

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*С.В. КУРБАТОВА, Е.Е. ФИНКЕЛЬШТЕЙН,  
Р.В. ШАФИГУЛИН*

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Часть 2. Кинетика электродных процессов.

Электрохимические источники тока

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Самара  
Издательство Самарского университета  
2022

УДК 541.13(075)

ББК 24.57я7

К93

Рецензенты: д-р хим. наук, доц. Д. В. П у ш к и н;

канд. хим. наук С. В. В о с т р и к о в

*Курбатова, Светлана Викторовна*

**К93      Электрохимия. Часть 2. Кинетика электродных процессов.**

**Электрохимические источники тока:** учебное пособие /  
*С.В. Курбатова, Е.Е. Финкельштейн, Р.В. Шафигулин.* – Самара:  
Издательство Самарского университета, 2022. – 88 с.: ил.

**ISBN 978-5-7883-1744-1 (ч. 2)**

**ISBN 978-5-7883-1745-8**

Учебное пособие включает все традиционные разделы курса электрохимии, а также содержит описание лабораторных работ, контрольные вопросы и задания. Пособие состоит из двух частей. В первую часть включены разделы, связанные с описанием равновесий в растворах слабых и сильных электролитов, гетерогенные равновесия и термодинамика гальванического элемента. Вторая часть посвящена кинетике электродных процессов и электрохимическим источникам тока.

В основу пособия легли методические указания, изданные в Самарском университете в 2006 году. Содержание настоящего пособия существенно расширено и изменено в соответствии с действующими в настоящее время ФГОС.

Предназначено для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлены на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета.

УДК 541.13(075)

ББК 24.57я7

ISBN 978-5-7883-1744-1 (ч. 2)

ISBN 978-5-7883-1745-8

© Самарский университет, 2022

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	5
<b>Введение</b> .....	7
<b>Глава 1. Кинетика электрохимических процессов</b>	9
1.1. Электрохимическое перенапряжение. Теория замедленного разряда.....	12
1.2. Диффузионное перенапряжение.....	18
1.3. Перенапряжение химической реакции.....	21
1.4. Перенапряжение кристаллизации. Поляризация при образовании новой фазы.....	25
1.5. Коррозия.....	28
<b>Лабораторные работы</b> .....	34
Работа 1. Определение напряжения разложения.....	34
Работа 2. Определение скорости электрохимической коррозии металлов.....	39
Работа 3. Изучение реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита потенциометрическим методом.....	42
<b>Глава 2. Батареи и аккумуляторы</b> .....	50
2.1. Батареи или электрохимические источники тока..	51
2.1.1. Элемент Даниэля-Якоби.....	51
2.1.2. Другие коммерческие батареи.....	59
2.2. Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы).....	62
2.2.1. Определение.....	62
2.2.2. Условия перезаряжаемости батареи.....	63
2.2.3. Свинцовые аккумуляторы.....	65
2.2.4. Никель-кадмиевый аккумулятор.....	68
2.2.5. Другие типы аккумуляторов.....	70
2.3. Топливные элементы.....	71

<b>Заключение.....</b>	<b>77</b>
<b>Тесты к разделу «Кинетика электродных процессов» .....</b>	<b>80</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>83</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>84</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Наиболее интенсивно развивающимся разделом электрохимии в настоящее время является кинетика электродных процессов и исследование механизмов элементарных электрохимических процессов. Своеобразие электрохимических процессов на границе электрод/раствор обусловлено существованием двойного электрического слоя с пространственным разделением зарядов. Теоретические и экспериментальные исследования строения двойного слоя способствовали превращению электрохимии в междисциплинарную область, базирующуюся на достижениях различных областей науки. Электрохимия, по сути, охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах в состоянии равновесия и при протекании различных реакций на границе раздела и в объеме фаз.

Электрохимическая кинетика связана с изучением закономерностей электрохимических процессов, при протекании которых электродное равновесие нарушается в результате медленного перехода заряженных частиц через границу электрод – раствор, а также осложняющим этот переход влиянием ряда других стадий, протекающих на поверхности электрода или в объеме раствора, таких, как подвод и отвод реагирующих веществ, химические реакции, образование новой фазы и др. Таким образом, возникает задача изучения кинетики сложных электрохимических реакций, которые протекают в несколько последовательных стадий, влияющих на скорость суммарного процесса, решением которой занимается раздел электрохимии – кинетика электрохимических процессов.

Цель данного раздела настоящего пособия – помочь обучающимся в изучении основ теории и практики кинетики электрохимических процессов, их связи с современными технологиями создания и функционирования химических источников тока, проблемами электрохимической коррозии.

Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения данного курса, изложены в соответствующей программе.

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия, как было отмечено во введении к 1 части данного пособия, это наука, изучающая процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, электрической реакции в химическую. Другими словами, электрохимия изучает закономерности взаимного превращения химической и электрохимической форм энергии.

Раздел электрохимии, изучающий электродные процессы в их зависимости от силы тока и протекающие на электродах во времени, называют электрохимической кинетикой. Электрохимическая кинетика основывается как на общих положениях химической кинетики, так и на частных закономерностях, характерных только для электрохимических процессов. При этом, скорость электрохимической реакции оказывается зависящей не только от температуры и активности ее участников, но и от потенциала электрода, часто выполняющего, кроме того, функцию катализатора.

Кинетика электрохимических процессов характеризуется, таким образом, следующими особенностями:

1. Скорость электрохимической реакции зависит и управляется потенциалом электрода, так как именно от него зависит энергия активации процесса и, таким образом, через потенциал электрода влияет на скорость электрохимической реакции.
2. Скорость электрохимической реакции зависит от строения двойного электрического слоя.
3. Скорость электрохимической реакции измеряется по изменению силы тока или величиной плотности тока, которая служит

мерой скорости электродного процесса и электрохимических реакций

$$i = I/S,$$

где  $I$  – сила тока и  $S$  – площадь электрода.

4. Электрохимическая кинетика изучается на основе поляризационных кривых.

## Глава 1. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Процесс прохождения электрического тока через электрохимическую систему не является равновесным. Явления, связанные с ним, зависят от времени.

Если через электрохимическую цепь протекает электрический ток  $I$ , то напряжение на концах цепи не будет равно ее ЭДС. Причем, если цепь работает как источник тока, то есть расходует свою энергию вовне, то  $E_I < E_{I=0}$ , а если цепь работает как электролизер, то есть использует электрическую энергию, подаваемую извне для осуществления химических превращений веществ, то  $E_I > E_{I=0}$ .

При этом абсолютная разность  $E_I - E_{I=0}$ , складывается из омического падения напряжения внутри электрохимической ячейки (между катодом и анодом) и из поляризации катода и анода.

Таким образом, поляризация каждого из электродов представляет собой изменение потенциала на границе электрод – раствор, вызванное прохождением электрического тока, по сравнению с его равновесным значением, причем электрохимические системы при прохождении электрического тока переходят из равновесного состояния в неравновесное. Электрический ток связан с протеканием электродного процесса (фарадеевский ток) и с зарядением двойного электрического слоя (ток зарядения).

Прохождение тока сопровождается изменением величины электродного потенциала, или поляризацией электрода.

Разность между потенциалом поляризованного электрода  $\varphi$  и его равновесным значением  $\varphi_p$  называется перенапряжением:

$$\eta = \varphi - \varphi_p.$$

Если до пропускания электрического тока потенциал электрода не был равновесным вследствие одновременного протекания нескольких электрохимических реакций (так называемый стационарный потенциал), то измеряется поляризация электрода

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{непол.}$$

Для анодных процессов  $\eta_a > 0$ , для катодных  $\eta_k < 0$ .

Функциональная зависимость  $i$  от  $\eta$  называется поляризационной характеристикой (график соответствующей зависимости – поляризационной кривой).

Задача электрохимической кинетики заключается в установлении общих закономерностей, которым подчиняются поляризационные характеристики, для сознательного регулирования скорости электродных процессов.

Электрохимическая реакция идет на границе раздела фаз и является гетерогенной, поэтому любой электродный процесс имеет ряд **последовательных стадий**.

1. **Массоперенос** – транспорт реагирующего вещества из объема раствора к поверхности электрода или образовавшегося в результате электродной реакции вещества от электрода в раствор. Эта стадия в значительной мере осуществляется за счет диффузии, возникающей в результате разности концентраций растворенного вещества в объеме раствора и у двойного электрического слоя (ДЭС). У поверхности электрода концентрация вещества меньше, так как оно расходуется на протекание электродной реакции. Движущей силой этой стадии, таким образом, является градиент концентраций, механизм этого процесса – диффузионный и определяется законами диффузионной кинетики.

2. **Собственно электрохимическая стадия**, связанная с переносом ионов и электронов через границу раздела фаз электрод – рас-

твор (стадия разряда-ионизации). Кинетика этой стадии определяется потенциалом электрода и определяет специфику электрохимического процесса.

3. **Химические реакции**, протекающие в объеме раствора или на поверхности электрода, например, реакции десольватации, электролитической диссоциации, разрушения комплексов, адсорбции частиц. Эта стадия определяется законами обычной химической кинетики.

4. **Фазовые превращения, или стадия образования новой фазы** (образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, выделение газа).

Последовательность перечисленных стадий может варьироваться в зависимости от природы конкретного электродного процесса.

В отличие от обычной гомогенной реакции, протекающей во всех точках раствора, электрохимическая реакция идет на границе раздела между электродом и раствором, то есть является гетерогенной и имеет несколько стадий. При этом если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то протекающий через электрод ток, определяется только скоростью самого электродного процесса и размерами электрода. Именно поэтому мерой скорости электродного процесса и электрохимических реакций служит плотность тока.

Каждая из стадий характеризуется своими кинетическими возможностями. Скорость электродного процесса определяется скоростью наиболее медленной, так называемой *лимитирующей* стадией. Именно эта стадия определяет величину перенапряжения процесса. Данная стадия оказывается лимитирующей лишь в определенных условиях, и изменение этих условий может привести к смене лимитирующей стадии. Таким образом, чтобы управлять ско-

ростью лимитирующих стадий и, соответственно, скоростью электродного процесса в целом, необходимо определить природу лимитирующей стадии и знать закономерности, которым она подчиняется. Эту задачу позволяют решить поляризационные характеристики, по их аналитическому и графическому представлению можно сделать выводы о кинетике электрохимического процесса.

### **1.1. Электрохимическое перенапряжение. Теория замедленного разряда**

Стадия перехода заряженных частиц (электронов и ионов) через границу электрод – раствор (стадия разряда – ионизации) определяет специфику электродных процессов, в частности, изменение энергии активации процесса под влиянием электродного потенциала и зависимости скорости электродного процесса в целом от потенциала электрода (напряжения на электрохимической ячейке). Стадия разряда-ионизации любого электродного процесса протекает с конечной скоростью и при небольших поляризациях электрода может стать лимитирующей стадией. Кинетические закономерности такого процесса рассматриваются в теории замедленного разряда.

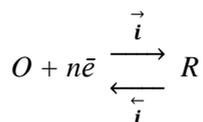
Первое самое общее эмпирическое уравнение было получено И. Тафелем (1905 г.) при изучении выделения водорода из кислых водных растворов:

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

где  $a$  и  $b$  – константы. Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах  $\eta - \lg i$  представляют собой прямые, из которых определяются тафелевские константы  $a$  и  $b$ .

Позднее, в 1930 г. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз сформулировали основные положения теории замедленного разряда и дали обстоятельную интерпретацию уравнения Тафеля. В 1933 г. А.Н. Фрумкин усовершенствовал теорию, учтя влияние строения двойного электрического слоя на электрохимическую кинетику.

Предположим, что скорость электродного процесса типа



определяется стадией разряда-ионизации. В этих условиях суммарная скорость процесса равна разности скоростей (выраженных через плотность тока  $i$ ) прямой (катодной) и обратной (анодной) реакции:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}.$$

При равновесном потенциале  $\varphi_p$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0,$$

где  $i_0$  называется *плотностью тока обмена*.

Для скоростей прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей можно записать выражения:

$$i_{кат} = nFk_1C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кат}^\ddagger}{RT}\right) = k_1' C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кат}^\ddagger}{RT}\right)$$

и

$$i_{анод} = nFk_2C_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{анод}^\ddagger}{RT}\right) = k_2' C_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{анод}^\ddagger}{RT}\right).$$

Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой (катодной) и обратной (анодной) реакций;  $\Delta G_{\text{кат}}^\ddagger$  и  $\Delta G_{\text{анод}}^\ddagger$  – стандартные свободные энергии активации образования активированного состояния.

В дальнейшем мы будем рассматривать кинетику электродного процесса, в котором анодной реакцией является окисление металла  $M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$  и катодной – восстановление ионов металла  $M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M$ . Следует учесть, что электрохимическая реакция протекает только при непосредственном контакте реагирующих частиц с электродом, так как переход электронов на значительных расстояниях маловероятен. Поэтому реакционноспособными могут быть только те частицы, которые находятся на расстоянии  $\delta$  на границе между плотным и диффузионным слоем двойного электрического слоя с падением потенциала  $\psi$ .

Для расчета энергии активации рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы от обобщенной координаты реакции, в данном случае расстояния от поверхности электрода (рис. 1).

Величина  $\overline{\Delta G_0}$  представляет собой потенциальную энергию промежуточного состояния (точка А) относительно нулевого уровня начального состояния (min на кривой 1, точка В), а  $\overrightarrow{\Delta G}$  – то же, но относительно нулевого уровня конечного состояния (min на кривой 2, точка С). В электрохимических реакциях энергетический эффект  $\overrightarrow{\Delta G}$  равен в основном энергии электрического поля, в данном случае

$$\Delta G = -nF\psi = -nF(\varphi - \psi_1).$$

Энергии нулевых уровней для анодного (точка В) и катодного (точка С) процесса обозначим  $\overleftarrow{\Delta G_0}$  и  $\overrightarrow{\Delta G_0}$  соответственно.

