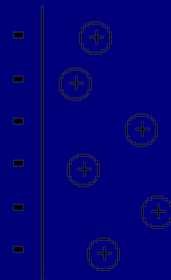
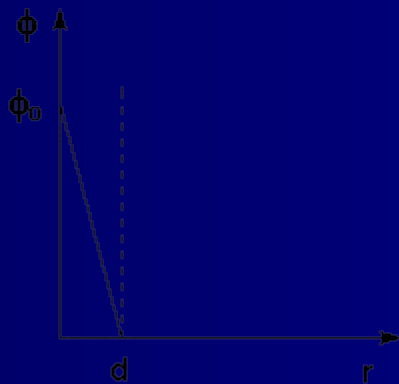


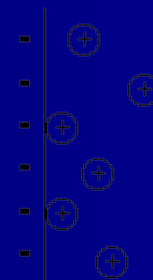
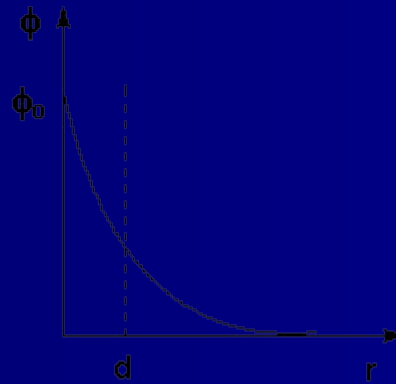
Двойной электрический слой



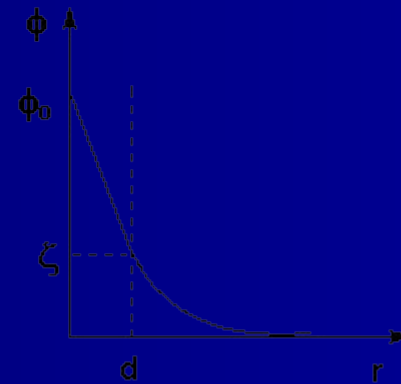
А



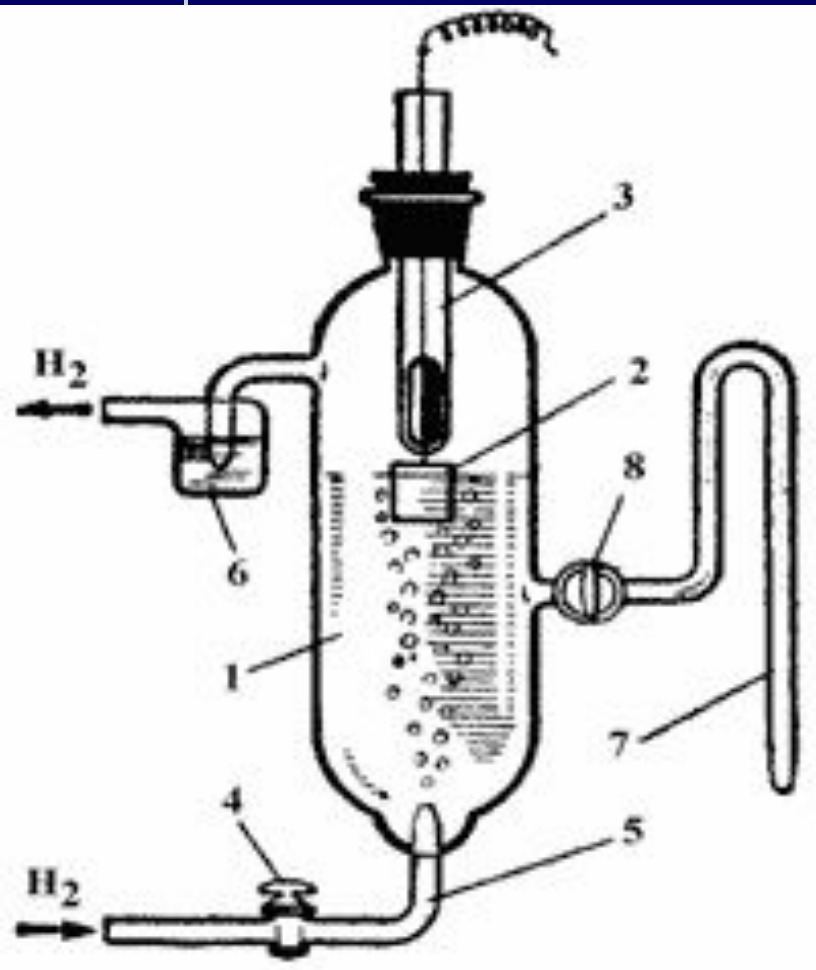
Б



В



Стандартный водородный электрод сравнения



- Электродный потенциал водородного электрода принят равным нулю; поэтому электродный потенциал, который требуется измерить, равен наблюдаемой ЭДС элемента E , состоящего из испытуемого полуэлемента и водородного электрода сравнения

- $E = E_x - 0 = E_x$.

