для меди в атмосферных условиях (H_2O , O_2)? Приведите схемы и уравнения коррозионных процессов, происходящих при нарушении этих покрытий в указанных условиях.

Вариант 15

1. Определите термодинамическую возможность процессов коррозии свинцового кабеля в условиях кислой почвы ($pH = 5$): а) без доступа кислорода; б) с доступом кислорода. Ответ подтвердите расчетом и уравнениями анодно-катодных процессов.

2. Предложите способы защиты от коррозии свинцового кабеля, находящегося в указанных выше условиях (задача 1). Составьте соответствующие схемы и уравнения реакций.

4.5.2. Вопросы: для тестового контроля знаний

А. Вопросы с одним правильным ответом

Выберите один правильный ответ или закончите, утверждение.

1. В присутствии какой примеси разрушение цинка в соляной кислоте характеризуется наибольшей скоростью?

а) Fe ; б) Al ; в) Sn ; г) Cd .

2. Какое из указанных покрытий для меди является катодным?

а) Ni ; б) Cr ; в) Ag ; г) Zn .

3. Какое из приведенных антикоррозионных покрытий для железных изделий является анодным?

а) Sn; б) Zn; в) Cu; г) Ag.

4. При каком значении pH среды скорость коррозии стальной конструкции будет минимальной?

а) 3 ; б) 5 ; в) 7 ; г) 10.

5. В присутствии какой добавки разрушение хрома в кислой среде будет минимальным?

а) Al ; б) Cu ; в) Sn ; г) Zn.

6. Какой металл может служить протектором при защите никеля от коррозии в растворе с $pH = 10$ в контакте с воздухом?

а) Cu ; б) Pb ; в) Zn ; г) Sn .

7. В каком из указанных случаев первый металл корродирует в контакте со вторым?

- а) Sn и Cr ; б) Mg и Cu ; в) Pb и Fe ; г) Ni и Zn .
8. Какой катодный процесс протекает при контакте алюминиевой детали с медным проводом в щелочной среде?
- а) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$; в) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; г) $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$.
9. Наличие какой примеси ускорит электрохимическую коррозию цинка в условиях влажной среды с $\text{pH} = 5$?
- а) Al ; б) Mn ; в) Ni ; г) Mg .
10. При какой концентрации ионов Fe^{2+} (моль/л) в растворе коррозия железа в нейтральной среде при доступе O_2 протекает с большей скоростью?
- а) 0,05 ; б) 1 ; в) $1 \cdot 10^{-3}$; г) 0,1.
11. При каком из указанных значений концентрации $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ (моль/л) в растворе с $\text{pH} = 10$, при свободном доступе O_2 коррозия меди протекает быстрее?
- а) 1 ; б) 0,1 ; в) 0,01 ; г) 0,005.
12. Какой процесс протекает на катоде при электрозащите стальной конструкции в растворе Na_2SO_4 с $\text{pH} = 7$?
- а) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$; в) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$; г) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.
13. Какой анодный процесс протекает в случае катодной защиты цинка в 0,1 M растворе серной кислоты?
- а) $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$; в) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; г) $2\text{SO}_4^{2-} - 4\bar{e} = 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$.
14. Какой катодный процесс протекает при электрохимической коррозии цинка в растворе CuSO_4 ($\text{pH} = 3$)?
- а) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$; в) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;
б) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$; г) $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$.
15. Наличие каких ионов в среде электролита приведет к ускорению коррозии алюминия?
- а) Cu^{2+} ; б) Cl^- ; в) H^+ ; г) OH^- .

Б. Вопросы с множественными ответами "верно-неверно"

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре ответа, из которых могут быть правильными один, два, три или все.

1. Действие каких факторов может усилить электрохимическую коррозию железа?
- а) понижение pH среды;
б) повышение pH среды;
в) повышение в воздухе концентрации углекислого газа;
г) увеличение содержания кислорода в растворе.
2. Скорость коррозии с выделением водорода уменьшается в результате:
- а) понижения температуры;
б) повышения pH среды;
в) понижения pH среды;
г) очистки металлов от примесей.

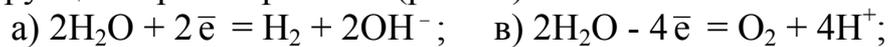
в) обработка соляной кислотой;

г) присоединение более активного металла.

14. Укажите процессы, которые протекают при коррозионном разрушении магния в растворе CuSO_4 ($\text{pH} = 4$).



15. Какие процессы идут на электродах в случае катодной защиты стальной конструкции в растворе NaCl ($\text{pH} = 7$)?



Библиотека БГУИР

Литература

Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высш.шк., 1998.

Харин А.Н. Курс химии. – М.: Высш.шк., 1983.

Чувиляев Р.Г. Курс лекций по общей химии. –Л.: ЛГУ, 1989.

Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской. – М.: МГУ, 1980.

Фримантл М. Химия в действии. В 2 ч.: Пер.с англ. – М.: Мир, 1991.

Дикерсон Р. Основные законы химии. В 2 ч.: Пер.с англ. – М.: Мир, 1982.

Библиотека БГУИР

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица

Стандартные электродные потенциалы металлов
в водных растворах при 298 К

Электрод	Электродные реакции	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ = Mo	-0,200
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
H ⁺ /1/2H ₂	H ⁺ + e ⁻ = H	0,000
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+0,200
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,210
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,770
Hg ₂ ²⁺ /Hg	1/2Hg ₂ ²⁺ + 1e ⁻ = Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,830
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,690