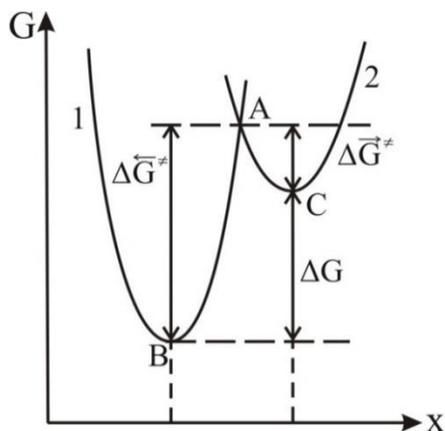


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты реакции

Энергии нулевых уровней для анодного (точка В) и катодного (точка С) процессов обозначим  $\Delta G_{0,анод}^\ddagger$  и  $\Delta G_{0,кат}^\ddagger$ , соответственно. Тогда энергия активации для катодной реакции запишется

$$\Delta G_{кат}^\ddagger = \Delta G_p^\ddagger - \alpha(\Delta G) = \Delta G_{0,кат}^\ddagger + \alpha nF(\varphi - \psi_1)$$

и для анодной реакции

$$\Delta G_{анод}^\ddagger = \Delta G_p^\ddagger + \beta(\Delta G) = \Delta G_{0,анод}^\ddagger - (1 - \alpha)nF(\varphi - \psi_1).$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса, удовлетворяющие условию  $\alpha + \beta = 1$  или  $\beta = 1 - \alpha$ , часто  $\alpha = \beta = 0,5$ . Величина  $\varphi - \psi_1 = \psi$ , стоящая в скобках, соответствует падению потенциала в слое Гельмгольца. Таким образом, энергия активации электрохимических реакций зависит от потенциала электрода  $\varphi$  и строения двойного электрического слоя, что, как отмечалось выше, обуславливает специфику таких реакций.

Подставим выражения для энергии активации в соответствующие уравнения для плотности тока и, объединив  $k_1'$  и  $k_2'$  с частью экспоненты для нулевых уровней, получим

$$i_{кат} = K_1 C_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right)$$

и

$$i_{анод} = K_2 C_R \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right).$$

Полученные уравнения носят название уравнений Фольмера – Фрумкина для катодного и анодного процессов. Из этих соотношений видно, что на скорость электродного процесса существенное влияние оказывает строение двойного электрического слоя. Величина  $\psi_1$  – потенциала, как следует из модели Штерна (глава 2, п. 2), зависит от многих факторов и влияет на кинетику электрохимических реакций.

Полученные соотношения можно упростить, приняв  $\psi_1 = 0$ , что является реальным случаем модели Штерна двойного электрического слоя в концентрированных растворах при отсутствии специфической адсорбции ПАВ на электроде:

$$i_{кат} = K_1 C_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right)$$

и

$$i_{анод} = K_2 C_R \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \varphi}{RT}\right).$$

Эти уравнения были получены Фольмером. Позднее они были модифицированы А. Н. Фрумкиным и представлены более информативными уравнениями.

И, наконец, выразив потенциал электрода  $\varphi$  через перенапряжение процесса ( $\varphi = \eta - \varphi_p$ ), получим еще один вариант этих уравнений:

$$i_{кат} = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

и

$$i_{анод} = i_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right).$$

Прологарифмировав последние уравнения, можно найти величину  $\eta$  и получить представленное выше уравнение Тафеля ( $\eta = a + b \lg i$ ), для которого в явном виде могут быть выражены эмпирические константы  $a$  и  $b$ .

Так, для катодного процесса  $a = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg i_0$  и  $b = -\frac{2,3RT}{\alpha n F}$ . Для анодного процесса  $\alpha$  заменяется величиной  $(1 - \alpha)$  и константа  $b$  положительна. В общем виде уравнение Тафеля записывается как:

$$\eta = a \pm b \lg i.$$

Кинетика электродных реакций в условиях лимитирующей электрохимической стадии хорошо описывается полученными уравнениями, когда скоростью обратной реакции можно пренебречь. Это условие выполняется при больших перенапряжениях процесса или при больших отклонениях потенциала поляризованного электрода от его равновесного значения  $\varphi_p$ . При небольших перенапряжениях и, соответственно, малых плотностях тока

$$\eta = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}.$$

Из этого уравнения следует, что перенапряжение  $\eta$  тем меньше, чем больше ток обмена  $i_0$ . Поэтому электроды сравнения

изготавливают на основе систем с большой величиной  $i_0$  (электроды второго рода), которые являются практически неполяризуемыми при пропускании тока.

*Признаком лимитирующей электрохимической стадии* является экспоненциальная зависимость в координатах  $i - \varphi(\eta)$  и линейная в полулогарифмических координатах  $\varphi(\eta) - \lg i$ .

## 1.2. Диффузионное перенапряжение

Как указано выше, при изменении условий протекания электродного процесса природа лимитирующей стадии может меняться. Так, при сравнительно небольших перенапряжениях  $\eta$  лимитирующей стадией является электрохимическая стадия разряда – ионизации. При увеличении перенапряжения, то есть при больших отклонениях от равновесного потенциала  $\varphi_p$ , замедленной стадией становится диффузионная (массоперенос). В этих условиях все остальные стадии общего электродного процесса протекают без каких-либо кинетических затруднений.

Транспорт реагирующих веществ осуществляется по разным механизмам: 1) *молекулярной диффузии*, возникающей при наличии градиента концентрации; 2) *миграции* заряженных частиц в электрическом поле; 3) *конвекции* – перемещения вещества с потоком движущейся жидкости.

Основным механизмом переноса вещества является молекулярная диффузия.

Концентрация реагирующих веществ у поверхности электрода падает, а концентрация продуктов реакции растет вследствие протекания электрохимической реакции разряда – ионизации. Количество вещества, переносимое через единицу площади в единицу времени, т.е. *поток диффузии*  $dm/d\tau$ , определяется первым законом Фика по формуле

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{dC}{dx}.$$

Если градиент концентрации не изменяется во времени, т.е.  $\frac{dc}{dx} = \text{const}$ , то такая диффузия называется *стационарной молекулярной диффузией*.

Поскольку переносятся заряженные частицы, то скорость диффузии определится в электрических единицах

$$i = nF \frac{dm}{d\tau} = nFD \frac{dC}{dx}.$$

Градиент концентрации можно представить как разность объемной концентрации раствора  $C_0$  и поверхностной концентрации  $C_s$ , отнесенной к толщине т.н. диффузного слоя  $\delta$ , в котором это изменение наблюдается (не путать с толщиной диффузионного слоя  $\lambda$  в двойном электрическом слое!). Тогда уравнение для плотности тока примет вид

$$i = nFD \frac{C_0 - C_s}{\delta}.$$

При больших плотностях поляризующего тока (больших перенапряжениях процесса) скорость электрохимической стадии возрастает настолько, что все находящиеся вблизи поверхности электрода частицы разряжаются. Тогда поверхностная концентрация  $C_s$  становится равной нулю, и плотность тока достигает своего предела (рис. 2). Поскольку предельный ток связан с диффузионными ограничениями, его называют *диффузионным*:

$$i_d = nFD C_0 / \delta.$$



Рис. 2. Предельный ток при лимитирующей диффузионной стадии

Из этого уравнения следует, что величина предельного тока прямо пропорциональна объемной концентрации раствора. Для определения потенциала поляризованного и неполяризованного равновесных электродов используют уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S,$$

$$\varphi_P = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0.$$

Разность этих потенциалов даст перенапряжение диффузии для общего электродного процесса:

$$\eta = \varphi - \varphi_P = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_0}.$$

Делением полученных уравнений находят отношение

$$C_S/C_0 = 1 - i/i_0.$$

После подстановки этого выражения в уравнение для перенапряжения получают уравнение поляризационной кривой для диффузионной кинетики:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_0} \right).$$

Иногда перенапряжение диффузии называют концентрационной поляризацией. Таким образом, *признаком лимитирующей диффузионной стадии* является наличие предельного тока на поляризационной кривой  $i(I) - \varphi(\eta)$ .

Следует отметить, что предельный ток будет соответствовать законам стационарной молекулярной диффузии лишь тогда, когда устранен второй механизм массопереноса – миграция. Это достигается введением в исследуемый раствор большого избытка индифферентного электролита, не вступающего в электрохимические реакции.

Закономерности диффузионной кинетики положены в основу полярографического метода. Полярографический метод был предложен чешским ученым Я. Гейровским, лауреатом Нобелевской премии. Полярография широко используется как высокочувствительный аналитический и исследовательский метод.

### 1.3. Перенапряжение химической реакции

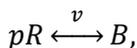
На практике часто приходится сталкиваться с процессами, осложненными предшествующими или последующими химическими реакциями.

При протекании процессов, лимитирующей стадией которых является химическая реакция, **равновесие стадии разряда-ионизации практически не нарушается и потенциал электрода определяется уравнением Нернста.**

Если за первой стадией разряда-ионизации (электрохимической)

*окисленная форма ↔ восстановленная форма*

идет следующая – химическая – стадия – химическая реакция порядка  $p$



введем следующие обозначения. Пусть  $\bar{c}_0$  – равновесная концентрация окисленной формы  $O$ ;  $C_0$  – то же в неравновесных условиях,  $\bar{C}_R, C_R$  – то же для восстановленной формы в электрохимическом процессе;  $\bar{C}_B, C_B$  – то же для вещества  $B$ , получающегося в результате химической реакции.

Допустим, что концентрации исходных веществ  $C_0$ , и продуктов реакции –  $C_B$ , достаточно велики и практически не изменяются в процессе реакции.

Тогда можно допустить, что

$$\bar{C}_0 = C_0 = \text{const},$$

$$\bar{C}_B = C_B = \text{const}.$$

Когда наступает момент равновесия, скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, то есть  $\vec{v} = \overleftarrow{v} = v_0$ , где  $v_0$  – обменная скорость.

В этот момент скорость прямой реакции пропорциональна концентрации вещества  $R$  (в равновесном состоянии) в степени  $p$ :

$$\vec{v} = k\bar{C}_R^p.$$

Скорость обратной реакции при этом

$$\overleftarrow{v} = k_1\bar{C}_B.$$

В состоянии равновесия

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} = v_0 = k\bar{C}_R^p = k_1\bar{C}_B.$$

В неравновесных условиях скорость процесса определится как разность скоростей прямой и обратной реакции:

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = kC_R^p - k_1C_B.$$

Но если считать, что в растворе присутствует избыток вещества  $B$ , то есть его концентрация в растворе практически не меняется, то можно записать:

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = kC_R^p - k_1\bar{C}_B$$

а, следовательно, поскольку

$$k\bar{C}_R^p = k_1\bar{C}_B,$$

то получим

$$v = kC_R^p - k\bar{C}_R^p.$$

Умножим это выражение на

$$\frac{v_0}{k\bar{C}_R^p} = 1,$$

после чего получим

$$v = kC_R^p \frac{v_0}{k\bar{C}_R^p} - k\bar{C}_R^p \frac{v_0}{k\bar{C}_R^p} = \frac{C_R^p}{\bar{C}_R^p} v_0 - v_0 = v_0 \left( \frac{C_R^p}{\bar{C}_R^p} - 1 \right)$$

или

$$v = v_0 \left[ \left( \frac{C_R}{\bar{C}_R} \right)^p - 1 \right].$$

Все соотношения мы рассматривали для единой площади поверхности.

Умножим еще обе части уравнения на  $zF$ :

$$vzF = v_0zF \left[ \left( \frac{C_R}{\bar{C}_R} \right)^p - 1 \right] = i_0 \left[ \left( \frac{C_R}{\bar{C}_R} \right)^p - 1 \right].$$

Или можно представить это в виде

$$\left( \frac{C_R}{\bar{C}_R} \right) = \left( \frac{i}{i_0} + 1 \right)^{\frac{1}{p}},$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена, обусловленная скоростью химической реакции.

Потенциал электрода в равновесных условиях при этом равен

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_R}.$$

В неравновесных

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_0}{C_R},$$

но мы допускали, что

$$\bar{C}_0 = C_0,$$

следовательно, для неравновесных условий

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_0}{C_R}.$$

При протекании катодного тока равновесие смещается в сторону накопления вещества  $R$ , так как первая стадия – электрохимическая – идет быстро, а вторая – химическая – медленно. Поэтому для катодного процесса восстановления  $\bar{C}_R, \angle C_R$ .

В таком случае перенапряжение

$$\eta = \varphi - \varphi_{равн} < 0,$$

$$\eta = \varphi_p - \varphi > 0.$$

Тогда используя второе неравенство и подставив значения потенциалов, получим:

$$\begin{aligned} \eta = \varphi_p - \varphi &= \left( \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_R} \right) - \left( \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_R} \right) = \\ &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_0 \cdot C_R}{\bar{C}_R \cdot \bar{C}_0} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R}{\bar{C}_R}. \end{aligned}$$

Подставив значение логарифма, выраженное через плотность тока  $i$ , получим уравнение зависимости перенапряжения химической реакции от плотности тока.

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{i}{i_0} + 1 \right)^{\frac{1}{p}} = \frac{RT}{pzF} \ln \left( \frac{i}{i_0} + 1 \right).$$

#### 1.4. Перенапряжение кристаллизации.

##### Поляризация при образовании новой фазы

Электродные процессы с образованием новой фазы чрезвычайно распространены и многообразны. К ним относятся:

- катодное осаждение металлов (катодная электрокристаллизация);
- анодное образование малорастворимых оксидов, гидроксидов или солей;
- выделение газообразных продуктов.

Возникновение новой кристаллической фазы связано с определенными особенностями, при этом:

1. Строение и величина отдельных образующихся кристаллов зависит от соотношения между скоростью (частотой) зарождения новых центров кристаллизации (зародышей) и скоростью роста уже родившихся кристаллов;

2. Форма кристаллов зависит от соотношения скорости роста их граней. Если скорость образования зародышей велика по сравнению со скоростью роста кристалла, то получается мелкокристаллический осадок, в противном случае – крупнокристаллический.

Возникновение первого зародыша, особенно на поверхности катода из другого металла, связано с преодолением заметных торможений. Новая фаза возникает при отклонении внешних условий от равновесных, при этом не играет роли, какие именно изменения вызвали эти отклонения.

Очевидно, что появление кристалла металла просто за счет увеличения концентрации соли в растворе невозможно, при этом могли бы образоваться лишь кристаллы соли. Для появления зародышей **металлического кристалла** должно произойти восстановление иона – т.е. электродный процесс – электрод должен быть поляризован катодно. Фольмер и Эрдей-Груз высказали предположение о том, что на идеальной твердой поверхности при катодном осаждении металла медленной является стадия образования кристаллов – трехмерных и двумерных (имеющих толщину одного атомного слоя) зародышей. Перенапряжение при этом связано с работой образования таких зародышей. При этом предполагается, что при медленном образовании трехмерных зародышей должна наблюдаться линейная зависимость между скоростью электроосаждения металла и величиной  $\frac{1}{\eta^2}$ . При этом при образовании трехмерных кристаллов зависимость имеет следующий вид

$$\lg I = k_1 - \frac{k_2}{\eta^2}.$$

При медленном образовании двумерных зародышей:

$$\lg I = k_3 - \frac{k_4}{\eta}$$

Изучение поляризации при восстановлении металлов осложнено тем, что истинная плотность тока может быть определена не во всех случаях. Действительно, размеры активной поверхности электродов остаются обычно неизвестными в связи с ростом кристаллов и образованием новых зародышей, а также в связи с адсорбционной пассивацией отдельных граней кристаллов и пр. Поэтому площадь поверхности электродов постоянно меняется, в связи с чем процессы, связанные с электроосаждением металлов и величиной перенапряжения этого процессов изучают по зависимости потенциала от времени: электроды поляризуют постоянным по величине током и строят так называемые кривые заряджения

Таким образом, перенапряжение процесса может быть определено как сумма нескольких величин, каждая из которых играет определенную роль в зависимости от того, какая из стадий является лимитирующей (рис. 3).