1 - сосуд, 2 - платиновый электрод, 3 - стеклянная трубка, 4, 8 - краны, 5 - трубка для ввода водорода, 6 - гидравлический затвор, 7 - сифон.

| Электродная полуреакция | $E_0, \text{В}$ | Электродная полуреакция | $E_0, \text{В}$ |
|---|-----------------|---|-----------------|
| $\text{Li}^+ (\text{водн.}) + 1e^- = \text{Li} (\text{тв.})$ | -3.05 | $2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- = \text{H}_2 (\text{г.})$ | 0.000 |
| $\text{K}^+ (\text{водн.}) + 1e^- = \text{K} (\text{тв.})$ | -2.92 | $\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Cu} (\text{тв.})$ | +0.337 |
| $\text{Ca}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Ca} (\text{тв.})$ | -2.87 | $\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + e^- = \text{Cu}^+ (\text{водн.})$ | +0.153 |
| $\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- = \text{Na} (\text{тв.})$ | -2.71 | $\text{O}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 4e^- = 4\text{OH}^- (\text{водн.})$ | +0.40 |
| $\text{Mg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Mg} (\text{тв.})$ | -2.37 | $\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Hg} (\text{ж.})$ | +0.789 |
| $\text{Al}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- = \text{Al} (\text{тв.})$ | -1.66 | $\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- = \text{Ag} (\text{тв.})$ | +0.799 |
| $\text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Mn} (\text{тв.})$ | -1.18 | $\text{Pd}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Pd} (\text{тв.})$ | +0,99 |
| $\text{Zn}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Zn} (\text{тв.})$ | -0.76 | $\text{Pt}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Pt} (\text{тв.})$ | +1,19 |
| $\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- = \text{Cr} (\text{тв.})$ | -0.74 | $\text{O}_2 (\text{г.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$ | +1.23 |
| $\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Fe} (\text{тв.})$ | -0.44 | $\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- = 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$ | +1.359 |
| $\text{Cd}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Cd} (\text{тв.})$ | -0.40 | $\text{Au}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- = \text{Au} (\text{тв.})$ | +1,50 |
| $\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Ni} (\text{тв.})$ | -0.28 | $\text{Au}^+ (\text{водн.}) + e^- = \text{Au} (\text{тв.})$ | +1,69 |
| $\text{Sn}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- = \text{Sn} (\text{тв.})$ | -0.136 | $\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^- = 2\text{F}^- (\text{водн.})$ | +2.87 |

Уравнение Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

- где R -универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль*К);
- T -абсолютная температура;
- F -число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;
- n -число молей электронов, участвующих в процессе.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,059$$

- формулу Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов формулу Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным

$$(\ln N = 2,303 \lg N),$$

Задача.

Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы своих солей с концентрацией 0,1 моль/л.

Решение.

- Выберем табличное значение стандартного электродного потенциала цинка, который равен:

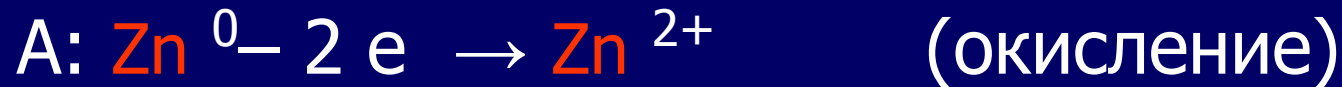
$$E^0_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = -0.76 \text{ В и железа}$$

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

Схема гальванического элемента:



- электродные реакции:



$$\varphi_{Zn^0 / Zn^{2+}} = \boxed{\varphi_{Zn^0 / Zn^{2+}}^0} + \frac{0,059}{2} \lg C =$$

$$= -0,76 + 0,0295 \lg 10^{-1} = -0,7895 \text{ В}$$

$$\boxed{\varphi_{Fe^0 / Fe^{2+}}} = \varphi_{Fe^0 / Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Fe^{2+}} =$$

$$= -0,44 + 0,0295 \lg 10^{-1} = -0,4695 \text{ В}$$

- ЭДС (E) гальванического элемента равна:
- $E = \varphi_K - \varphi_A = -0,4695 - (-0,7895) = 0,32 \text{ В}$

Классификация ХИТ

1. гальванические элементы (первичные ХИТ), которые из-за необратимости протекающих в них реакций, невозможно перезарядить;
2. электрические аккумуляторы 2. электрические аккумуляторы (вторичные ХИТ) — перезаряжаемые гальванические элементы, которые с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства) можно перезарядить;
3. топливные элементы (электрохимические генераторы) — устройства, подобные гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне, а продукты реакций удаляются из него, что позволяет ему функционировать непрерывно.

По типу используемого электролита химические источники тока делятся на

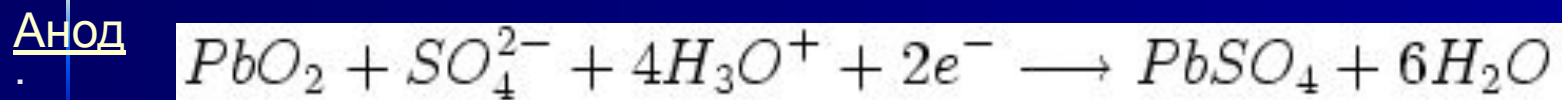
- *кислотные* (например свинцово-кислотный аккумулятор (например свинцово-кислотный аккумулятор, свинцово-плавиновый элемент),
- *щелочные* (например ртутно-кадмиевый элемент (например ртутно-кадмиевый элемент, никель-цинковый аккумулятор) ,
- *солевые* (например, марганцево-магниевый элемент (например, марганцево-магниевый элемент,