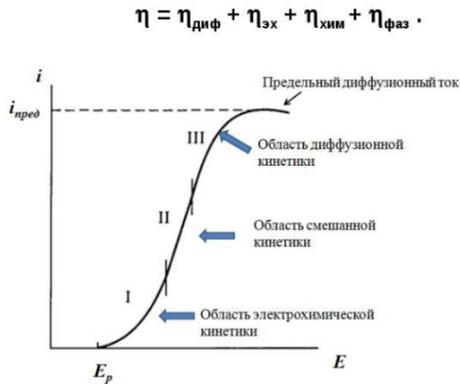


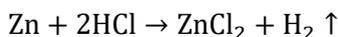
Рис. 3. Поляризационная кривая для различных стадий электродного процесса

## 1.5. Коррозия

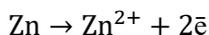
Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей (т.н. коррозионной) средой. Различают электрохимическую, химическую, биологическую и физическую коррозию металлов. В основе химической коррозии металлов лежат законы гетерогенных реакций с участием газов или не проводящих ток коррозионных сред. Биокоррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов.

Самым разрушительным видом коррозии является электрохимическая, когда металл контактирует с растворами электролитов. Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов при конденсации воды и растворения в ней газов и солей ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NaCl$  и др.).

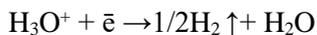
Рассмотрим основы электрохимической теории коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Взаимодействие цинка с соляной кислотой протекает по общему уравнению



Этот процесс можно представить как совокупность двух сопряженных электрохимических реакций. Первая реакция есть окисление металла, что является реакцией коррозионного разрушения всех металлов, в том числе цинка:



Второй сопряженной сопутствующей реакцией является восстановление ионов гидроксония



Коррозионный процесс протекает в неравновесных условиях. Окисление металла происходит при смещении потенциала от его равновесного значения в анодную область, а выделение водорода – при смещении от равновесного потенциала соответственно водородного электрода в катодную область. На рис. 4 представлены анодная часть поляризационной кривой для цинкового электрода (1) и катодная часть кривой для водородного электрода (2). Через некоторое время после погружения цинка в кислоту устанавливается псевдоравновесие, так называемое *стационарное состояние*. Оно характеризуется тем, что электрод приобретает некоторый *стационарный потенциал*  $\varphi_{\text{стац}}$ , промежуточный между равновесными  $\varphi_p(\text{Zn})$  и  $\varphi_p(\text{H}_2)$ .

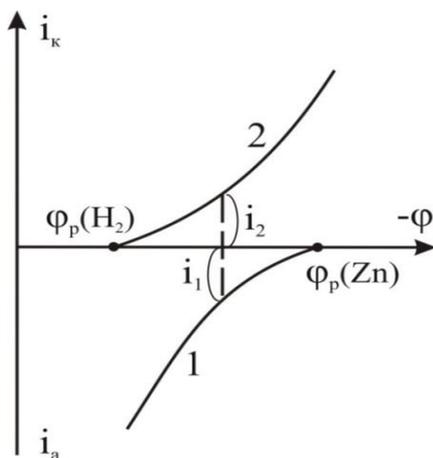
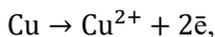


Рис. 4. Поляризационные кривые окисления цинка (1) и восстановления ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  (2)

При этом потенциале ток растворения цинка ( $i_1$ ) и выделения водорода ( $i_2$ ) становятся равными  $i_1 = i_2 = i_{\text{корр}}$ . Ток  $i_1 = i_{\text{корр}}$  характеризует скорость коррозии металла. Таким образом, стационар-

ное состояние наступит лишь тогда, когда скорость окисления металла будет равна скорости восстановления водорода. Стационарный потенциал называют также *компромиссным* потенциалом.

Катодную реакцию выделения водорода называют реакцией деполяризации, и коррозия металла протекает с *водородной деполяризацией*. Водородная деполяризация характерна для металлов, равновесный потенциал которых более отрицательный по сравнению с равновесным потенциалом водородного электрода, т. е.  $\varphi_p(M) < \varphi_p(H_2)$ . Те металлы, для которых  $\varphi_p(M) > \varphi_p(H_2)$  (так называемые электроположительные металлы), корродируют с *кислородной деполяризацией*. Так, медь корродирует по электрохимической реакции окисления



а катодной реакцией является реакция восстановления растворенного в электролите молекулярного кислорода



Из рисунка видно, что скорость окисления металла должна зависеть от разности между равновесным окислительно-восстановительным потенциалом окислителя и потенциалом окисляемого металла. Чем эта разность больше, тем больше скорость окисления металла (при данном наклоне поляризационных кривых). То есть общее условие коррозии металлов имеет вид  $\varphi_{p(M)} < \varphi_{p(Ox)}$ , где окислителем является тот или иной деполяризатор.

Скорость коррозии зависит от свойств коррозионной системы: разности равновесных потенциалов металла и деполяризатора, а также рН электролита (термодинамический фактор), перенапряжения реакции окисления металла и восстановления деполяризатора и, соответственно, наклона поляризационных кривых 1 и 2 (кинетический фактор), а также омического сопротивления среды.

Скорость коррозии, определяемую как  $i_{корр}$ , можно сопоставить с определением прямой убыли массы металла (гравиметрический метод), скорости выделения водорода (волюмометрический метод), по изменению концентрации ионов металла в растворе (титриметрический метод) и др.

В реальных условиях чаще всего коррозии подвергаются сплавы и технические металлы, имеющие примеси посторонних металлов. Предположим, что цинк содержит включения меди (рис. 5).

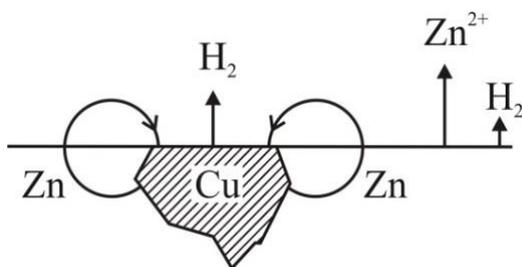


Рис. 5. Локальные токи при растворении цинка с включением из меди

Стационарный потенциал цинка более отрицателен, чем стационарный потенциал меди. Поэтому основной металл и включение образуют микрогальванический элемент – *локальный элемент*. В нем возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от цинка к меди, в растворе направление движения обратное. Потенциал цинка смещается в анодную сторону, что приводит к ускорению растворения цинка и уменьшению скорости выделения водорода. В то же время на поверхности включения – меди происходит интенсивное выделение водорода со значительно меньшим перенапряжением.

Механизм работы локальных элементов можно представить с помощью рис. 6.

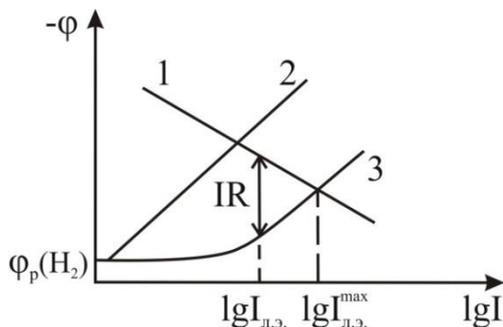


Рис. 6. Поляризационные кривые локального элемента

Кривая 1 характеризует анодное растворение основного металла (цинка), кривая 2 – выделение водорода на этом металле. На меди перенапряжение водорода ниже, что отражает кривая 3. Поэтому фактически коррозионный процесс зависит от скорости анодного растворения металла и выделения водорода на включении  $I_{л.э.}^{max}$ .

При работе локального элемента в реальных условиях между анодным и катодным участками сохраняется некоторая разность потенциалов, равная омическому падению потенциала в растворе  $\Delta E = IR$ . Это может в значительной мере уменьшить локальный ток:  $lg I_{л.э.} < lg I_{л.э.}^{max}$ . В результате работы локальных элементов происходит избирательное растворение одного из компонентов сплава – цинка и обогащение поверхности медью.

Повышение чистоты металла – один из путей снижения скорости его коррозии. Теория локальных элементов была разработана, в основном, ученым Де-ля-Ривом.

Разработаны самые разнообразные методы защиты металлов от коррозии, применение которых зависит от природы коррозионного процесса. В число электрических методов защиты входят катодная и протекторная защита, когда потенциал металла смещается в отрицательную область под влиянием внешнего источника тока, и ток

коррозии снижается. Широко используются ингибиторы коррозии, которые вводятся в коррозионную среду, они обладают большим поверхностно активным действием. Существенную роль в борьбе с коррозией имеют различные металлические и неметаллические покрытия. Хороший антикоррозионный эффект дает пассивирование металлов, а также использование легированных сплавов и различных композиционных материалов.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ.

При пропускании электрического тока через ячейку электрохимический процесс начнется лишь при достижении на электродах определенных значений потенциалов. Минимальная величина внешнего напряжения, при котором электролиз начинает идти с заметной скоростью, называется *напряжением разложения* ( $U_{np}$ ). Величина напряжения разложения определяется экспериментально и в каждом конкретном случае зависит от природы электролита, электрода и растворителя.

Рассмотрим несколько примеров электрохимических процессов, имеющих место в промышленном электролизе. Электролиз с *инертными электродами*, такими, как платина, свинец, сталь. При электролизе водных растворов сильных оснований (NaOH, KOH и др.) на катоде термодинамически возможно протекание двух реакций восстановления

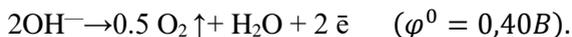


и

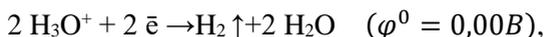


Реально идет вторая реакция восстановления воды с выделением водорода, поскольку ей соответствует низкий потенциал, который достигается намного раньше при катодной поляризации. Ще-

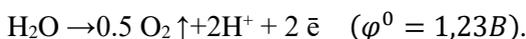
лочные металлы из водных растворов электролизом получить невозможно. На аноде окисляются  $\text{OH}^-$  -ионы с образованием газообразного кислорода



При электролизе кислородосодержащих кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) на катоде восстанавливаются ионы гидроксония



а на аноде окисляется вода



Окисление ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  нереально, поскольку эта реакция требует высоких положительных потенциалов при анодной поляризации электрода. Такие же процессы идут при электролизе сильных электролитов, таких как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.

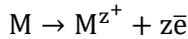
Таким образом, во всех рассмотренных примерах на электродах идут одинаковые реакции выделения водорода  $\text{H}_2$  на катоде и выделение кислорода  $\text{O}_2$  на аноде. Суммарным процессом, идущим в электролизере, является электрохимическое разложение растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ .

При электролизе галогенсодержащих кислот на аноде окисляются анионы

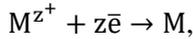


В растворах соляной кислоты наряду с образованием газообразного  $\text{Cl}_2$  возможно выделение  $\text{O}_2$ . Скорость каждой из двух параллельных реакций зависит от концентрации кислоты  $\text{HCl}$ .

Если электроды являются *активными* и могут принимать участие в электрохимических процессах ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$  и др.), то анод растворяется (окисление):



на катоде осаждается металл



если электролит содержит соли этих металлов (такие реакции идут в гальванических процессах). Если ионы металла в растворе отсутствуют, то на катоде выделяется водород.

Для осуществления электролиза к электролизеру необходимо приложить напряжение  $U_{\Sigma}$ , превышающее напряжение разложения ( $U_{\Sigma} > U_{np}$ ):

$$U_{\Sigma} = \varphi_a - \varphi_k + IR.$$

Здесь  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  – потенциалы поляризованных электродов при рабочей силе тока  $I$ . При малой концентрации электролита и, соответственно, большом его сопротивлении  $R$  следует учитывать омическое падение напряжения  $IR$ .

Потенциалы электродов  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  равны алгебраической сумме:

$$\varphi_a = \varphi_{p,a} + \eta_a \text{ и } \varphi_k = \varphi_{p,k} + \eta_k,$$

где  $\varphi_{p,a}$  и  $\varphi_{p,k}$  – равновесные потенциалы для реакций, протекающих на аноде и катоде. Учитываем, что перенапряжение процесса на аноде  $\eta_a > 0$ , а на катоде  $\eta_k < 0$ . Тогда напряжение в целом на ячейке равно:

$$U_{\Sigma} = (\varphi_{p,a} - \varphi_{p,k}) + (\eta_a + \eta_k) + IR = U_0 + \eta_{яч} + IR.$$

Разность равновесных потенциалов  $U_0$  называется *обратимым напряжением разложения*, его можно рассчитать по формулам Нернста как разность равновесных потенциалов для каждого электрода. В частности, при электролизе растворителя  $H_2O$   $U_0 = 1,23$  В.

Экспериментальное определение напряжения разложения  $U_{np}$  производится с помощью так называемой поляризационной установки. По полученным экспериментальным точкам строят поляризационные кривые в координатах  $I - U$  ячейки (рис. 7).

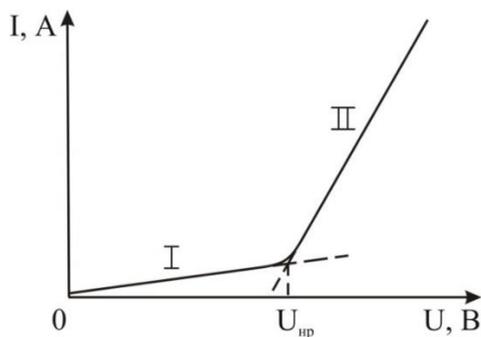


Рис. 7. Зависимость силы тока от напряжения при определении напряжения разложения

На кривой имеются два характерных участка I и II. На первом I участке происходит зарядка двойных электрических слоев катода и анода при малой силе тока (ток зарядки). В начале второго участка II достигаются такие потенциалы электрода (потенциал разряда), при которых становятся возможными электрохимические реакции и затем ток  $I$  резко возрастает (фарадеевский ток). Проведя касательные к участкам I и II и опустив из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс, находим величину напряжения разложения  $U_{np}$ .

Таким образом, напряжение разложения есть минимальное напряжение на ячейке, при котором становятся возможными катодный и анодный электрохимические процессы.

*Цель работы:* определить влияние различных факторов (концентрации, природы электролита и электродов) на величину напряжения разложения электролитов.

Для выполнения работы собирают электрическую схему согласно рис. 8.

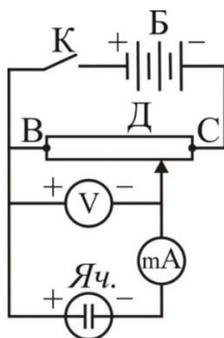


Рис. 8. Электрическая схема для определения напряжения разложения электролита

Внешнее напряжение в пределах от 0 до 2-4 В подают от источника постоянного тока Б на реостат ВС. С помощью движка Д реостата напряжение, подаваемое на электрохимическую ячейку (Яч), изменяют от нуля в точке В до максимума в точке С по показаниям вольтметра V. Ячейка для проведения электролиза представляет собой стеклянный сосуд с двумя платиновыми электродами. По заданию преподавателя один из платиновых электродов, являющийся катодом, может быть заменен любым другим металлическим электродом с целью выяснения влияния природы материала катода на величину перенапряжения выделения водорода.

В сосуд наливают исследуемый раствор электролита, опускают в него промытые дистиллированной водой электроды, замыкают ключ К. Контролируя по вольтметру подаваемое напряжение, наблюдают за изменением силы тока в ячейке по миллиамперметру, mA. Величину напряжения изменяют от 0 на величину 0,2 В и записывают соответствующее значение силы тока в mA. Параллельно наблюдают визуально за процессом, происходящим на поверхности

электродов. По мере увеличения внешнего напряжения на электродах заметно выделение газообразных продуктов, накопление которых на поверхности может вызвать торможение основного электрохимического процесса. При этом наблюдается спад тока в начальные моменты увеличения напряжения, а также колебание тока, в таком случае необходимо перемешивание раствора в процессе всего опыта.

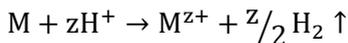
Опыт повторяют со свежим раствором и с меньшими интервалами подаваемого напряжения. Строят график в координатах  $I - U$  и по точке перегиба находят напряжение разложения данного электролита. Следующие опыты проводят, меняя какие-либо условия (концентрацию электролита, природу электролита или материал электрода).

При оформлении работы необходимо написать реакции, протекающие на каждом из электродов, в конкретном виде. Делают вывод о зависимости величины напряжения разложения от условий проведения электролиза. Дают теоретическое обоснование полученному результату.

## **Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

*Цель работы:* определить скорость коррозии металла в растворе кислоты или щелочи гравиметрическим и волюмометрическим методами.

Коррозия металлов в растворах имеет электрохимический характер и протекает с водородной или кислородной деполяризацией, например



Скорость коррозии можно определить гравиметрическим (по убыли массы металла), волюмометрическим (по скорости выделения газа) и аналитическим (по изменению массы ионов металла в растворе) методами. Для электрохимической коррозии наблюдается количественное соотношение между перечисленными показателями и плотностью тока коррозии ( $i_{корр}$ ):

$$i_{корр} = \frac{m \cdot 96485}{M_{эКВ} \cdot \tau \cdot S}$$

где  $m$  – убыль массы металла, г;  $M_{эКВ}$  – молярная масса эквивалентов металла, г;  $\tau$  – время, с;  $S$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>; 96485 Кл/моль-эКВ – постоянная Фарадея. Если коррозионные испытания проводят с металлическими образцами, для которых невозможно точное определение площади поверхности (например, гранулы цинка), то площадь  $S$  заменяют весом образца  $g$  и рассчитывают силу тока коррозии  $I_{корр}$ :

$$I_{корр} = \frac{m \cdot 96484}{M_{эКВ} \tau \cdot g}$$

На практике чаще всего скорость коррозии металла выражают как потерю в массе металла за единицу времени с единицы поверхности (весовой показатель) в г/м<sup>2</sup>·час или мг/дм<sup>2</sup>·сутки.

В данной работе определение скорости коррозии производится по объему выделившегося газа, а также по убыли массы металла.

В итоге гравиметрический и объемный показатели переводятся в электрические единицы  $i_{корр}$  или  $I_{корр}$ .

### Выполнение работы

Готовят образцы для коррозионных испытаний в виде металлических пластинок. Поверхность образцов тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, сушат

фильтровальной бумагой. Измеряют размеры пластинок для определения площади их поверхности с двух сторон, взвешивают до и после проведения опыта с точностью до 0,01 г. Подготовленный образец помещают в прибор – водородный коррозиметр (рис. 9).

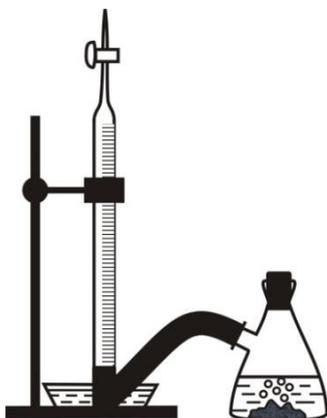


Рис. 9. Водородный коррозиметр

Прибор состоит из газовой бюретки, герметично соединенной через шланг с сосудом, в который наливают исследуемый раствор. Бюретка заполняется водой и нижним концом опускается в сосуд с водой. Под водой в бюретку вводится шланг от сосуда с исследуемым раствором. В исследуемый раствор помещают металлическую пластинку (или гранулы металла). Проверяют прибор на герметичность. Замечают время и уровень раствора в бюретке, затем фиксируют объем выделившегося водорода по опусканию уровня жидкости в бюретке через определенные промежутки времени. Опыт проводят в течение 1-2 часов в зависимости от скорости выделения водорода. По результатам измерение строят график в координатах  $V - \tau$  (рис. 10).

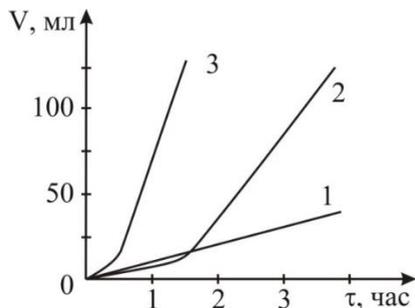


Рис. 10. Влияние природы металла и примесей в нем на скорость коррозии в кислоте: 1 – чистый цинк; 2, 3 – цинк с примесями

Характер кривой зависит от природы металла и от примесей в нем, а также от природы и концентрации раствора. Рассчитывают скорость коррозии и сравнивают результаты весового и объемного способов измерений. Одной из возможных причин погрешности в оценке скорости коррозии служит прилипание пузырьков водорода к стенкам сосуда и бюретки. Поэтому их тщательно моют перед опытом хромовой смесью до полной смачиваемости внутренних стенок водой.

В выводе по работе отмечают влияние концентрации кислоты или щелочи на скорость коррозии металла, а также сходимость весовых и объемных показателей скорости коррозии, переведенных в электрические единицы, и причины их возможного несоответствия.

### **Работа 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Цель работы:* потенциометрическим методом изучить кинетику реакции электровосстановления кислорода из щелочного элек-

тролита; получить поляризационные кривые и определить предельные ток, начальный потенциал процесса и потенциал полуволны; с применением уравнения Левича-Коутецкого рассчитать количество электронов участвующих в процессе электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

## **Выполнение работы**

### *Синтез катализатора*

Точную навеску углеродного носителя пропитывают раствором хлорида палладия определенной концентрации (по указанию преподавателя) и мешают в течение 1 часа. Высушивают на воздухе при 120°C. Затем реакционную смесь пиролизуют в инертной атмосфере при 900°C в течении 1 часа.

### *Приготовление каталитических чернил*

Навеску катализатора массой 0,02 г смешивают с 10 мл этилового спирта и добавляют 200 мкл раствора Nafion. Подвергают ультразвуковой обработке в течении 1 часа. Микропипеткой наносят чернила на поверхность дискового электрода и сушат готовый электрод в течении 1 часа на воздухе при 90°C.

### *Электрохимический эксперимент*

Кинетику реакции электровосстановления кислорода изучается метода линейной и циклической вольтамперометрии. Линейную вольтамперометрию (ЛВА) проводят в насыщенном кислороде 0,1 н растворе КОН. Измерения проводятся в трехэлектродной стеклянной ячейке. В качестве вспомогательного электрода используется платиновый электрод с высокой поверхностью. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребрянный электрод. Рекомендуемый диапазон потенциалов – 0,2 ÷ 1 В. Рекомендуемый диапазон вращения дискового электрода 500 – 3000 об/мин. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) проводят в деаэрированном азотом 0,1 н растворе КОН при нулевом вращении рабочего дискового электрода. Рекомендуемый диапазон потенциалов – 0,2 ÷ 1 В. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Эксперимент проводят на приборе «CorrTest» с трехэлектродной ячейкой и вращающимся дисковым электродом.

*Примерный порядок выполнения работы в программе «CorrTest»*

*Линейная вольтамперометрия*

Эксперименты → Вольтамперометрия → Linear Sweep Voltammetry

В методе вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала сканируется от начального к конечному (рис. 11). Следующая диаграмма показывает форму волны потенциала, примененную как функцию времени. Ток записывается как функция потенциала. Обычно частота сканирования прибора может составлять от нескольких мВ до 1 В в секунду.

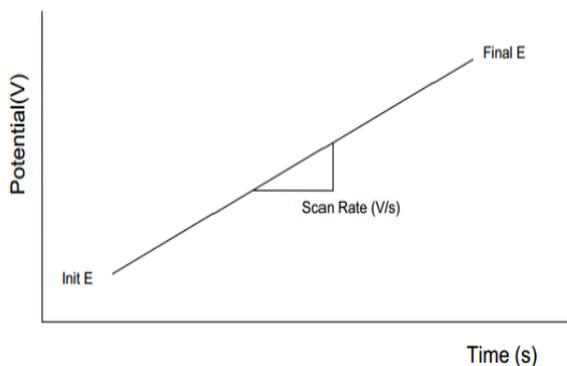


Рис. 11. Линейная развертка потенциала

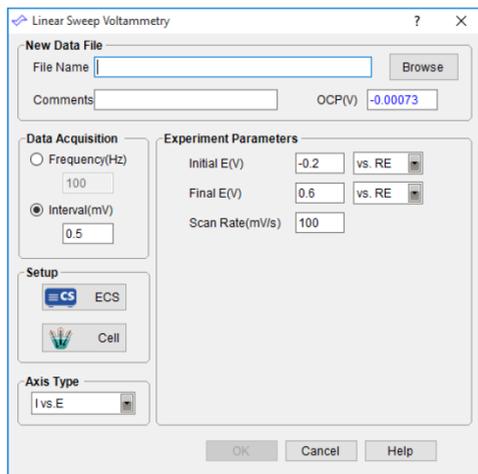


Рис. 12. Настройки параметров окна для эксперимента методом вольтамперометрии с линейной разверткой (LSV)

На основании ЛВА требуется определить предельный ток при определенной скорости вращения дискового электрода, начальный потенциал и потенциал полуволны.

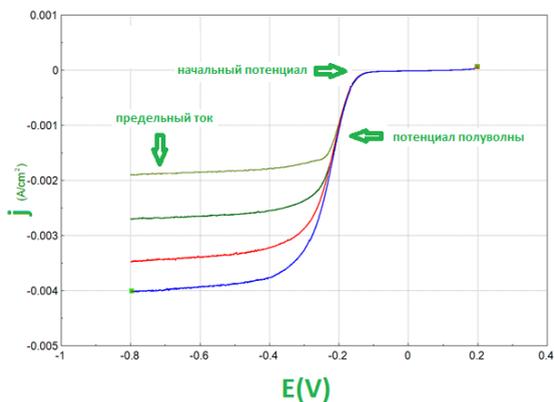


Рис. 13. Типичная поляризационная кривая в режиме ЛВА при различных скоростях вращения дискового электрода

Расчет количества электронов, участвующих в реакции электровосстановления, рассчитывают с использованием уравнения Левича-Коутецкого

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{nFkC_{O_2}} + \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}$$

где  $j$  – измеренная плотность тока,  $j_k$  и  $j_d$  – кинетический и диффузионный токи, соответственно,  $k$  is the electrochemical rate constant for  $O_2$  reduction,  $D_{O_2}$  – коэффициент диффузии кислорода ( $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в растворе ( $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора ( $0.01 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $\omega$  – скорость вращения дискового электрода (рад) и  $n$  – число электронов, участвующих в реакции.

#### *Циклическая вольтамперометрия*

Эксперименты → Вольтамперометрия → Циклическая вольтамперометрия (CV)

Метод циклической вольтамперометрии (CV) используется для изучения окислительно-восстановительных пар. Метод выполняет сканирование треугольной волны на рабочем электроде. Потенциал изменяется линейно от «Init E» до «High E» (или «Low E», в зависимости от параметра полярности «Init P/N»). Потенциал затем измеряется в обратном направлении.

CV-кривая обычно состоит из двух частей: 1) нижней части восстановления/катода, где форма волны восстановления генерируется из восстановленного состояния в состояние окисления электроактивного материала; 2) верхней части окисления/анода, где форма волны процесса окисления генерируется из состояния окисления продуктов восстановления. Метод CV может непосредственно измерять отношение тока анодного пика/тока катодного пика и разности между потенциалом анодного пика и потенциалом катодного пика.

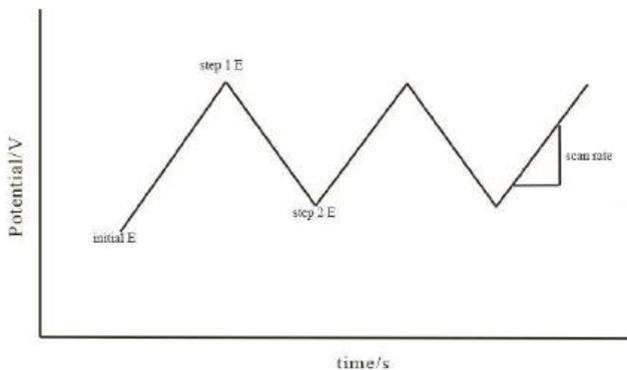


Рис. 14. Циклическая развертка потенциала

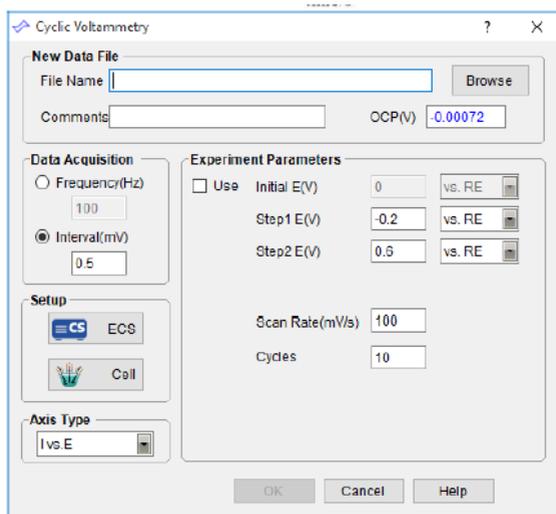


Рис. 15. Настройки параметров окна для эксперимента методом циклической вольтамперометрии (CV)

На основании ЦВА требуется определить электрохимически активную площадь поверхности катализатора.