| Тип элемента | Катод | Электролит | Анод | Напряжение, В |
|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------|
| <u>Марганцево-цинковый</u> | MnO₂ | KOH | Zn | 1.56 |
| <u>Марганцево-оловянный</u> | MnO₂ | KOH | Sn | 1.65 |
| <u>Марганцево-магниевый</u> | MnO₂ | MgBr | Mg | 2.00 |
| <u>Свинцово-цинковый</u> | PbO₂ | H₂SO₄ | Zn | 2.55 |
| <u>Свинцово-кадмиевый</u> | PbO₂ | H₂SO₄ | Cd | 2.42 |
| <u>Свинцово-хлорный</u> | PbO₂ | HClO₄ | Pb | 1.92 |
| <u>Ртутно-кадмиевый</u> | HgO₂ | KOH | Cd | 1.92 |
| <u>Хром-цинковый</u> | K₂Cr₂O | H₂SO₄ | Zn | 1.8—1.9 |

наиболее распространенный на сегодняшний день тип аккумуляторов наиболее распространенный на сегодняшний день тип аккумуляторов, изобретен в 1859 году наиболее распространенный на сегодняшний день тип аккумуляторов, изобретен в 1859 году французским физиком Гастоном Планте.



Химическая реакция:



■ Принцип действия

Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца в сернокислотной среде. Во время разряда происходит восстановление диоксида свинца на катоде Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца в сернокислотной среде. Во время разряда происходит восстановление диоксида свинца на катоде и окисление свинца на аноде Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца в сернокислотной среде. Во время

Устройство

- Элемент свинцово-кислого аккумулятора состоит из положительных и отрицательных электродов, сепараторов (разделительных решеток) и электролита. Положительные электроды представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является окись свинца (PbO_2). Отрицательные электроды также представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является губчатый свинец (Pb).

- На практике в свинец решёток добавляют сурьму в количестве 1-2 % для повышения прочности. Электроды погружены в электролит, состоящий из разбавленной серной кислоты (H_2SO_4). Наибольшая проводимость этого раствора при комнатной температуре (что означает наименьшее внутреннее сопротивление и наименьшие внутренние потери) достигается при его плотности $1,26 \text{ г/см}^3$. Однако на практике, часто в районах с холодным климатом применяются и более высокие концентрации серной кислоты, до $1,29 - 1,31 \text{ г/см}^3$. (Это делается потому, что при разряде свинцово-кислотного аккумулятора плотность электролита падает, и температура его замерзания, т.о, становится выше, разряженный аккумулятор может не выдержать холода.)
- В новых версиях свинцовые пластины (решетки) заменяют вспененным карбоном В новых версиях свинцовые пластины (решетки) заменяют вспененным карбоном, покрытым тонкой свинцовой пленкой, а жидкий электролит может быть желирован силикагелем до пастообразного

■ **Параметры**

- Удельная энергоемкость (Вт·чУдельная энергоемкость (Вт·ч/кг): около 30-40 Вт·ч/кг.
- Удельная энергоплотность (Вт·ч/дм³): около 60-75 Вт·ч/дм³.
- ЭДС: 2,1 В.
- Рабочая температура: от минус 40 до плюс 40

■ Хранение

Свинцово-кислотные аккумуляторы необходимо хранить в **заряженном** состоянии. Хранение аккумуляторов при температуре выше 30 °С не рекомендуется.

- Хранение свинцово-кислотных аккумуляторов в разряженном состоянии приводит к быстрой потере ее работоспособности.

Литий-ионный аккумулятор

- **Литий-ионный аккумулятор (Li-ion)** — тип электрического аккумулятора (Li-ion) — тип электрического аккумулятора, широко распространённый в современной бытовой электронной технике. В настоящее время это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны (Li-ion) — тип электрического аккумулятора, широко распространённый в современной бытовой электронной технике. В настоящее время это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны, ноутбуки (Li-ion) — тип электрического аккумулятора

При заряде литий-ионных аккумуляторов протекают следующие реакции:

- на положительных пластинах:



- на отрицательных пластинах:



- При разряде протекают обратные реакции.

Литий-ионный аккумулятор



Характеристики

- Энергетическая плотность: 110 ... 160 Вт.ч / кг
- Внутреннее сопротивление: 150 ... 250 мОм (для батареи 7,2 В)
- Число циклов заряд/разряд до потери ёмкости на 80%: 500-1000
- Время быстрого заряда: 2-4 часа
- Допустимый перезаряд: очень низкий
- Саморазряд при комнатной температуре: 10% в месяц
- Напряжение в элементе: 3,6 В
- Диапазон рабочих температур: -20 - +60 °C

Недостатки

- Li-ion аккумуляторы могут быть опасны при разрушении корпуса аккумулятора, и при неаккуратном обращении могут иметь более короткий жизненный цикл в сравнении с другими типами аккумуляторов. Глубокий разряд полностью выводит из строя литий-ионный аккумулятор. Попытки заряда таких аккумуляторов могут повлечь за собой взрыв.

- Оптимальные условия хранения Li-ion-аккумуляторов достигаются при 70%-ом заряде от ёмкости аккумулятора.
- Li-ion аккумулятор подвержен старению (если он не используется: уже через два года аккумулятор теряет большую часть своей ёмкости).