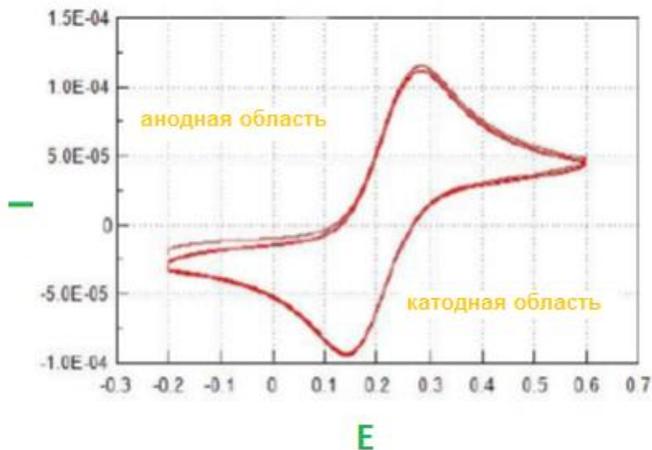


Рис. 16. Типичная ЦВА

Результаты электрохимических измерений сводятся в таблицу.

Катализатор	$j_k$	$j_d$	$E_{нач}$	$E_{1/2}$	n	$S_{EAS}$
Углерод/Pd						

По результатам работы необходимо сделать соответствующие выводы.

### Контрольные вопросы

1. Какой раздел электрохимии называют электрохимической кинетикой?
2. Что называют поляризацией электрода?
3. Перечислите особенности кинетики электрохимических процессов
4. Что такое перенапряжение?
5. Что такое поляризационная кривая?
6. Перечислите основные стадии электродного процесса

7. От каких параметров зависит энергия активации электрохимического процесса? Запишите уравнение соответствующей зависимости.

8. Запишите уравнения Фольмера – Фрумкина для катодного и анодного процессов.

9. Перечислите признаки лимитирующей электрохимической стадии.

10. Приведите график поляризационной кривой для электрохимической стадии электродного процесса.

11. Каковы основные положения теории диффузионной кинетики в условиях молекулярной стационарной диффузии?

12. Запишите уравнение поляризационной кривой для диффузионной кинетики. Что является признаком лимитирующей диффузионной стадии.

13. Запишите уравнение зависимости перенапряжения химической реакции от плотности тока.

14. Что означает термин «напряжение разложения», от каких факторов зависит его величина?

15. Что такое коррозия? В чем заключаются основные различия химической и электрохимической коррозии?

16. Что такое стационарный потенциал? Перечислите основные различия между стационарным и равновесным потенциалом

17. Как можно измерить скорость коррозии?

18. Поясните, в чем заключается суть теории локальных элементов.

19. Перечислите основные методы защиты металлов от коррозии.

## Глава 2. БАТАРЕИ И АККУМУЛЯТОРЫ

Важным аспектом применения электрохимии является электрохимическая энергетика.

Химическими источниками тока (ХИТ) называют устройства, в которых химическая энергия пространственно разделенных окислительно-восстановительных реакций преобразовывается в электрическую.

Электрическая энергия возникает при замыкании электродов ХИТ на внешнее сопротивление (нагрузку), благодаря превращению активных веществ, определенный запас которых создается в электродах, при изготовлении ХИТ.

По характеру работы ХИТ различают:

- 1) первичные источники тока, активные вещества которых используют однократно;
- 2) вторичные ХИТ, или аккумуляторы, у которых израсходованные при разряде активные вещества могут быть регенерированы путем заряда от внешнего источника постоянного тока;
- 3) топливные элементы, или электрохимические генераторы, для непрерывной работы которых необходимо обеспечить подвод соответствующих веществ к электродам ХИТ.

Как всякая электрохимическая система, ХИТ характеризуется электродвижущей силой, определяемой разностью равновесных потенциалов, соответствующих реакциям, протекающим на электродах данного источника тока. Первичные источники тока становятся непригодными после израсходования веществ, из которых они были выполнены (обычные батарейки).

## 2.1. Батареи или электрохимические источники тока

Гальванические элементы (батареи) являются источниками электрической энергии (источниками тока). При функционировании батареи в ней происходит окислительно-восстановительная химическая реакция, которая сопровождается обменом электронов. Химическая энергия реакции «выделяется» в форме электрической энергии, которая потребляется во внешней цепи. Гальванические элементы называют также первичными электрохимическими элементами (или первичными источниками тока). Каждый элемент характеризуется электродвижущей силой. Проходящая в нём окислительно-восстановительная реакция является самопроизвольной, то есть такой, для которой  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ .

Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы) являются устройствами, редокс-системы которых обратимы. Они должны быть способными функционировать и как источники электрической энергии или батареи (разряд), и в качестве потребителей электрической энергии или электролизеров (заряд). Эти устройства называют вторичными гальваническими элементами (вторичными источниками тока). Наиболее известным источником этого типа является свинцовый аккумулятор, используемый в большинстве автомобилей.

### 2.1.1. Элемент Даниэля-Якоби

#### *а) Принцип действия*

В качестве примера рассмотрим функционирование элемента Даниэля, схема которого приведена на рис. 17.

Элемент Даниэля состоит из двух редокс-пар:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$  и  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ . Электроны содержатся и в меди, и в цинке. Водные растворы содержат сильные электролиты  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  в концентрации, например,  $10^{-2}$  моль/л. Можно легко измерить электродвижущую силу (ЭДС) такого элемента, если заменить сопротивление  $R$ ,

показанное на рис. 17, вольтметром с бесконечным импедансом. В этих условиях в цепи не будет протекать никакого тока. ЭДС – это разность потенциалов, измеряемая при нулевом токе. Можно также рассчитать эту ЭДС, используя соотношение Нернста при 25°C.

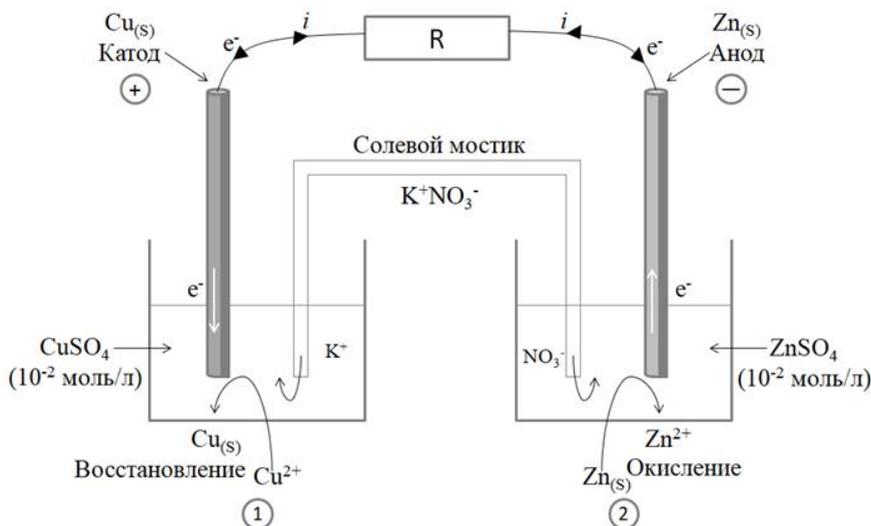
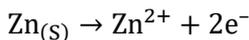


Рис. 17. Схема элемента Даниэля

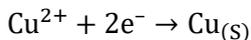
На аноде происходит окисление цинка:



$$E_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}_{(s)}}} = E_2 = E_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}_{(s)}}}^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{ref}} =$$

$$= -0,77 - (0,03 \cdot 2) = -0,83\text{В.}$$

На катоде происходит восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :



$$E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu(s)}} = E_1 = E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu(s)}}^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{C_{ref}} =$$

$$= 0,34 - (0,03 \cdot 2) = 0,28В.$$

Положительным полюсом является электрод 1, а отрицательным – электрод 2. Величина ЭДС, обозначаемая как  $\Delta E$ , составляет:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,28 + 0,83 = 1,11В.$$

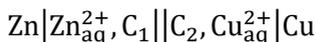
Таким образом, элемент Даниэля будет генерировать электрическую энергию до выравнивания потенциалов  $E_1 = E_2$ . Перемещение электронов от отрицательного полюса к положительному во внешней цепи обеспечивает протекание тока  $i$ . Электроны протекают только в металлических проводниках внешней цепи (рис. 17).

*Примечание. Солевой (или ионный) мостик обеспечивает соединение сосудов 1 и 2 и замыкание цепи. Он обычно состоит из агар-агарового геля, содержащего концентрированный раствор индифферентных ионов с близкими подвижностями (например,  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ). Эти ионы перемещаются таким образом, чтобы обеспечить электронеutrальность в каждом из сосудов:*

- Сосуд 1: исчезновение  $Cu^{2+}$  и появление  $K^+$ .
- Сосуд 2: появление  $Zn^{2+}$  и появление  $NO_3^-$ .

*Солевой мостик может быть заменён разделяющей пористой мембраной. В солевом мостике или пористой мембране создается потенциал жидкостного соединения  $E_j$ , величиной которого пренебрежем.*

Схема элемента Даниэля условно может быть представлена как:



Вертикальная черта разделяет две различные фазы (например, твердое вещество – жидкость). Двойная черта в виде сплошных ли-

ний означает разделение двух электролитов пористой перегородкой<sup>1</sup>. При известной полярности батареи принято записывать отрицательный полюс слева, а положительный – справа. В этом случае ЭДС, равная разности потенциалов между правым и левым электродами при нулевом токе, будет величиной положительной.

$$[U]_{i=0} = E_{\text{справа}} - E_{\text{слева}}.$$

Стандартная ЭДС определится выражением:

$$[U]_{i=0}^0 = E_{\text{справа}}^0 - E_{\text{слева}}^0.$$

Для элемента Даниэля стандартная ЭДС равна:

$$U = 0,34 - (-0,77) = 1,11\text{В}.$$

*Примечание. По соглашению (конгресс в Стокгольме в 1953 г.) ЭДС электрохимической ячейки (или источника тока) представляет собой алгебраическую разность потенциалов между правым и левым электродами в условиях их электрохимического равновесия. Из этого следует, что на правом электроде идёт процесс восстановления, а на левом – окисления. Будучи алгебраической величиной, ЭДС может быть как положительной, так и отрицательной.*

#### б) Обобщение

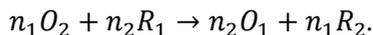
Рассмотрим две редокс-пары  $O_1/R_1$  и  $O_2/R_2$ , для которых равновесный потенциал  $E_1$  первой пары меньше равновесного потенциала  $E_2$  второй пары. Металл электродов рассматривается как инертный.

На аноде (1) происходит окисление  $R_1$ , а на катоде (2) – восстановление  $O_2$ :

$R_1 \rightarrow O_1 + n_1 e^-$	(1)
$O_2 + n_2 e^- \rightarrow R_2$	(2)

<sup>1</sup> Двойная черта в виде штриховых линий по соглашению IUPAC означает разделение солевым мостиком.

Итоговым уравнением окислительно-восстановительной реакции действующего гальванического элемента будет:



Если обе системы рассматриваются как быстрые, работу такого источника иллюстрируют вольт-амперные характеристики (рис. 18).

Напряжение  $\Delta E$  на зажимах батареи при нулевом токе называется ЭДС. Ее значение рассчитывается как простая разность:

$$[U]_{i=0} = E_{2eq} - E_{1eq}.$$

При функционировании батареи протекание электрического тока  $i$  вызывает омическое падение напряжения  $ri$  и, как следствие, – эффект Джоуля ( $r$  – внутреннее сопротивление батареи).

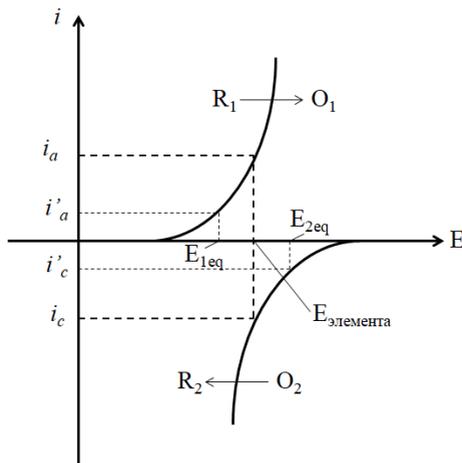


Рис. 18. Рабочие вольт-амперные характеристики батареи (источник тока)

Потенциал анода становится равным:

$$E_1 = E_{1eq} + \eta_1,$$

$$(\eta_1 > 0),$$

а катода:

$$E_2 = E_{2eq} + \eta_2,$$
$$(\eta_2 < 0).$$

Напряжение  $U$  на зажимах батареи при протекании тока  $i$  определяется выражением:

$$U = E_2 - E_1 - ri = [E_{2eq} - E_{1eq}] + [\eta_2 - \eta_1] - ri.$$

Здесь слагаемое  $[E_{2eq} - E_{1eq}]$  характеризует термодинамические свойства батареи;  $[\eta_2 - \eta_1]$  – её кинетические свойства;  $ri$  – электрические (омические) свойства.

Электрохимическая батарея характеризуется кривой разряда  $U = f(t)$ , приведённой на рис. 13, т.е. зависимостью генерируемого напряжения от времени.

Резкое падение напряжения и тока отвечает максимальной длительности работы батареи  $t_{max}$  (рис. 19). Максимальное количество электричества, которое может обеспечить батарея, называется её ёмкостью и обозначается  $C$ . Она измеряется в ампер-часах. Для среднего тока  $i_{cp}$ , соответствующего площадке на кривой  $f(t)$ , ёмкость определяется как

$$C = i_{cp} t_{max}.$$

Полная энергия, которую способна выдать батарея, называется удельной электрической энергией на единицу массы

$$E_m = \frac{U_{cp} i_{cp} t_{max}}{m}.$$

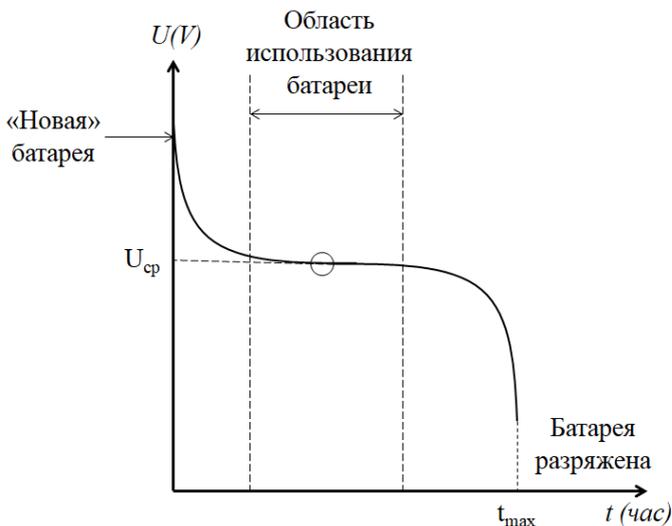


Рис. 19. Кривая разряда батареи  $U = f(t)$

Здесь  $U_{\text{ср}}$  – среднее напряжение;  $m$  – масса батареи. Удельная электрическая энергия батареи на единицу массы выражается в ватт-часах на килограмм ( $\text{Вт} \cdot \text{час}/\text{кг}$ ). Полная энергия, которую способна выдать батарея, отнесённая к её объёму, называется удельной электрической энергией на единицу объёма. Она измеряется ватт-часах на кубический метр ( $\text{Вт} \cdot \text{час}/\text{м}^3$ ).

*в) Зависимость ЭДС батареи от температуры*

Выражение для бесконечно малого измерения свободной энтальпии имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G \xi.$$

Учитывая соотношение между  $\Delta_r G$  и  $E$  (см. гл. 3), имеем:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\Delta_r S = \left(\frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial T}\right)_{T,\xi} = -nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

или

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi}.$$

Из выражений, определяющих  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r S$  выводится уравнение

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = nF \left( -\Delta E + T \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi} \right),$$

отсюда получаются следующие соотношения:

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

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi},$$

$$\Delta_r H = nF \left( -\Delta E + T \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi} \right).$$

Эти соотношения приходится уточнять, особенно если составляющие берутся в их стандартном состоянии. В этом случае частные производные заменяются полными, потому что стандартные величины зависят только от температуры. Тогда предыдущие соотношения принимают вид:

$$\Delta_r G^0 = -nF \Delta E^0,$$

$$\Delta_r S^0 = nF \left( \frac{d \Delta E^0}{dT} \right)_{P, \xi},$$

$$\Delta_r H^0 = nF \left( -\Delta E^0 + T \left( \frac{d \Delta E^0}{dT} \right)_{P, \xi} \right).$$

Здесь  $\frac{d\Delta E^0}{dT}$  называется температурным коэффициентом батареи. Он получается из кривой  $\Delta E^0 = f(T)$ . Уравнения справедливы только для ограниченного интервала температур<sup>2</sup> (около 50°C). Отсюда получаются значения величин  $\Delta_r S^0$ ,  $\Delta_r G^0$ ,  $\Delta_r H^0$ .

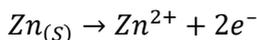
### 2.1.2. Другие коммерческие батареи

#### а) Элемент Лекланше или солевая батарея

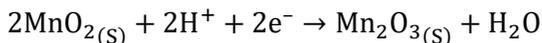
В данном случае рассматриваются две пары  $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$  и  $MnO_{2(s)}/Mn_2O_{3(s)}$ .

*Примечание.* Используется также пара  $MnO_{2(s)}/MnO_{OH}$  вместо пары  $MnO_{2(s)}/Mn_2O_{3(s)}$ .

На отрицательном полюсе происходит окисление цинка:



На положительном полюсе происходит восстановление диоксида марганца:



Анод штампуется в форме цинкового стаканчика, содержащего электролит (рис. 20).

Электролит – гель, содержащий хлорид цинка ( $ZnCl_2$ ) и хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ) (солевой раствор), откуда и происходит название «солевая батарея». Хлорид цинка уменьшает коррозию цинка и создает высокую ионную проводимость раствора. Для ограничения подвижности жидкой фазы используется электролит в виде геля. Это достигается с помощью добавления крахмала (откуда и происходит название «сухих» батарей). ЭДС составляет 1,5 В, удельная электрическая энергия на единицу массы порядка 80 Вт·час/кг.

---

<sup>2</sup> Так как только для узкого интервала температур правомерно пренебречь зависимостями  $\Delta_r S^0$ ,  $\Delta_r G^0$ ,  $\Delta_r H^0$

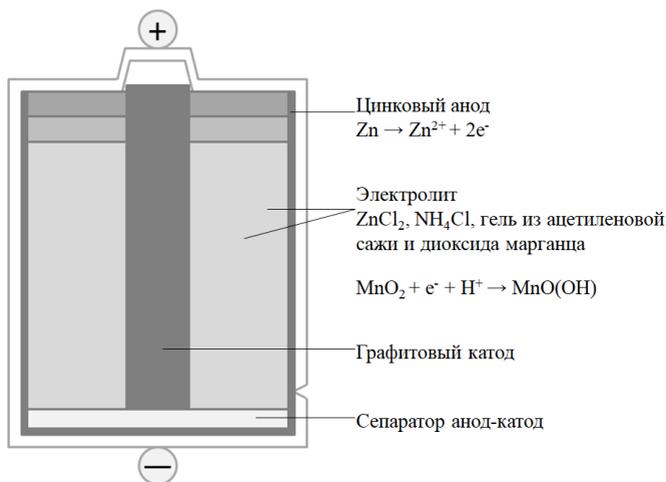


Рис. 20. Схема цилиндрической батареи, вариант элемента Лекланше

Электролит – гель, содержащий хлорид цинка ( $ZnCl_2$ ) и хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ) (солевой раствор), откуда и происходит название «солевая батарея». Хлорид цинка уменьшает коррозию цинка и создает высокую ионную проводимость раствора. Для ограничения подвижности жидкой фазы используется электролит в виде геля. Это достигается с помощью добавления крахмала (откуда и происходит название «сухих» батарей). ЭДС составляет 1,5 В, удельная электрическая энергия на единицу массы порядка 80 Вт·час/кг.

#### б) Щелочные батареи

Для улучшения характеристик батарей солевой электролит заменяют электролитом на основе гидроксида калия (отсюда и термин «щелочные батареи»). Анод остается цинковым, а в качестве катода применяют либо оксид марганца, либо оксид ртути или оксид серебра. Анод готовится из цинкового порошка, и весь состав заключается в корпус из никелевой стали. Оксид марганца, ртути или серебра спрессовывается с порошком углерода, что позволяет получить

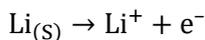
большие величины тока. ЭДС в зависимости от используемого катода варьируется от 1,5 до 1,4 В. Удельная энергия на единицу массы составляет около 120 Вт·час/кг (рис. 21).



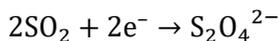
Рис. 21. Схема цилиндрической «щелочно-марганцевой» батареи

#### в) Литиевые батареи (таблеточные батареи)

Использование лития привело к значительному увеличению ЭДС батарей (рис. 22). Литий обладает малой удельной массой, что позволяет изготавливать легкие источники тока с большой удельной энергией на единицу массы. В этих источниках необходимо использовать неводный растворитель, так как литий бурно реагирует с водой. Электролитом является бромид лития LiBr или перхлорат лития LiClO<sub>4</sub> в неводном растворителе (жидкий диоксид серы, хлористый тионил SOCl<sub>2</sub>, хлористый сульфурил SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, либо тетрагидрофуран). Жидкий диоксид серы может работать также как окислительная пара. На аноде (отрицательный полюс) происходит окисление лития в соответствии с реакцией:



На катоде (положительный полюс) происходит восстановление диоксида серы по реакции:



У этой батареи ЭДС составляет 3,0 В, удельная энергия в единицу массы – 330 Вт·час/кг.

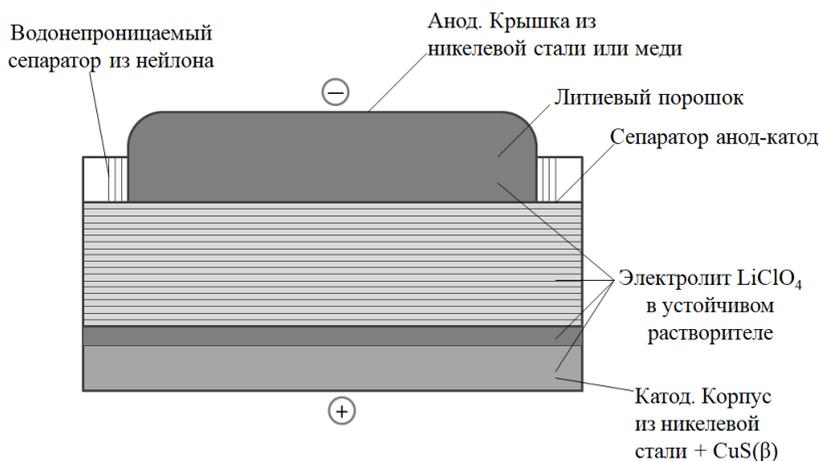


Рис. 22. Литиевая батарея (таблеточная)

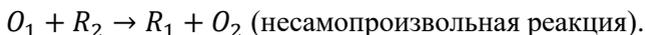
## 2.2. Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы)

### 2.2.1. Определение

Перезаряжаемым электрохимическим источником тока (или аккумулятором) является устройство, в котором редокс-системы, назовем их 1 и 2, должны быть обратимыми. Они должны быть способными функционировать как в режиме генератора энергии или батареи (период разряда), так и в режиме акцептора электрической

энергии или электролизера (период заряжения). Эти устройства называются вторичными электрохимическими источниками тока. Итоговые уравнения окислительно-восстановительных химических реакций, протекающих между парами 1 и 2 во время заряда и разряда таковы:

Заряд:



Разряд:

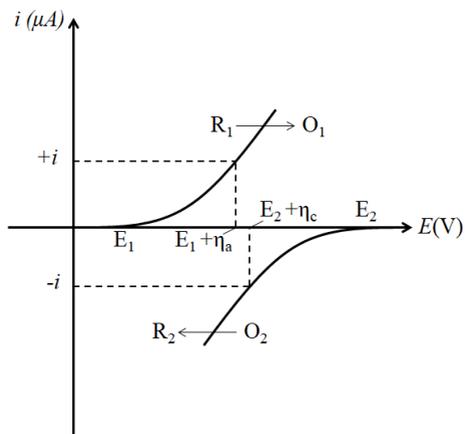


Эти суммарные реакции имеют противоположное направление.

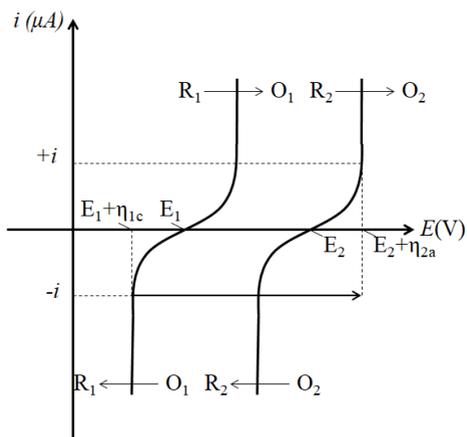
### ***2.2.2. Условия перезаряжаемости батареи***

Условие перезаряжаемости аккумулятора изначально связано с природой входящих в него редокс-пар. Если пары 1 и 2 обратимы, то получаемые при работе батареи продукты соответствующих электрохимических реакций могут быть преобразованы в исходные вещества путем поглощения электрической энергии ( $O_1 \rightarrow R_1$ ) и ( $R_2 \rightarrow O_2$ ). Другими словами, проходящие при разряде электрохимические реакции способны протекать в обратном направлении для преобразования продуктов разряда в исходные электроактивные вещества. В этом случае, приложив между электродами напряжение, достаточное, чтобы заставить функционировать анод в режиме катода и катод – в режиме анода, мы можем провести перезарядку аккумулятора. Необходимо, чтобы это напряжение  $U'$  было больше ЭДС источника тока, так как следует учитывать омическое падение напряжения в нем и возможные перенапряжения на электродах (рис. 23, б). То есть:

$$U' = E_2 - E_1 + \eta_{2a} - \eta_{1c} + ri.$$



а)



б)

Рис. 23:  
а) зарядка аккумулятора; б) разряд аккумулятора

Электрохимическая батарея (первичный электрохимический источник тока) не перезаряжаема, если, хотя бы одна из используемых в ней электрохимических пар необратима. Например, окисление  $R_2$  или восстановление  $O_1$  не может осуществиться, если предпочтительно прохождение другой реакции. На рис. 24 для батареи  $O_2/R_1$  окислению  $R_2$  препятствует окисление растворителя (воды).

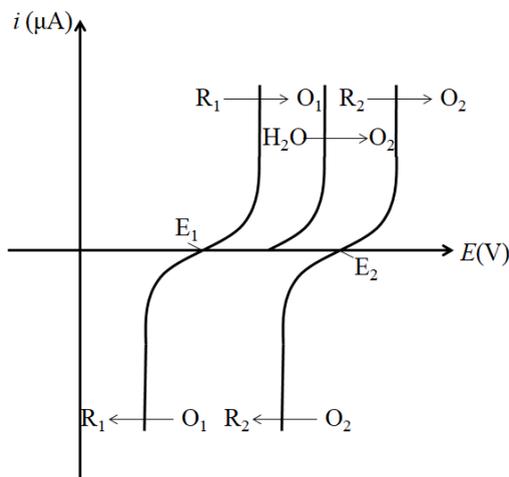
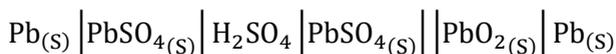


Рис. 24. Окисление воды, препятствующее перезарядке батареи  $O_1/R_1$

### 2.2.3. Свинцовые аккумуляторы

Эти аккумуляторы используются как батареи запуска двигателя автомобилей<sup>3</sup>. В аккумуляторе свинцовые электроды погружены в раствор серной кислоты, концентрация которой 4,5 моль/л (рис. 25). Схематически гальваническая цепь может быть представлена следующим образом:



<sup>3</sup> Автомобильная аккумуляторная батарея в действительности состоит из шести последовательно соединенных аккумуляторов с ЭДС каждого 2,0 В.

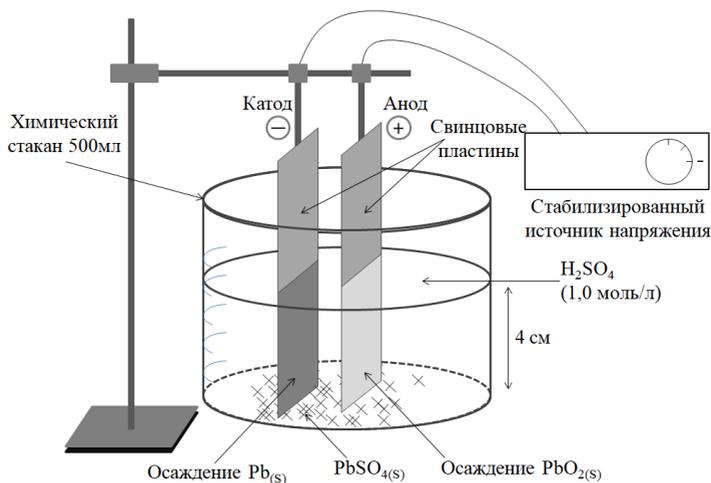
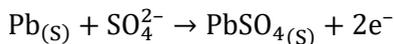


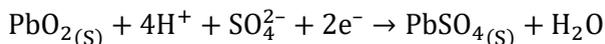
Рис. 25. Экспериментальная схема зарядки свинцового аккумулятора

В ходе разряда аккумулятор вырабатывает электрическую энергию. Во время разряда происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:

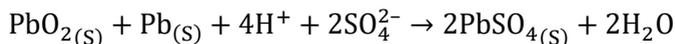
– на аноде (окисление):



– на катоде (восстановление):

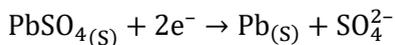


Полная реакция имеет вид:

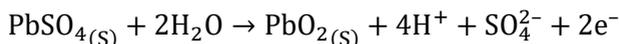


В ходе заряжения аккумулятора функционирует как акцептор электрической энергии, а в реакции протекают в обратном по сравнению с разрядом направлении:

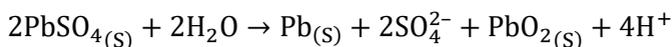
– на катоде (восстановление):



– на аноде (окисление):



Итог заряжения:



После 10 минутного заряжения (при токе 14 мА, расстояние между пластинами 2 см и высоте погружения электродов в раствор 4 см) наблюдаются кривые разряда, приведенные на рис. 26.

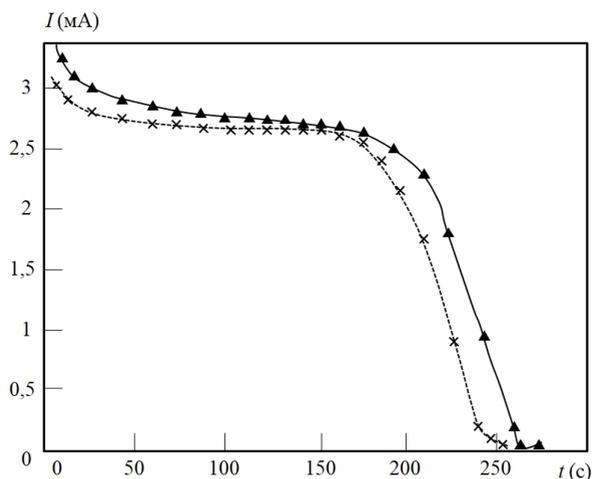


Рис. 26. Кривые первого и второго разряда свинцового аккумулятора

Видно, что время разряда в каждом опыте остается неизменным и составляет около 200 с (при токе разряда  $i \approx 2,5$  мА). Совершенно очевидно, что чем больше время зарядки аккумулятора, тем дольше он может работать. Кривые разряда хорошо воспроизводятся: аккумулятор является надежным устройством. Второй разряд несколько эффективнее первого.

*Примечание. Во время зарядки аккумулятора может начаться окисление воды на аноде и ее восстановление на катоде. Газовыделение в конце зарядки связано с электролизом воды и выделением водорода и кислорода в молекулярной форме. В герметичных батареях газовыделение может привести к взрыву.*

Емкость на единицу массы (теоретическая) составляет 120 А·час/кг, а удельная энергия на единицу массы – 30 Вт·час/кг. Можно контролировать состояние заряженности свинцового аккумулятора, измеряя ареометром плотность электролита, так как в ходе разряда происходит потребление серной кислоты. Плотность электролита в полностью заряженной батарее должна быть не меньше 1,2 г/мл.

*Примечание. Гастон Планте (1834 – 1889) в 1859 г. представил первую свинцовую батарею. Успех был предопределен низкой стоимостью свинца и серной кислоты, простотой изготовления, большим (несколько лет) средним сроком службы батареи, а также таким замечательным свойством предложенной системы как получение 2 фарадеев электрического заряда из 1 грамм-моля свинца. Однако этот аккумулятор нельзя назвать экологически чистым из-за наличия свинца.*

#### **2.2.4. Никель-кадмиевый аккумулятор**

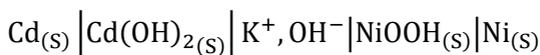
Никель-кадмиевые аккумуляторы, учитывая их большую прочность и более высокую мощность, могут заменить свинцовые в некоторых практических приложениях<sup>4</sup>. В этих аккумуляторах ис-

---

<sup>4</sup> В фотовспышках, переносных электродрелях.

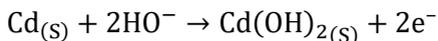
пользуются никелевые и кадмиевые электроды, а электролитом служит концентрированный раствор КОН. ЭДС аккумулятора достигает 1,3 В. Существенным недостатком является высокая стоимость кадмия и его токсичность.

Электрохимическая цепь аккумулятора имеет вид:



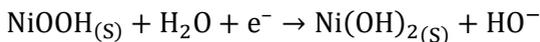
В ходе разряда аккумулятора на электродах протекают следующие электрохимические реакции:

– на аноде (окисление):



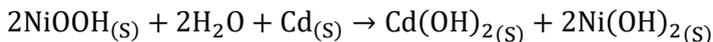
$$E^0 = -0,809\text{В};$$

– на катоде (восстановление):



$$E^0 = 0,401\text{В}.$$

Суммарная химическая реакция при разряде (реакция, обратная зарядке) имеет вид:

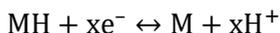


Эти аккумуляторы давно рассматривались в качестве аккумуляторов для автомобилей (Жунье в 1899 г., Эдисон в 1900 г.), поскольку они прочнее и мощнее свинцовых. Удельная емкость на единицу массы составляет 180 А·час/кг, а удельная энергия – 35 Вт·час/кг.

### 2.2.5. Другие типы аккумуляторов

В связи со все возрастающей потребностью создания экологически чистого автомобиля (электромобиля), а также с использованием мобильных устройств с интегрированными источниками питания (мобильные телефоны, плееры и т.п.) разрабатываются и другие типы аккумуляторов.

Металлгидридные аккумуляторы были разработаны в 1970-х годах. В этих устройствах используется свойство некоторых интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов, циркония и перечисленных переходных металлов аккумулировать большое количество диффундирующего в них водорода. Протекающая в этих соединениях обратимая реакция



контролируется изменением давления молекулярного водорода. Эти аккумуляторы используются в некоторых переносных устройствах, таких как мобильные телефоны, беспроводной электроинструмент и др.

Литиевые аккумуляторы значительно продвинулись с 1993 г. Некоторое неудобство связано с использованием в них неводных электролитов. Литий-полимерные аккумуляторы, разрабатываемые с 1980-х годов, могут быть легко миниатюризированы. В аккумуляторах, основанных на интеркаляции лития, во время цикла заряжения (отрицательный полюс) ионы лития, выходящие из положительного электрода, которых состоит из смешанных оксидов или сульфидов металлов типа  $LiMO_2$ , разряжаются и внедряются в углерод. В ходе разряда интеркалированные в углеродную матрицу (анод) атомы лития окисляются и в виде ионов интеркалируются в нестехиометрический оксид  $Li_{(1-x)}MnO_2$  (катод).

Количество электричества на единицу массы для этого типа аккумуляторов составляет порядка 140 А·час/кг при напряжении порядка 4,0 В. Наиболее распространены три типа комбинации электродов: (Li–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (Li–C) и (Li–Nb/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), которые применяются в таблеточных или игольчатых литиевых аккумуляторах. Поскольку эти аккумуляторы имеют небольшие заряды, они находят очень специфическое применение, например в постоянных заминающих устройствах компьютеров.

К реакциям, используемым в гальванических элементах (ГЭ), как и к самим элементам, предъявляются определенные требования, к которым можно отнести следующие.

1. ЭДС ГЭ должна быть достаточно велика и постоянна во времени.
2. Должна иметься возможность отбирать большой электрический ток (ток большой силы).
3. ГЭ должен обладать достаточно большим запасом энергии – электрической емкостью
4. ГЭ должен обладать способностью к регенерации.
5. Выбранная для функционирования ГЭ реакция должна позволить оформить элемент технически.

### **2.3. Топливные элементы**

Топливный элемент – это гальванический элемент, электрохимический генератор, устройство, обеспечивающее прямое преобразование химической энергии в электрическую при непрерывном поступлении окислителя и восстановителя извне.

Хотя то же самое происходит в электрических аккумуляторах, топливные элементы имеют два важных отличия: 1) они функционируют до тех пор, пока топливо и окислитель поступают из внеш-

него источника; 2) химический состав электролита в процессе работы не изменяется, то есть топливный элемент не нуждается в перезарядке.

**Принцип действия.** Топливный элемент состоит из двух электродов, разделенных электролитом, и систем подвода топлива на один электрод и окислителя на другой, а также системы для удаления продуктов реакции. В большинстве случаев для ускорения химической реакции используются катализаторы. Внешней электрической цепью топливный элемент соединен с нагрузкой, которая потребляет электроэнергию. Восстановителем (или «топливом») на отрицательном электроде чаще всего являются водород, гидразин, метанол, этанол, углеводороды, уголь и т.д. Окислителем на положительном электроде практически всегда служит либо чистый кислород, либо кислород воздуха.

Ископаемые топлива представляют собой важный источник энергии, но их преобразование в электрическую энергию происходит с очень низким КПД. В производстве электроэнергии тепло реакции сгорания углеводородов используется для превращения воды в пар, который заставляет вращаться турбину, которая, в свою очередь, приводит во вращение генератор. Во всей этой цепочке огромное количество освобожденной энергии теряется в результате рассеивания тепловой энергии в окружающем пространстве. Кроме того, это опосредованное преобразование энергии имеет и другие недостатки, связанные с ограниченностью запасов ископаемых видов топлива и экологическими проблемами.

В топливном элементе происходит прямое непрерывное преобразование химической энергии топлива (углеводородов, метанола, водорода и т.д.) в электрическую.

*Элементы на водородном топливе.* В этом типичном элементе водород и кислород переходят в электролит через микропористые углеродные или металлические электроды.

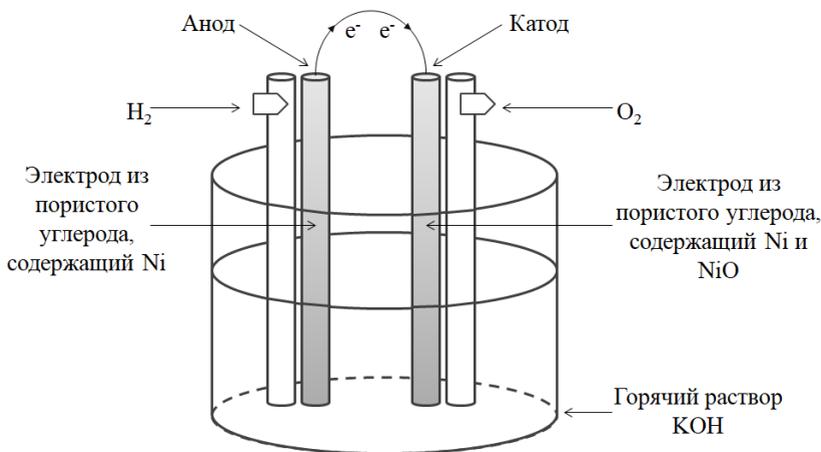
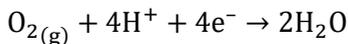


Рис. 27. Схема водородно-кислородного топливного элемента

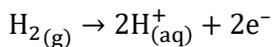
В топливных элементах, использующих водород и кислород, происходят реакции, обратные тем, которые реализуются при электролизе воды (рис. 27):

– на катоде:

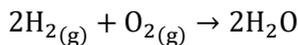


$$E^0 = 1,23В;$$

– на аноде:



Полная реакция имеет вид:



$$R_{max} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} \approx 100\%.$$

Заметим, что катодная реакция (восстановление кислорода) требует использования таких катализаторов, как никель, серебро, оксиды переходных и благородных металлов, которые могут повысить стоимость эксплуатации.

*Примечание. Если используется электролит на основе гидроксида калия (щелочные топливные элементы и др.), предыдущие уравнения должны быть записаны для щелочной среды.*

Предполагается, что элементы, использующие водородное топливо, получаемое при переработке углеводородного топлива, например природного газа или нефтепродуктов найдут наиболее широкое коммерческое применение

При этом теоретически размеры топливного элемента могут быть сколь угодно большими. Однако на практике несколько элементов объединяются в небольшие модули или батареи, которые соединяются либо последовательно, либо параллельно.

Существуют различные типы топливных элементов. Их можно классифицировать, например, по используемому топливу, рабочему давлению и температуре, по характеру применения.

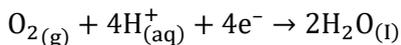
Новым типом элементов, способных работать на водороде и кислороде при нормальных температуре и давлении, являются элементы с ионообменными мембранами. В этих элементах вместо жидкого электролита между электродами располагается полимерная мембрана, через которую свободно проходят ионы. В таких элементах наряду с кислородом может использоваться воздух. Образующаяся при работе элемента вода не растворяет твердый электролит и может быть легко удалена.

В дополнение к системе водород/кислород были разработаны и другие типы топливных элементов, использующие, например, систему пропан/кислород. На электродах тогда протекают следующие реакции:

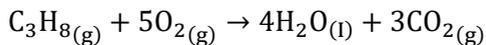
– на аноде:



– на катоде:



Полная реакция записывается в виде:



*Примечание 1. Полная предыдущая реакция идентична сгоранию пропана в кислороде.*

*Примечание 2. Топливные элементы содержат подвижные части (насосы, клапаны), работающие в коррозионных условиях (кислотные или щелочные электролиты), которые осложняют их функционирование в течение продолжительного времени.*

Интенсивно исследуются и разрабатываются топливные элементы на сравнительно недорогих топливах, таких, как природный газ, метиловый спирт, керосин или бензин, которые могут превращать энергию химической реакции непосредственно в электричество.

Однако заметных успехов в создании топливных элементов, работающих на газах, получаемых из углеводородного топлива, при нормальной температуре пока не достигнуто. Для повышения скорости реакции углеводородного и угольного топлива приходится повышать рабочую температуру топливного элемента.

К основным достоинствам топливных элементов можно отнести следующие.

1. Сравнительно высокие значения КПД и ЭДС.
2. Возможность непрерывной длительной работы при постоянной подаче топлива и кислорода извне.
3. Экологическая чистота.

Таким образом, главными преимуществами топливных элементов являются возможность получения высоких КПД и удельных энергий, устойчивость работы при недогрузках, их большой ресурс,

относительная бесшумность в работе, возможность регенерации и утилизации продуктов реакции, экологическая чистота и уникальные области применения.

Существенные ограничения на широкое применение топливных элементов накладывает использование в качестве катализаторов драгоценных металлов (платиновой группы), что ведет к дороговизне как собственно установок, так, и получаемого электричества. В то же время эти металлы обладают каталитической активностью, что существенно повышает мощность таких ТЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимия как наука и электрохимические технологии находятся в постоянном развитии. Как и любая наука, электрохимия имеет свои интенсивно развивающиеся направления исследований. Наличие их объясняется с одной стороны большим количеством еще нерешенных проблем, а с другой определяется запросами практики – от создания эффективных источников энергии до проблем охраны окружающей среды.

К основным направлениям современного этапа развития электрохимии и электрохимических технологий можно отнести следующие.

1. *Квантово-химические методы описания переноса заряда через границу раздела.* Несмотря на то, что это направление исследований активно развивается уже более полувека, окончательное решение проблемы теоретического описания элементарного акта переноса заряда во всем его многообразии и различных условиях до настоящего времени не сформулировано.

2. *Совершенствование аналитических методов исследования поверхностных процессов* с привлечением современных физических и физико-химических методов (исследование процессов *in situ*, то есть непосредственно в процессе электрохимического превращения) и на этой основе развитие электрохимического приборостроения.

3. *Развитие методов электрохимического материаловедения* является одним из важнейших направлений современных исследований.

4. *Дальнейшее развитие и описание процессов электрокатализа* постоянно находилось и будет находиться в центре внимания электрохимиков.

5. *Детальное описание электрохимических процессов при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, исследование новых, нетрадиционных электрохимических процессов* играет весьма важную роль в развитии современной электрохимии.

6. *Проблемы самоорганизации в электрохимических системах.* В открытых системах, в которых имеет место перенос массы и энергии при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, должны возникать временные, а также пространственные диссипативные структуры. Описание и исследование процессов самоорганизации в электрохимических системах уже сейчас находится в центре внимания как технологов (получение наноструктур), так и специалистов в области биоэлектрохимии.

7. *Биоэлектрохимия как часть науки о жизни* – одно из важных основных направлений современной электрохимии.

8. *Создание и промышленное освоение новых, экологически чистых химических источников электрической энергии (электрохимических генераторов, топливных элементов).* Для этих целей необходима разработка методов получения топлива, наиболее эффективным из них является водород. Совершенствование и создание новых, в том числе электрохимических методов получения водорода является одной из основных задач современной технологической науки, так же, как и разработка новых материалов и катализаторов электрохимических процессов.

9. *Проблема фотоэлектрохимического разложения воды.* Эта проблема тесно связана с предыдущей задачей в том числе и с использованием принципиально новых материалов.

10. *Переход от макро- к микро- и нанотехнологиям*, то есть к управлению на уровне ансамбля молекул или даже нескольких молекул. Развитие электрохимических нанотехнологий применительно к процессам обработки, получения новых материалов, процессам электрокатализа и борьбы с коррозией – важнейшая тенденция настоящего периода.

11. *Совершенствование существующих электрохимических технологий в плане снижения нагрузки на окружающую среду* – одно из основных направлений их развития. Основные недостатки существующих технологий – это их негативное влияние на окружающую среду и высокая энергоемкость. Проблема взаимодействия электрохимии и экологии является двоякой: с одной стороны – это разработка методов, снижающих нагрузку электрохимических технологий на окружающую среду, а с другой – разработка электрохимических методов защиты окружающей среды.

12. *Снижение энергоемкости различных электрохимических технологий* от получения алюминия из расплавов до методов борьбы с коррозией – одна из важнейших технологических задач.

13. *Тесная взаимосвязь электрохимических, электронных и микроэлектронных технологий* – существенная особенность современной техники.

Безусловно, развитие электрохимии и электрохимических технологий не исчерпывается вышеприведенным перечнем.

## ТЕСТЫ К РАЗДЕЛУ «КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ»

1. При электролизе водного раствора нитрата калия с инертным анодом образуются следующие продукты:

- на катоде – калий, на аноде – кислород, в растворе – азотная кислота;
- на катоде – водород, на аноде – кислород, в растворе – нитрат калия;
- на катоде – калий, на аноде – азот, в растворе – гидроксид калия;
- на катоде – водород, на аноде – оксид азота (IV), в растворе – вода.

2. Гальванические элементы:

- являются источниками постоянного тока;
- являются источниками переменного тока;
- преобразуют химическую энергию, выделяющуюся при протекании окислительно – восстановительной реакции в электрическую;
- преобразуют химическую энергию, выделяющуюся при протекании окислительно – восстановительной реакции, в тепловую или механическую.

3. При работе концентрационного химического элемента:

- происходит протекание химической реакции;
- выравниваются концентрации (активности) ионов металла около обоих электродов;

- происходит переход ионов металла против градиента их концентрации;
- происходит осаждение ионов металла из раствора на обоих электродах.

4. Контрационный гальванический элемент будет работать до тех пор, пока:

- активности ионов металла в обоих растворах не станут меньше  $1 \text{ моль/дм}^3$ ;
- активности ионов металла в обоих растворах не станут равны нулю;
- активности ионов металла в обоих растворах не сравняются между собой;
- потенциалы обоих его электродов не сравняются между собой.

5. Солевой мостик в гальванических элементах используют для:

- осуществления контакта между электродами;
- устранения влияния диффузионного потенциала;
- ускорения процессов диффузии между растворами;
- предохранения электродов от коррозии.

6. Единицей измерения электропроводности является:

- ампер;
- ом;
- сименс;
- кулон.

7. В каком случае эквивалентная электропроводность имеет предельно высокое значение:

- в насыщенных растворах;
- в растворах средних концентраций;
- в очень концентрированных растворах;
- в бесконечно разбавленных растворах.

8. Причина возникновения диффузионного потенциала заключается в:

- различной природе растворённых веществ;
- специфических свойствах растворителя;
- влиянии внешних условий (температуры, давления и т.д.);
- различной подвижности ионов растворённых веществ.

9. Замедленное протекание стадии разряда-ионизации является причиной:

- концентрационной поляризации;
- химического перенапряжения;
- электрохимического перенапряжения;
- фазового перенапряжения.

10. Замедленное протекание химической реакции, предшествующей акту разряда (или следующей за ним), является причиной:

- концентрационной поляризации;
- химического перенапряжения;
- электрохимического перенапряжения;
- фазового перенапряжения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Лань, 2015. 672 с.
2. Егорова К.В., Курбатова С.В. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: лабораторный практикум. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. 108 с.
3. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2008. 424 с.
4. Беляев А.П., Евстратова К.И., Кучук В.И., Скворцов А.М., Шихеева Л.В., Тришин В.В. Электрохимическое определение физико-химических величин. Санкт-Петербург: СПХФА, 2004, 63 с.
5. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Бобринская Е.В. Сборник примеров и задач по электрохимии. М.: Лань, 2018. 208 с.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. М.: Высш. шк. 1984. 519 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 8-е изд. Л.: Химия. 1983. 232 с.
8. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк. 1991. 288 с.
9. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. 5-е изд. М.: Химия. 1986. 352 с.
10. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. М.: Техносфера, 2008. 360 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы  
в водных растворах при 250°C

№	Электрод	Реакция	$\varphi^0$ , В
1. Электроды, обратимые относительно катиона			
1	$\text{Li}^+$ , Li	$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,045
2	$\text{K}^+$ , K	$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	-2,925
3	$\text{Ca}^{2+}$ , Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
4	$\text{Na}^+$ , Na	$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,714
5	$\text{Mg}^{2+}$ , Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
6	$\text{H}^+$ , H	$\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$	-2,106
7	$\text{Al}^{3+}$ , Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,662
8	$\text{Mn}^{2+}$ , Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
9	$\text{Cr}^{2+}$ , Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
10	$\text{Zn}^{2+}$ , Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
11	$\text{Cr}^{3+}$ , Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
12	$\text{Fe}^{2+}$ , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
13	$\text{Cd}^{2+}$ , Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
14	$\text{Co}^{2+}$ , Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,277
15	$\text{Ni}^{2+}$ , Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
16	$\text{Sn}^{2+}$ , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
17	$\text{Pb}^{2+}$ , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
18	$\text{Fe}^{3+}$ , Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
19	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000
20	$\text{Cu}^{2+}$ , Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
21	$\text{Cu}^+$ , Cu	$\text{Cu}^+ + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
22	$\text{Hg}_2^{2+}$ , Hg	$1/2 \text{Hg}_2^{2+} + e \rightarrow \text{Hg}$	+0,798
23	$\text{Ag}^+$ , Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
24	$\text{Hg}^{2+}$ , Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
2. Электроды, обратимые относительно аниона			
25	$\text{H}_2$ , $\text{OH}^-$ (Pt)	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
26	$\text{O}_2$ , $\text{OH}^-$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
27	$\text{I}_2$ (тв.), $\text{I}^-$	$1/2 \text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^-$	+0,536
28	$\text{Br}_2$ (ж.), $\text{Br}^-$	$1/2 \text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br}^-$	+1,065
29	$\text{Cl}_2$ (г.), $\text{Cl}^-$	$1/2 \text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,360
30	$\text{F}_2$ (г.), $\text{F}^-$	$1/2 \text{F}_2 + e \rightarrow \text{F}^-$	+2,87

3. Электроды второго рода			
31	Mn(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub> + 2e → Mn + 2OH <sup>-</sup>	-1,55
32	Zn, Zn(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> + 2e → Zn + 2OH <sup>-</sup>	-1,245
33	Fe, Fe(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> + 2e → Fe + 2OH <sup>-</sup>	-0,877
34	Cd, Cd(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub> + 2e → Cd + 2OH <sup>-</sup>	-0,809
35	Ni, Ni(OH) <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2e → Ni + 2OH <sup>-</sup>	-0,72
36	Ag, Ag <sub>2</sub> S(a), S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S(a) + 2e → 2Ag + S <sup>2-</sup>	-0,66
37	Pb, PbO, OH <sup>-</sup>	PbO + H <sub>2</sub> O + 2e → Pb + 2OH <sup>-</sup>	-0,578
38	Bi, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , OH <sup>-</sup>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 3e → 2Bi + 6OH <sup>-</sup>	-0,46
39	Pb, PbI <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>	PbI <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2I <sup>-</sup>	-0,365
40	Pb, PbSO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,356
41	Pb, PbBr <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	PbBr <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Br <sup>-</sup>	-0,284
42	Pb, PbCl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	PbCl <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0,268
43	Cu, CuI, I <sup>-</sup>	CuI + e → Cu + I <sup>-</sup>	-0,185
44	Ag, AgI, I <sup>-</sup>	AgI + e → Ag + I <sup>-</sup>	-0,152
45	Ag, AgCN, CN <sup>-</sup>	AgCN + e → Ag + CN <sup>-</sup>	-0,017
46	Ag, AgBr, Br <sup>-</sup>	AgBr + e → Ag + Br <sup>-</sup>	-0,071
47	Hg, HgO, OH <sup>-</sup>	HgO + H <sub>2</sub> O + 2e → Hg + 2OH <sup>-</sup>	+0,098
48	Cu, CuCl, Cl <sup>-</sup>	CuCl + e → Cu + Cl <sup>-</sup>	+0,137
49	Ag, AgCl, Cl <sup>-</sup>	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,222
50	Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	1/2 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + e → Hg + Cl <sup>-</sup>	+0,268
51	Hg, Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,654
4. Окислительно-восстановительные электроды			
52	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> (Pt)	Cr <sup>3+</sup> + e → Cr <sup>2+</sup>	-0,408
53	H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,22
54	H <sup>+</sup> , HCOOH, CO <sub>2</sub> (Pt)	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → HCOOH	-0,199
55	Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> (Pt)	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0,15
56	Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> (Pt)	Cu <sup>2+</sup> + e → Cu <sup>+</sup>	+0,153
57	O <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> (Pt)	1/2 O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>2</sub> O	+1,228
58	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (Pt)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,36
59	H <sup>+</sup> , PbO <sub>2</sub> , Pb <sup>2+</sup> (Pt)	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,455
60	H <sup>+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
61	PbO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PbSO <sub>4</sub> (Pt)	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,685
62	H <sup>+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e → MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,695

Таблица 2. Средние ионные коэффициенты активности  $\gamma_{\pm}$  сильных электролитов в водных растворах при 25°C

Электролит	Концентрация, моль/кг воды (m)							
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
AgNO <sub>3</sub>	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429
BaCl <sub>2</sub>	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395
Ba(OH) <sub>2</sub>	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	-	-
CaCl <sub>2</sub>	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,770	0,710	0,640	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336
CdSO <sub>4</sub>	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041
CuCl <sub>2</sub>	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417
CuSO <sub>4</sub>	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043
HCl	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809
HNO <sub>3</sub>	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KBr	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617
KCl	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604
KJ	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645
KNO <sub>3</sub>	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443
KOH	-	-	-	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756
MgCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,529	0,489	0,481	0,570
MgSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	0,150	0,108	0,068	0,049
NH <sub>4</sub> Cl	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504
NaBr	0,940	0,910	0,890	0,850	0,782	0,741	0,697	0,687
NaCl	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657
NaNO <sub>3</sub>	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548
NaOH	-	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201
NiSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	0,150	0,105	0,063	0,042
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170	0,110
ZnSO <sub>4</sub>	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043

Учебное издание

*Курбатова Светлана Викторовна,  
Финкельштейн Елена Евгеньевна,  
Шафигулин Роман Владимирович*

## **ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

### **Часть 2. Кинетика электродных процессов. Электрохимические источники тока**

*Учебное пособие*

Публикуется в авторской редакции  
Редакционно-издательская обработка А.В. Ярославцевой  
Компьютерная вёрстка А.В. Ярославцевой

Подписано в печать 03.06.2022. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печ. л. 5,5.  
Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-25). Заказ № .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.