- На катализаторе на катализаторе анода молекулярный водород на катализаторе анода молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны на катализаторе анода молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны. Протоны проводятся через мембрану к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь, так как мембрана не пропускает электроны.
- На катализаторе катода, молекула кислорода соединяется с электроном (который подводится из внешних коммуникаций) и пришедшим протоном, и образует воду, которая является единственным продуктом реакции (в виде пара на катализаторе катода,

электролиз

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника.

- *При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.*
- При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую (процесс не самопроизвольный $G > 0$ в отличие от процессов, протекающих в гальванических элементах).

Электролиз растворов

Li K Ba Ca Na Mg Al Ti Mn

Zn Cr Fe Cd Ni Mo Sn Pb

H Sb Bi Cu Ag Hg Pt Au

окислительные способности элементов возрастают

восстановительные способности элементов возрастают

Трудно разряжаемые металлы (активные «неблагородные» металлы)

$$E^0 < -1,2 \text{ В}$$

Менее активные металлы

$$-1,2 \text{ В} < E^0 < 0,0 \text{ В}$$

Легко разряжаемые металлы

(Благородные металлы)

$$E^0 > 0,0 \text{ В}$$

Продукты электролиза в водных растворах

Только водород

Металлы и водород

Только металлы

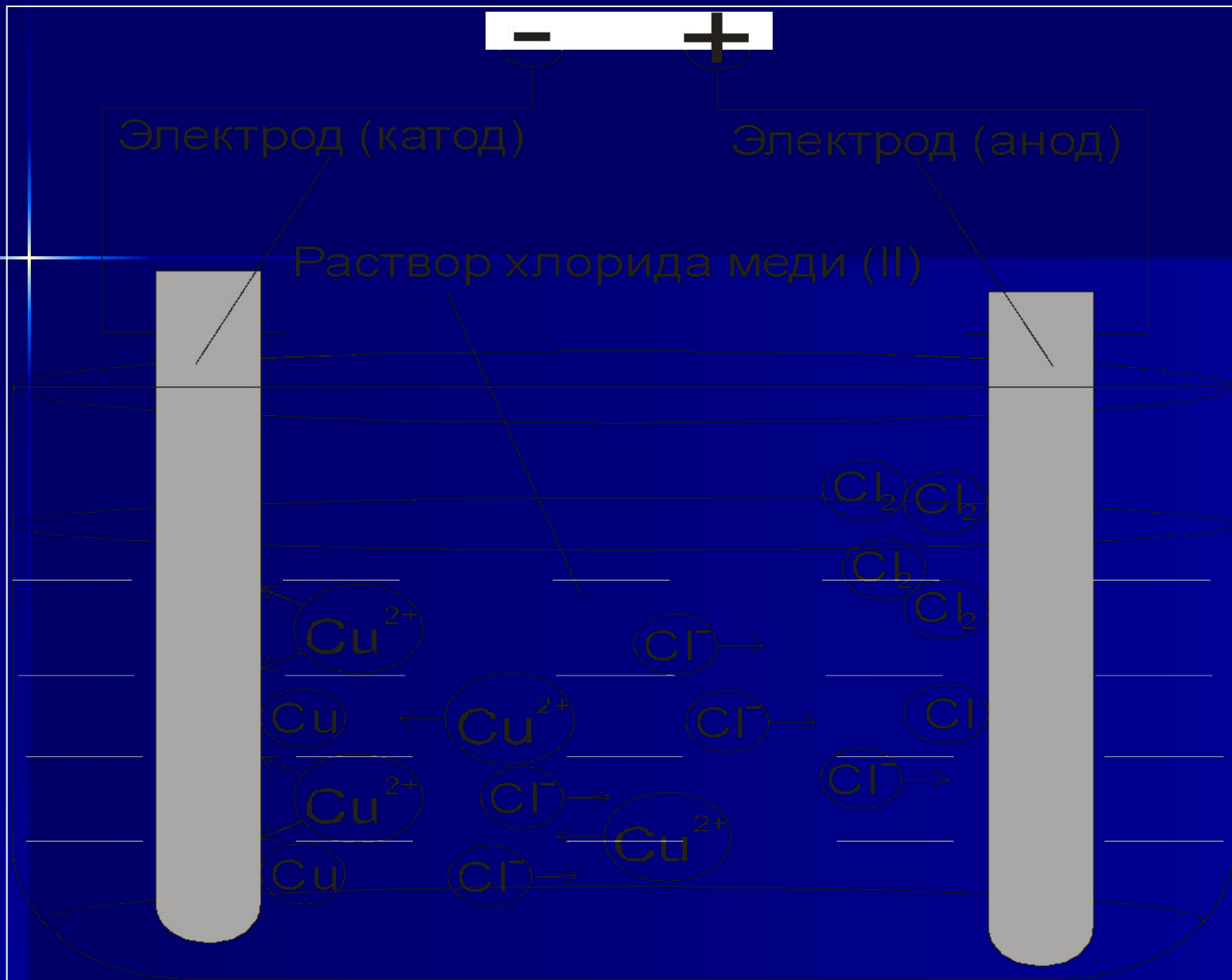
Для выбора наиболее вероятного процесса на катоде и аноде при электролизе растворов с использованием инертного (нерастворимого) анода используют следующие правила:

- 1. *На аноде образуются:*
- а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- – газообразный O_2 ;
- б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- – соответственно газообразные Cl_2 , Br_2 , I_2 .

2 . На катоде образуются:

- а) при электролизе растворов, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , – газообразный H_2 ;
- б) если ионы расположены в ряду напряжений правее водорода – чистые металлы;
- в) если ионы расположены в ряду напряжений между Al^{3+} и H^+ , то на катоде могут протекать конкурирующие процессы – восстановление как чистых металлов, так и газообразного водорода;
- г) если водный раствор содержит катионы **различных металлов**, то их восстановление протекает в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала (справа налево по ряду напряжений металлов).

- В случае использования активного (растворимого) анода (из меди, серебра, цинка, никеля, кадмия) анод сам подвергается окислению (растворяется) и на катоде кроме катионов металла соли и ионов водорода восстанавливаются катионы металла, полученные при растворении анода.



Электролиз раствора хлорида меди(II)

| Последовательность действий | Выполнение действий |
|---|--|
| составить уравнение диссоциации соли | $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ |
| выбрать ионы, которые будут разряжаться на электродах (согласно изложенным выше правилам) | ионы меди в растворе восстанавливаются. На аноде в водном растворе ионы хлора окисляются |
| составить схемы процессов восстановления и окисления | К- : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$ А+ : $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2^0$ |
| составить уравнение электролиза водного раствора соли | $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^0 + \text{Cl}_2^0$ |

Схема электролиза водного раствора сульфата меди (II) с использованием инертных электродов:



ионы меди в растворе восстанавливаются. На аноде в водном растворе сульфат-ионы не окисляются, поэтому окисляется вода.

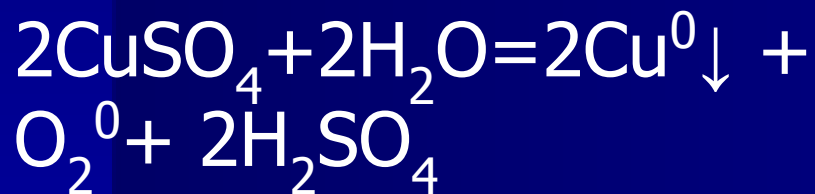
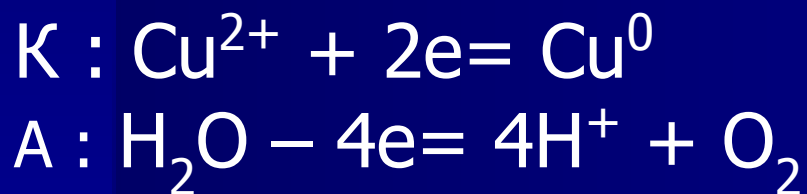


Схема электролиза водного раствора хлорида натрия с использованием инертных электродов:



ионы натрия в растворе не восстанавливаются, поэтому идет восстановление воды. Ионы хлора окисляются

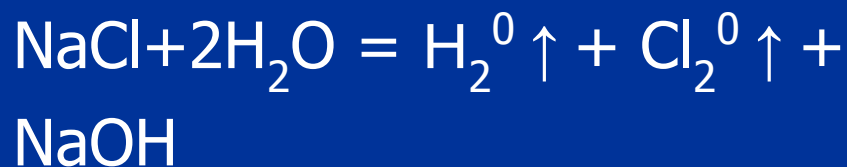
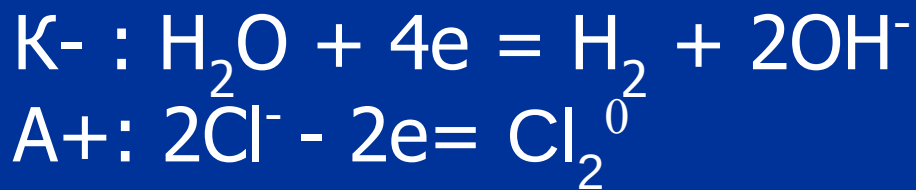
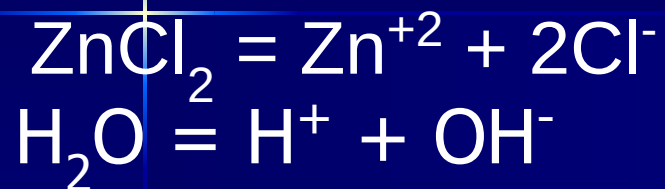


Схема электролиза водного раствора хлорида цинка с использованием инертных электродов



ионы цинка в растворе восстанавливаются (основной процесс) совместно с восстановлением протонами водорода (побочный процесс). Ионы хлора окисляются

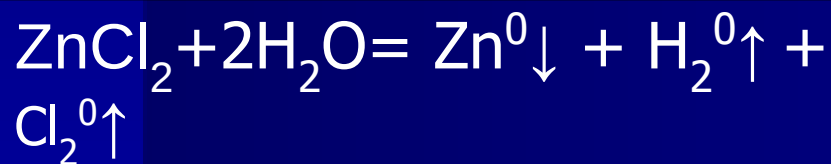
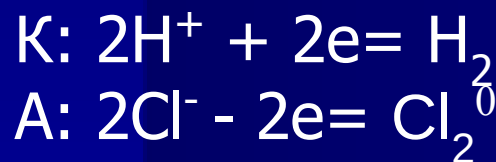


Схема электролиза водного раствора сульфата меди(II) с использованием растворимого медного электрода:



Ионы меди в растворе восстанавливаются. На аноде в водном растворе окисляется металлический медный электрод, сульфат-ионы не окисляются



ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- *Масса вещества, выделившегося на электроде при прохождении по раствору электролита электрического тока, прямо пропорциональна количеству пропущенного электричества.*

$$m = k \cdot Q$$

- где m - масса выделившегося вещества,
- k – коэффициент пропорциональности, называемый электрохимической эквивалентной массой,
- Q – количество электричества, выраженное в единицах заряда (Кл = А·ч, либо в А·ч).

первый закон Фарадея

$$m = k \cdot I \cdot t$$

- количество электричества Q это произведение силы электрического тока (А) на время t затраченного на электролиз (с),

- $1F = N_A \cdot \bar{e} = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ Кл}$
 $= 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$

$$1F = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$$

Второй закон Фарадея

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{ЭКВ.}(1)}}{m_{\text{ЭКВ.}(2)}}$$

- *Химический эквивалент элемента, равен отношению части массы элемента, которая присоединяет или замещает в химических соединениях одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода, к 1/12 массы атома C^{12} .*
- где m_1 – масса вещества (1) образовавшегося или подвергнутого превращению вещества; $m_{\text{ЭКВ.}(1)}$ – его эквивалентная масса; m_2 – масса вещества (2) образовавшегося, $m_{\text{ЭКВ.}(2)}$ – его эквивалентная масса;

Объединенный закон Фарадея:

$$m = \frac{m_{\text{ЭКВ.}} \cdot I \cdot t}{F} \cdot \text{ВТ}$$

- где m – масса образовавшегося или подвергнутого превращению вещества;
- $m_{\text{ЭКВ.}}$ - его эквивалентная масса;
- I – сила тока,
- t - время в секундах, $F = 96500$ Кл – число Фарадея, (или t - время в часах, то $F = 26,8$ А·ч);
- ВТ – выход по току.

Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также масса образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

ВЫХОД ВЕЩЕСТВА ПО ТОКУ

$$BT = \frac{m_{\text{прак.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

- На графитовом аноде будет выделяться кислород, так как ион SO_4^{2-} в этих условиях не окисляется. Таким образом, в электролизере со свинцовым анодом на катоде осаждается свинец и выделяется водород, а на аноде растворяется свинец. В электролизере с графитовым электродом на катоде осаждается свинец и выделяется водород; на аноде выделяется кислород.
- По закону Фарадея при пропускании 26,8 А·ч электричества (IF) на электродах испытывает превращение 1 моль эквивалентов вещества.

- По условию задачи пропущено $2F$ электричества, так как выход свинца на катоде составляет 50 %, то на нем выделится 1 моль эквивалентов свинца и количество свинца в электролите уменьшится также на 1 моль эквивалентов. Если анод графитовый, то свинец в раствор не поступает и в процессе электролиза количество свинца в растворе уменьшится на 1 моль эквивалентов. Если анод свинцовый, то при прохождении через него $2 \cdot 26,8$ А-ч электричества ($2F$) при 100 %-ном выходе по току растворяется 2 моля эквивалентов свинца. Так как в раствор переходит 2 моля эквивалентов, а осаждается на катоде 1 моль эквивалентов свинца, то суммарное увеличение количества свинца в растворе равно 1 моль эквивалентов.

Коррозия металлов

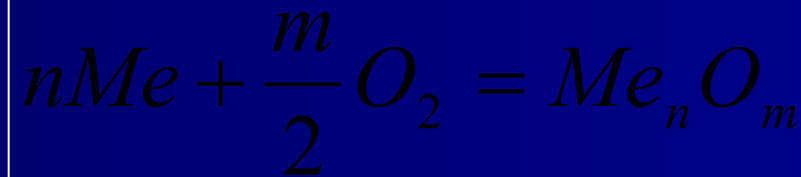
- **Коррозия** — это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты коррозии, состав которых зависит от условий коррозии.

- Коррозия — самопроизвольный процесс и соответственно протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

Химическая коррозия

- **Химическая коррозия**, характерна для сред, не проводящих электрический ток.
При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды.
- По условиям протекания коррозионного процесса различают:
 - а) газовую коррозию — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;
 - б) коррозию в неэлектролитах — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

- Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



Электрохимическая коррозия

- **Электрохимическая коррозия** характерна для сред, имеющих ионную проводимость.

При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

- Электрохимическая коррозия может протекать:
- а) в электролитах — водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;
- б) в атмосфере любого влажного газа;
- в) в почве.

- Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Окислители играют двойную роль в коррозионных процессах.

Механизм электрохимической коррозии

- Коррозия металлов в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через ***анодное*** окисление металлов

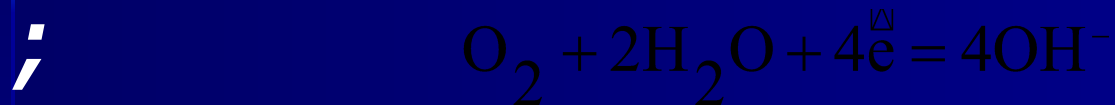


и ***катодное*** восстановление окислителя (Ох)

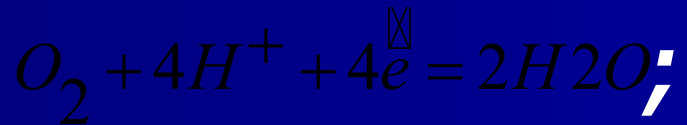


Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление молекул кислорода:

- ***а) в нейтральной или щелочной среде:***



- ***б) в кислой среде:***



- ***и выделение водорода в кислой среде:***



- Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются **деполяризаторами**.
- При **атмосферной** коррозии - коррозия во влажном воздухе при комнатной температуре - **деполяризатором** является **кислород** (коррозия с **кислородной деполяризацией**).
- Коррозия с участием ионов **водорода** называется коррозией с выделением водорода (коррозия с **водородной деполяризацией**).

Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворе. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

■ **Решение.**

Цинк имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал ($E^0 = -0,763$ В), чем кадмий ($E^0 = -0,403$ В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом, возникает микрогальванопара:

(А) Zn / среда / Cd (К)

Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с железом в нейтральном и кислом растворе. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

■ **Решение.**

Цинк имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал ($E^0 = -0,76$ В), чем железо ($E^0 = -0,44$ В), поэтому он является анодом, а железо – катодом, возникает микрогальванопара:

(А) Zn / среда / Fe (К)

- ЭДС системы равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:

- $E = \varphi_{ок} - \varphi_{восстан.} = \varphi_K - \varphi_A ,$

Чем больше разность потенциалов, тем быстрее протекает коррозия, т.к. возрастает энергия Гиббса:

$$G = - E \cdot n \cdot F,$$

- где E - ЭДС (E) элемента в [В];
- n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе,
- F = 96500 Кл/моль=96500 Дж/моль В – число Фарадея.
- Если ЭДС элемента имеет положительное значение (E>0), то коррозия возможна, т.к. G < 0, а процесс протекает самопроизвольно.

- Анодный процесс: $A: Zn^0 + 2e = Zn^{2+}$
- Катодный процесс:
- а) в кислой среде $2H^+ + 2e = H_2$
- б) в нейтральной среде $2H_2O + O_2 + 4e = 4HO^-$
- а) В кислой среде образуется соль цинка и газообразный водород
- б) Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии в нейтральной среде будет $Zn(OH)_2$.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

- Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью.

Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия (металлические, неметаллические);
- в) электрохимическая защита;
- г) изменение свойств коррозионной среды;
- д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов

- эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла.

Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.

В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др. К коррозионностойким сплавам относятся, например, нержавеющие стали, в которых легирующим компонентом служат хром, никель, и другие металлы.

Содержание хрома, кремния, молибдена (4-9%) улучшает жаропрочность стали, такие сплавы применяют в парогенераторах в турбостроении.

Сплав, содержащий 9-12% хрома, применяют для изготовления турбин, деталей реактивных двигателей и т.п.

Защитные покрытия

- *Защитные покрытия.* Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями.
- Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют *защитно-декоративным*.
- Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

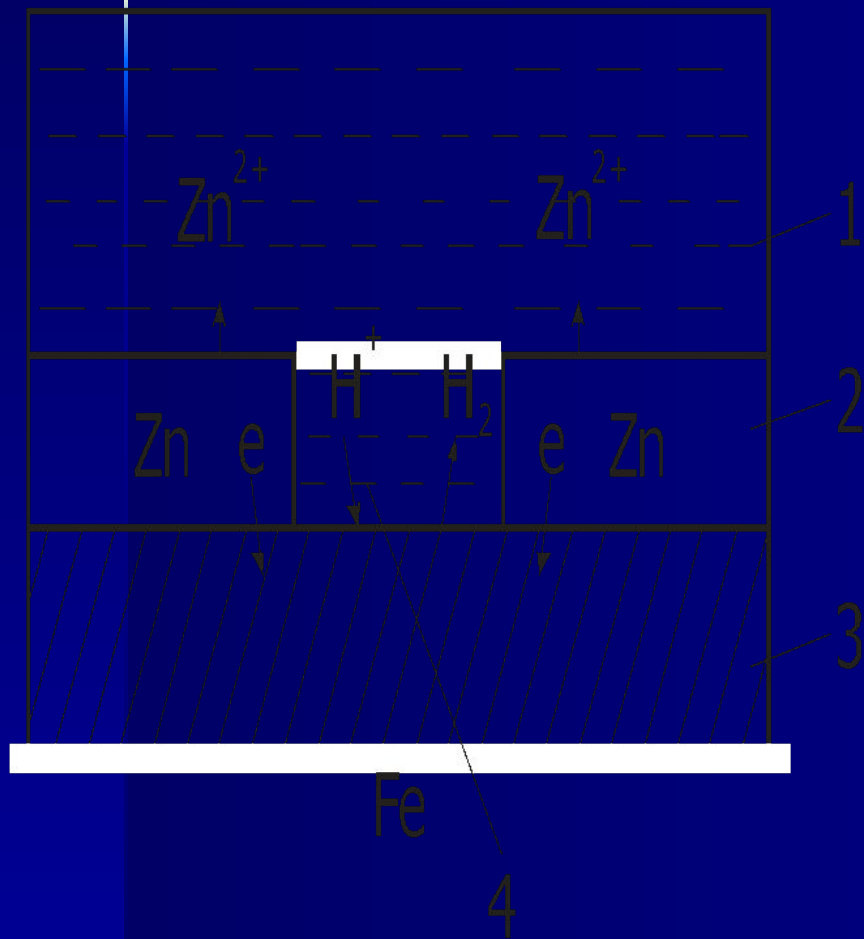
а) Металлические покрытия.

- Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.
- По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные.

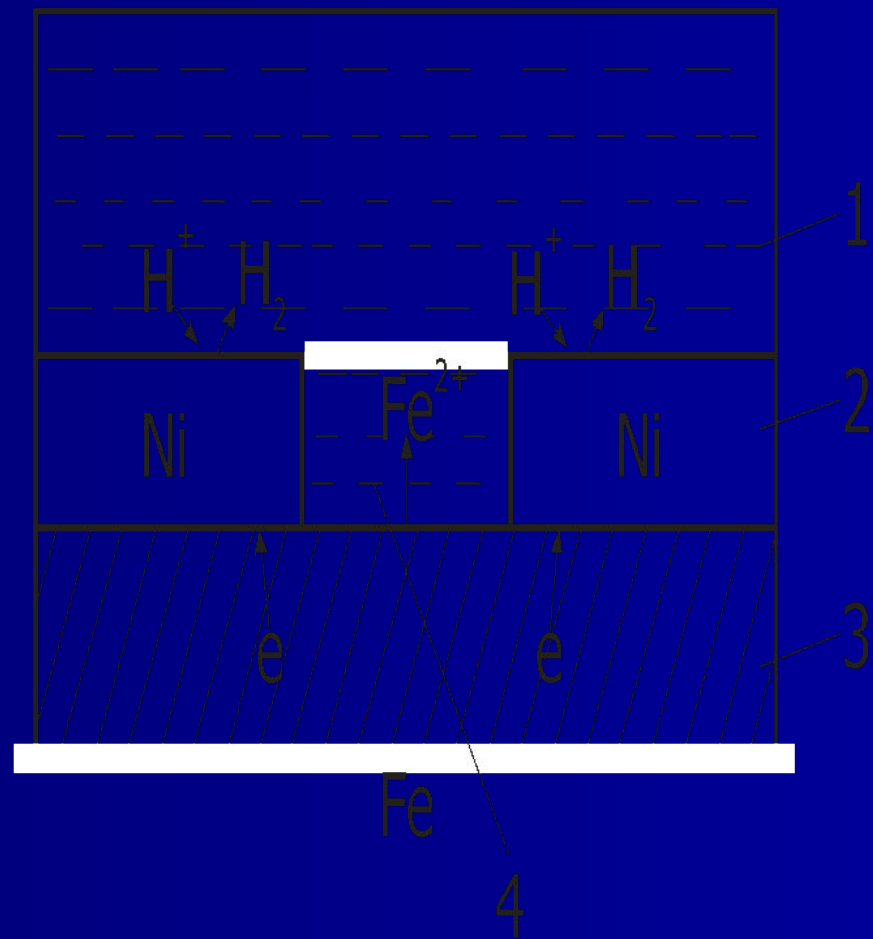
- К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла.
- В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Cu, Ni, Ag.
- При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Металлические покрытия:

анодное (оцинкованное
железо)



катодное (никелированное
железо)



- Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы:
- 1. электрохимический (гальванические покрытия);
- 2. погружение в расплавленный металл, металлизация;
- Из расплава получают покрытие **цинка** (горячее **цинкование**) и **олова** (горячее **лужение**).
- 3. термодиффузионный;
- 4. химический.
- Химический способ получения металлических покрытий заключается в восстановлении соединений металла с помощью водорода, гидразина и других восстановителей.

- **5. К органическим покрытиям относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.**
- **Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью.**
- **6. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др.**

- **7. Образование на поверхности металлических изделий *защитных оксидных пленок* в технике называют оксидированием. Так, например, процессы нанесения на сталь оксидных пленок иногда называют *воронением*, а электрохимическое оксидирование алюминия — *анодированием*.**
- **8. Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $ZnHPO_4 + H_3PO_4$). При реакции образуется пористый кристаллический фосфат металла, хорошо сцепленный с поверхностью стали. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин.**

Электрохимическая защита (протекторная защита)

- осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала. Такие металлы называются **протекторами**.
- Вспомогательный электрод (анод) растворяется, на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород. Для их изготовления большей частью используют магний и его сплавы, цинк, алюминий.
- Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью, например, корпуса морских судов.

Катодная защита

- Сущность *катодной защиты* заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод.
- Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.

Изменение свойств коррозионной среды.

- **Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении.**
- **Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.).**
- **Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+ , т. е. повышении pH (подщелачивании).**

- Для защиты от коррозии широко применяют **ингибиторы**.
- Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла.
- К анодным замедлителям нужно отнести замедлители окисляющего действия, например нитрит натрия NaNO_2 , бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу и кислород, например, диэтиламин, уротропин, формальдегид, тиокрезол.

Защита от коррозии блуждающими токами.

- Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называются блуждающими.
- Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например, железнодорожные пути электропоездов, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т. д.
- Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется электрокоррозией.

Борьба с коррозией блуждающими токами заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводниками, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой.