

Глава 8. Электрохимические процессы и коррозия материалов

8.1. Общая характеристика электрохимических процессов.

Электродный потенциал.

В главе 4 рассмотрены (ОВР), которые могут протекать как самопроизвольно, так и под воздействием внешних факторов. Одним из них является *электрический ток* – направленное движение электрических зарядов. Электрический ток может возникать в результате реализации химических реакций. Эти явления изучает *электрохимия* (учение об *электрохимических процессах*) – раздел химии, *исследующий химические процессы, протекающие под воздействием электрического тока, а также особенности электрических процессов, сопровождающих химические реакции.*

Важнейшими проблемами электрохимии является учение об электродных потенциалах, электрохимических процессах в гальванических элементах, электролизерах, топливных элементах и коррозии металлов.

Базисным понятием электрохимии являются термины «электродный потенциал», «стандартный электродный потенциал», «электрохимический ряд напряжений».

Понятие «электродный потенциал» основано на явлениях, протекающих на границе раздела в системе «металл – раствор». Если поместить металлическую пластинку в воду, то диполи воды, ориентируясь своими отрицательно заряженными полюсами вокруг катионов металла, содержащихся в узлах металлической кристаллической решетки и притягивая их к себе, вызовут переход гидратированных катионов в раствор. За счет этого поверхность металла зарядится отрицательно, а раствор – положительно (почему?). Катионы металла за счет электростатического притяжения будут располагаться около отрицательно заряженной поверхности металла т.е. возникает двойной электрический слой. Следовательно, на границе раздела «металл – раствор» возникает *разность потенциалов*, которую назвали *электродным потенциалом*.

[*Потенциал* – работа, совершаемая электростатическими силами по перемещению единичного положительного заряда из данной точки поля в бесконечность]

Процесс перехода катионов металла в раствор на границе раздела «металл – раствор» обратим, и осуществляется по схеме: $Me^0 \rightleftharpoons Me^{n+} + n e$

Установлено, что величина электродного потенциала равна разности потенциалов на поверхности металла и потенциала в растворе и является строго характерной для каждого металла, зависящей от концентрации катионов в растворе, от температуры и природы металла, растворителя и др. (см. рис. 8.1)

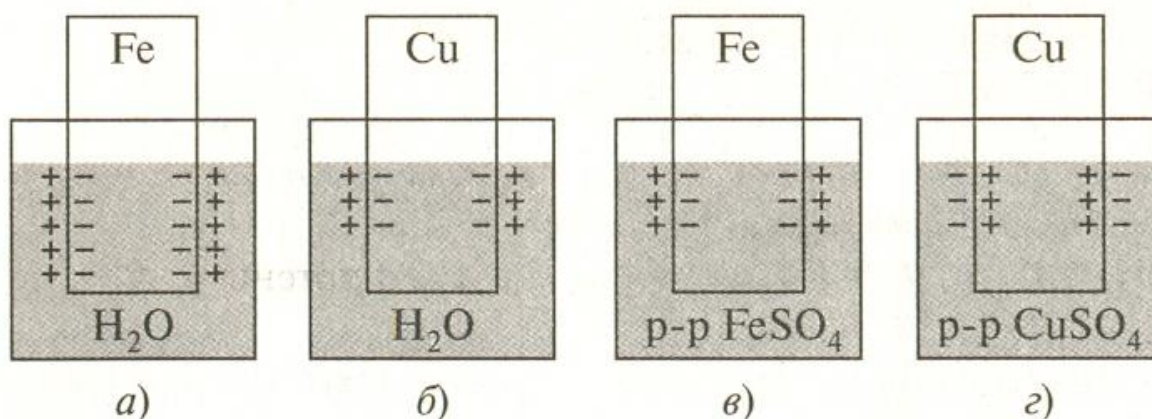


Рис. 8.1. Схема, иллюстрирующая влияние природы металла и концентрации ионов данного металла на электродный потенциал, возникающий на металлической поверхности в воде (а) и (б) или в водных растворах солей данного металла (в) и (г); водные растворы содержат ионы с $C_m = 1$ моль/л

Из рис. 8.1 видно, что поверхность железа характеризуется большим отрицательным зарядом, чем поверхность меди, возникшем при их опускании в воду (ведь железо как восстановитель активнее меди). Если эти металлы поместить в водные растворы собственных солей (в данном случае это сульфаты одинаковой молярности), то на поверхности железа величина отрицательного заряда *уменьшится*, а на поверхности меди даже возникнет *положительный* заряд из-за адсорбции ионов Cu^{2+} из раствора.

Зависимость величины электродного потенциала возникающего на поверхности металла, находящегося в растворе собственной соли от температуры, концентрации ионов металла и его природы выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E_0 + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \lg a(\text{Me}^{n+}) \quad (8.1),$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; n – заряд иона металла; F – число Фарадея (96500 Кл); $\lg a(\text{Me}^{n+})$ – десятичный логарифм активной концентрации ионов металла в растворе. Природа металла проявляется в величине E_0 .

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите направления, которые составляют основу электрохимии.
2. Назовите тип реакций, составляющих основу электрохимических процессов, приведите пример таких реакций.
3. Почему возникает электродный потенциал на границе «металл – раствор»?
4. Назовите факторы влияющие на величину электродного потенциала, возникающего на поверхности металла, находящегося в водном растворе своей соли.
5. Можно ли экспериментально определить величину электродного потенциала, возникшего на границе раздела «металл – раствор» (обоснуйте).

8.2. Гальванический элемент. Электрохимический ряд напряжений.

На поверхности металла, находящегося в воде или в водном растворе всегда возникает разность потенциалов, которую экспериментально определить невозможно из-за того, что для его определения необходимо создать электрохимическую систему, включающую в себя, как минимум, два электрода, каждый из которых обладает собственным электродным потенциалом.

Электрохимическая система состоит из двух электродов – *анода* и *катода*, соединенных друг с другом внутренней и внешней цепью.

Роль внутренней цепи выполняет электролит, внешней – металлический проводник, соединяющий электроды. Различают два типа электрохимических систем – электролизеры и гальванические элементы. Рассмотрим особенности гальванических элементов (электролизеры рассмотрены в 8.4).

Гальваническим элементом называется прибор (устройство), в котором энергия химической реакции превращается в электрическую энергию.

Основу гальванического элемента, как любой электрохимической системы, образуют анод и катод. Характеристической особенностью электрода является не знак его заряда, а окислительно-восстановительный процесс, который на нем протекает.

Анодом называют электрод, на котором, реализуется реакция окисления (в гальваническом элементе анод имеет отрицательный, а при электролизе – положительный заряд).

Катодом называют электрод, на котором, реализуется реакция восстановления (в гальваническом элементе катод имеет положительный, а при электролизе – отрицательный заряд).

Гальванический элемент позволяет при помощи вольтметра определить электродвижущую силу (*ЭДС*), которая характеризует возможность осуществления электрохимических реакций и является величиной, определяющей восстановительную активность конкретного металла.

Электродвижущую силу гальванического элемента можно рассчитать по формуле:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} \quad (8.2)$$

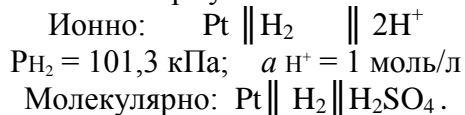
где $E_{\text{к}}$ – потенциал катода, $E_{\text{а}}$ – потенциал анода.

Электрохимический процесс возможен, если *ЭДС больше* нуля. Если необходимо определить, является ли электрод катодом (анодом), составляют гальванический элемент, образованный водородным и металлическим электродом; определяют величину и знак *ЭДС*, в если он положителен, то металл имеет отрицательный потенциал, если отрицательный – то потенциал металла больше нуля.

Для получения сравнимых значений величин измеряемых при помощи гальванического элемента электродных потенциалов были созданы электроды сравнения. Базисным электродом сравнения является **нормальный водородный электрод** (н.в.э.) – система, состоящая из платинированной платиновой пластинки, помещенной в сосуд с серной кислотой, при этом активность катионов водорода равна 1 ($\text{pH} = 0$); через кислоту барбатирует («про-булькивает») очищенный молекулярный водород под давлением, равным одной атмосфере.

[разность потенциала в н.в.э. на границе раздела фаз равна нулю. Платинированная платина – металлическая платиновая пластинка, покрытая слоем сильно измельченной платины – платиновой черни; платину платинируют для того, чтобы создать большую поверхность (в платинированной платине очень хорошо растворяется молекулярный водород, за счет чего возникает подобие твердого водорода)].

Формула н.в.э.:



Существуют и другие электроды сравнения – каломельный, хлорсеребряный и др.

Для характеристики электрохимических потенциалов используют стандартные электродные потенциалы, для чего составляют гальванические элементы и измеряют их ЭДС при $T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$ и $C_M = 1 \text{ моль/л}$ ионов в растворе.

Стандартным электродным потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, образованного н.в.э. и электродом из данного металла, помещенного в раствор собственной соли, в котором активность катионов данного металла составляет 1 моль/л; при $T = 298 \text{ K}$ (схема гальванического элемента см. рис. 8.2) .

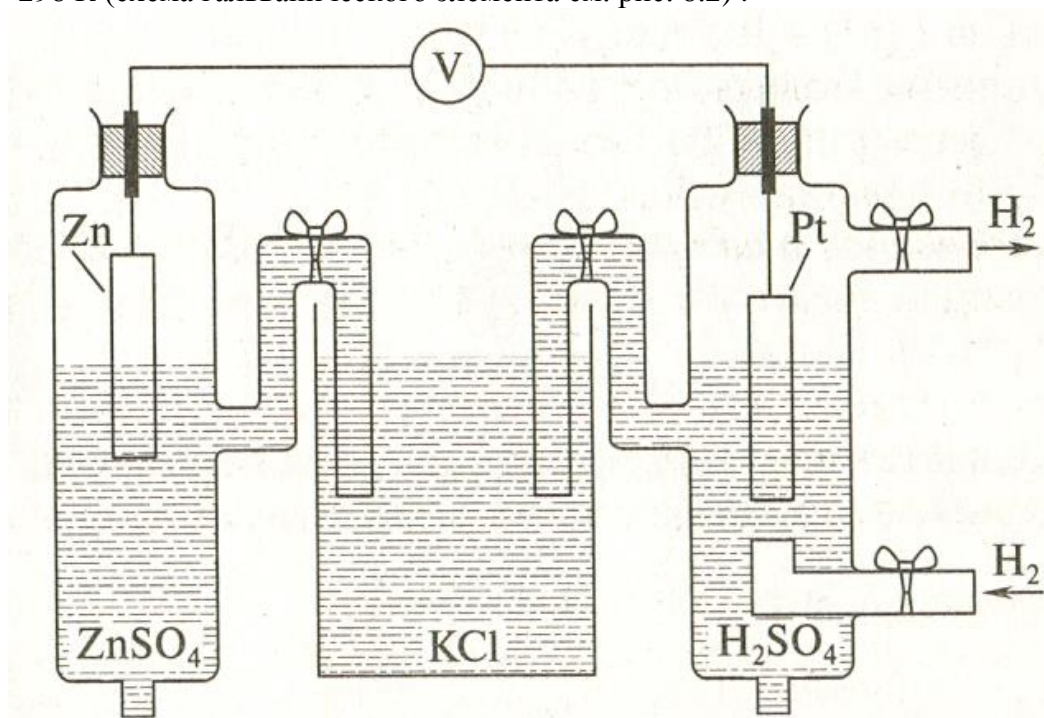


рис. 8.2. Схема строения обратимого гальванического элемента, позволяющего измерить стандартный электродный потенциал

Величины стандартных электродных потенциалов сведены, и ряд и называются электрохимическим рядом напряжений, входит водород.

Электрохимический ряд напряжений – ряд металлов, включающий в себя водород, расположенных в порядке возрастания положительного значения стандартного электродного потенциала.

В ряду напряжений могут быть включены и потенциалы на платиновом электроде, находящихся в растворах солей, способных к окислительно-восстановительным реакциям, а также содержащих неметалл и его соль (молекулярных хлор и хлорид и т.д.).

Чем больше положительное значение стандартного потенциала металла, тем менее активным восстановителем в водной среде является данный металл в свободном состоянии и тем более активным окислителем является его катион. Так, атом меди является менее активным восстановителем ($E_0 = +0,64 \text{ В}$), чем атом цинка ($E_0 = -0,76 \text{ В}$), а катион меди – более активным окислителем, чем катион цинка.

Электрохимический ряд напряжений применим *только* для процессов, протекающих в *водной* среде.

При использовании ряда напряжений для решения различных задач необходимо учитывать правило:

Металл может вытеснить из водного раствора соли только те металлы, которые имеют более положительное значение величины стандартного электродного потенциала, чем таковые для

вытесняющего металла.

Так, цинк может вытеснять медь из растворов её солей, а медь – не может (*почему?*).

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите основные компоненты гальванического элемента.
2. Назовите два отличия анода от катода.
3. Можно ли по знаку заряда электрода определить катодом или анодом он является?
4. Напишите формулу нормального водородного электрода и поясните, для чего его применяют в электрохимии.
5. Приведите два обоснованных примера использования электрохимического ряда напряжений при решении химических задач.

8.3. Общая характеристика химических процессов в гальванических элементах.

Гальванические элементы являются источником постоянного тока, кроме того, они являются одной из причин активной коррозии металлов, поэтому необходимо глубокое понимание сути химических процессов, в них протекающих. По характеру процессов, реализующихся в гальванических элементах, их подразделяют на обратимые и необратимые.

8.3.1. *Характеристика процессов, протекающих в обратимых гальванических элементах.*

Обратимым называется гальванический элемент, образованный металлами, находящимися в растворе собственных солей или в смеси веществ, способных к окислительно-восстановительным процессам. Electroды отделены друг от друга и соединяются электролитическим мостом (трубкой, заполненной раствором хлорида калия; он приготавливается на основе агар-агара). При необходимости цепь в обратимом гальваническом элементе замыкается металлическими проводниками и он начинает продуцировать электрический ток.

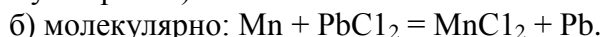
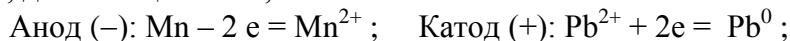
[**Агар-агар** – вещество растительного происхождения, образующее гель; добавляется в раствор для увеличения его вязкости с целью предотвращения выливания жидкости из электролитического моста].

При записи формулы гальванического элемента сначала пишут химический знак металла, образующего анод, потом формулу соли этого металла (через черту), затем через двойную черту – формулу «KCl»; далее, через двойную черту – формулу соли металла, образующего катод, и, наконец, через одинарную черту химический знак металла, образующего катод. Рассмотрим характеристику процессов в гальваническом элементе, состоящем из свинцового и марганцевого электродов:

Формула свинцово-марганцевого гальванического элемента:



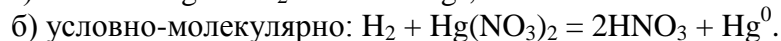
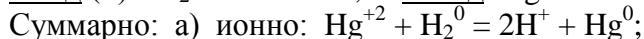
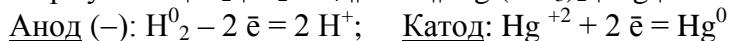
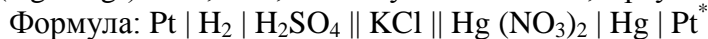
Марганец является анодом потому, что его электродный потенциал составляет «-1,18 В»; для свинца – «-0,13 В»



Расчет ЭДС этого гальванического элемента проводим для стандартных условий, используя формулу 8.2. (концентрации солей равны 1 моль/л; T = 298 K).

$$\text{ЭДС} = -0,13 - (-1,18) = 1,05 \text{ В}.$$

Примером гальванического элемента, образованного неметаллическим электродом и электродом, образованным жидким металлом, является ртутно-водородный гальванический элемент (н.у., стандартные концентрации). В этих условиях $E(\text{H}^+/\text{H}^0) = 0$; $E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0) = +0,79 \text{ В}$, поэтому н.в.э. – анод, а ртутный электрод – катод.



$$\text{ЭДС} = +0,79 - 0 = 0,79 \text{ В}.$$

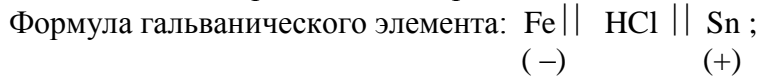
Примечание: Введение металлической платины (Pt*) в ртутный электрод объясняется тем, что ртуть – жидкий металл, а платина – инертна.

8.3.2. *Характеристика процессов в необратимых гальванических элементах.*

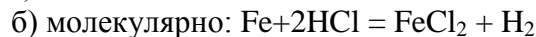
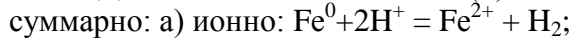
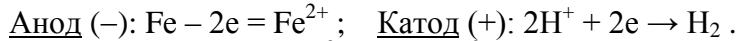
Необратимые гальванические элементы – это системы, состоящие из двух металлов или металла и неметалла (других веществ), находящихся в электропроводном растворе.

В этих гальванических элементах **анодом** является более активный металл, а менее активный металл, или включение являются **катодом**. На аноде окисляется активный металл, а на катоде восстанавливаются частицы, входящие в состав раствора. Они называются *деполяризаторами*. Ими чаще всего являются *катионы водорода (водородная деполяризация)* или *молекулы кислорода (кислородная деполяризация)*.

Рассмотрим необратимый гальванический элемент, возникающий при взаимодействии луженого железа (железо покрыто оловом) с соляной кислотой, как пример процессов, протекающих с водородной деполяризацией.



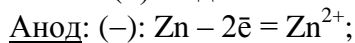
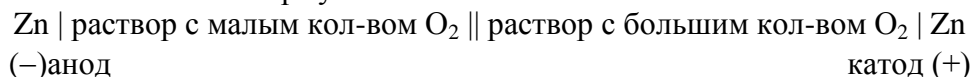
Железо является анодом, а олово – катодом, так как электродный потенциал железа более отрицателен, чем у олова.



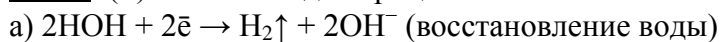
В качестве примера

Необратимым гальваническим элементом, в котором реализуется кислородная деполяризация является система «цинк в водном растворе гидроксида калия». Участки поверхности металла (цинка) неоднородны из-за неравномерной аэрации, поэтому на участках металла, близких к воздушной среде, содержится много кислорода и металл заряжается **положительно** (O_2 оттягивает от цинка электроны), т.е. возникает *катод*. Участки поверхности цинка, где кислорода мало, заряжаются **отрицательно** (относительно участков, богатых кислородом), т.е. возникает *анод*.

Формула гальванического элемента:



Катод: (+) возможны два процесса:



Процесс (а) на катоде в сильнощелочной среде для цинка более вероятен, так $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O})$ значительно больше, чем $C_{\text{M}}(\text{O}_2)$, поэтому процессом (б) можно условно пренебречь (но он и теоретически и практически протекает). Поэтому возможна реакция взаимодействия цинка с водой: $\text{Zn}^0 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$

Учитывая наличие щелочи и зная, что образуется растворимое комплексное соединение, записываем общее уравнение реакции цинка с едким кали (гидроксидом калия) в водном растворе: $\text{Zn} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$

Для необратимых гальванических элементов рассчитать ЭДС практически невозможно, так как процессы неравновесны за счет того, что продукты реакции удаляются из сферы реакции. Знания о процессах в необратимых гальванических элементах позволяют понять природу коррозии металлов и их сплавов в электропроводных средах.

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите виды гальванических элементов по характеру электродов, их образующих.
2. Чем обратимые гальванические элементы отличаются от необратимых гальванических элементов (приведите примеры)?
3. Почему гальванические элементы являются химическим источником тока?
4. Охарактеризуйте медно-цинковый и водородно-железный гальванические элементы.
5. Охарактеризуйте взаимодействие оцинкованного железа с разбавленной серной кислотой и алюминия с раствором щелочи (примеры необратимых гальванических элементов.)

6. Какова роль гальванических элементов в природных экологических процессах и деятельности человека (ответ обоснуйте)?

8.4. Характеристика электрохимических процессов, протекающих под действием электрического тока.

8.4.1. *Общие сведения об электролизе.*

Электрический ток – направленное движение электрических зарядов. Он способен воздействовать на разные природные процессы, в т.ч. и химические. Под воздействием электрического тока реализуется **электролиз** – различные окислительно-восстановительные процессы, протекающий под воздействием электрического тока. Количественная сторона электролиза была исследована М. Фарадеем. Он открыл законы электролиза.

Первый закон электролиза: «Масса вещества, выделившаяся на электроде, прямопропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит»:

$$m = k \cdot Q; \quad (8.3) \quad \text{или} \quad m = k \cdot I \cdot \tau \quad (8.4),$$

где Q – количество электричества, равное произведению I – тока (А) на τ – время (сек); k – константа, зависящая от природы веществ, выделяющихся на электродах.

Второй закон электролиза: «Массы веществ, выделившихся на электроде при пропускании одинакового количества электричества прямопропорциональны электрохимическому эквиваленту вещества»

Электрохимический эквивалент вещества пропорционален химическому эквиваленту и для выделения одного моль химического эквивалента вещества необходимо 96500 Кл электричества при отсутствии потерь на побочные процессы. $96500 \text{ Кл} = F$, где F – число Фарадея (*одна из констант Природы*).

$$k = \mathcal{E}/96500 \quad (8.5)$$

где k – электрохимический эквивалент; \mathcal{E} – молярная масса эквивалента;

На основании первого и второго законов Фарадея был выведен **объединенный закон электролиза:** «Масса вещества, выделяющегося на электроде, прямопропорциональна электрохимическому эквиваленту и количеству электричества, протекшему через электролит »:

$$m = (I \cdot \tau \cdot \mathcal{E}) / 96500 \quad (8.6)$$

Так как $I \cdot \tau = Q$, то $m = Q \cdot \mathcal{E} / 96500 \quad (8.7)$

В реальных условиях проведения электролиза на электродах веществ на электродах выделяется меньше, чем можно ожидать, основываясь на законах Фарадея. Поэтому расчеты масс веществ, выделяющихся на электродах ведут учитывая выход по току:

$$\eta_{\text{ток}} = Q_{\text{теор}} / 100 \cdot Q_{\text{практ}} \quad (8.8),$$

где $\eta_{\text{ток}}$ – практический выход по току; $Q_{\text{теор}}$ – количество электричества (Кл), необходимое для выделения данной массы вещества, рассчитанное по законам Фарадея; $Q_{\text{практ}}$ – количество электричества, реально израсходованное на процесс электролиза ($Q_{\text{теор}}$ – всегда меньше, чем $Q_{\text{практ}}$).

Необходимость бо'льших затрат электричества на выделение определенной массы вещества по сравнению с расчетным, объясняется разными причинами (нагревание раствора, перенапряжение и др.).

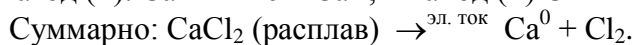
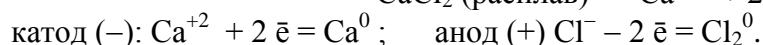
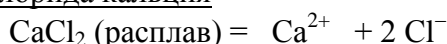
Электролиз проводят в **электролизерах** – приборах или агрегатах (последнее – в промышленных условиях). Электролизер состоит из анода, катода, внутренней и внешней цепи. *Анод* в электролизере заряжен *положительно*, *катод* – *отрицательно*. По участию **анода** в процессах электролиза различают **инертные** и **активные** аноды. **Активным** называется анод, материал которого окисляется в процессе электролиза. **Инертные** аноды в являются только *проводниками* электрического тока. Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

8.4.2. *Химические процессы при электролизе расплавов.*

Расплавы ряда соединений (солей, оксидов) проводят электрический ток, поэтому их можно подвергать электролизу. При электролизе расплавов солей электрохимические процессы протекают относительно просто, но для их осуществления большая затрата

энергии. И, тем не менее, электролиз расплавов реализуют в промышленности, так как некоторые вещества можно получить только электролизом расплавов (фтор, алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы и т.д.). Рассмотрим примеры.

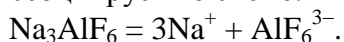
1*. Электролиз расплава хлорида кальция



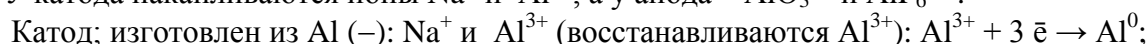
Так получают щелочные и щелочноземельные металлы.

2*. Электролиз расплава оксида алюминия Химизм процесса:

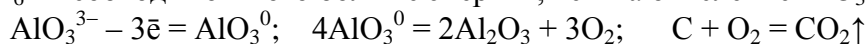
Оксид алюминия считают солью ортоалюминиевой кислоты, его формула – Al_2O_3 , диссоциирует по схеме: $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$; диссоциация криолита в расплаве:



У катода накапливаются ионы Na^+ и Al^{3+} , а у анода – AlO_3^{3-} и AlF_6^{3-} .



Анод; изготовлен из углерода (+): AlO_3^{3-} и AlF_6^{3-} (окисляются AlO_3^{3-} , так как на окисление AlF_6^{3-} необходимо много больше энергии, чем на окисление AlO_3^{3-});



Суммарно: $2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{расплав} + \text{криолит}) + 3\text{C} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4\text{Al} + 3\text{CO}_2 \uparrow$ (так получают алюминий; температуру плавления Al_2O_3 уменьшают смешивая его с криолитом – Na_3AlF_6).

8.4.3. Электролиз водных растворов на инертных электродах.

Особенность электролиза водных растворов электролитов связана с тем, что на электродах всегда присутствует смесь частиц, способных восстанавливаться или окисляться, поэтому нужно знать, какая из частиц будет участвовать в электродном процессе, а какая – нет. Это довольно сложная проблема, но в практике проведения электролиза были выработаны довольно простые правила, позволяющие определить, какой из ионов легче восстанавливается или окисляется в конкретных условиях. Эти правила не абсолютны, они определяют бо'льшую вероятность какого-либо процесса, но не исключают возможности протекания и других процессов. Разработаны правила преимущественного восстановления катионов (молекул воды) на катоде и окисления анионов (молекул воды) на аноде.

Правила, лимитирующие последовательность восстановления катионов на катоде.

1. *Из смеси катионов на катоде легче восстанавливается тот, который имеет больший положительный стандартный электродный потенциал.*

Это правило общее, но оно может нарушаться из-за наличия явлений перенапряжения, которое нужно учитывать в каждом конкретном случае. Так, из смеси катионов цинка, железа и меди первоначально восстанавливается катион **меди**, затем катион **железа** и в последнюю очередь – катион **цинка** (*проверьте это утверждение по ряду напряжений*).

Из водных растворов солей металла, начиная с **марганца** и металлов, стоящих в ряду напряжений **правее** его (электродный потенциал металла или $-1,18$ В или положительнее его) на катоде восстанавливаются катионы **металла**.

Хотя, стандартный электродный потенциал железа *меньше нуля* ($-0,44$ В), на катоде из водного раствора будут восстанавливаться катионы Fe^{2+} , а не $[\text{H}_3\text{O}]^+$, так как перенапряжение выделения катионов гидроксония очень велико за счет их малой концентрации в растворе. Несмотря на то, что потенциал цинкового электрода меньше нуля, восстанавливаться будут катионы **цинка** из-за высокого перенапряжения выделения катионов **водорода** за счет малой их концентрации или по другим причинам.

2. *Если имеется смесь катионов металла с потенциалом, более отрицательным, чем « $-1,18$ » В и катионов гидроксония, то из водного раствора восстанавливаются или молекулы воды или катионы гидроксония.*

Из водных растворов солей нельзя получать в свободном состоянии металлы, у которых стандартный электродный потенциал отрицательнее, чем «-1,18» В н.в.э. (их получают только электролизом расплавов)

Правила, лимитирующие последовательность окисления анионов на аноде.

1. Анионы окисляются на аноде в порядке нижеприведенного ряда:

Γ^- ; S^{2-} ; Br^- ; Cl^- ; OH^- ; F^- ; NO_2^- ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; SO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; и т.д. → **окисление аниона затрудняется.**

2. Из смеси бескислородного аниона (кроме фторид-аниона) и аниона гидроксида (OH^-) на аноде окисляется бескислородный анион.

Из смеси анионов Cl^- и OH^- окисляется анион хлора.

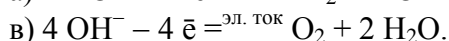
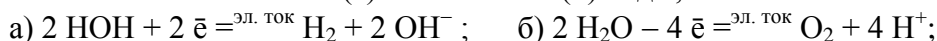
3. Из смеси ионов гидроксида и кислородсодержащего аниона или фторид-аниона, на аноде окисляется или ионы OH^- или молекулы воды.

Так, из смеси OH^- и CO_3^{2-} окисляется анионы **гидроксида** или **молекулы воды**.

Примечания.

1. Если электролизу подвергается соль сильного основания и сильной кислоты, то концентрация H^+ и OH^- очень мала, тогда на аноде вместо ионов OH^- окисляются молекулы воды, а на катоде восстанавливаются молекулы воды вместо катионов гидроксония (водорода).

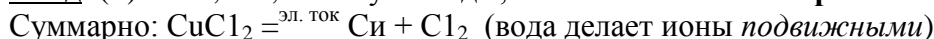
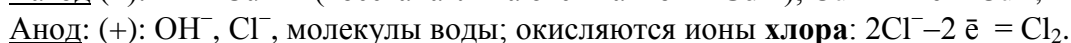
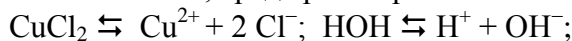
2. При написании уравнений электролиза необходимо использовать суммарные уравнения восстановления (а) и окисления (б) воды, а также окисления ионов OH^- (в).



Рассмотрим несколько примеров химизма электролиза водных растворов солей.

1*. Электролиз водного раствора хлорида меди(II) на угольных электродах.

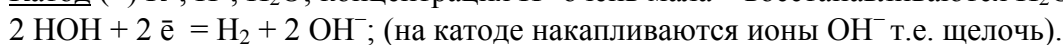
Хлорид меди(II) подвергается гидролизу, так как является солью слабого основания и сильной кислоты; среда раствора – кислая. Угольный электрод – инертный.



2*. Электролиз водного раствора хлорида калия на угольных электродах.

Угольные электроды инертны; хлорид калия – соль сильной кислоты и слабого основания, поэтому среда нейтральна. $KCl = K^+ + Cl^-$; $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

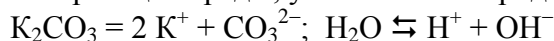
Катод (-) K^+ , H^+ , H_2O ; концентрация H^+ очень мала – восстанавливаются H_2O :



Суммарно: $2 KCl + 2 H_2O \overset{\text{эл. ток}}{=} 2 KOH + Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow$ (возможны вторичные процессы: Cl_2 взаимодействует с KOH , образуя хлорид калия и гипохлорит калия и др.).

3*. Электролиз водного раствора карбоната калия на угольных электродах.

Карбонат калия – соль слабой кислоты и сильного основания, подвергается гидролизу, при этом возникает щелочная реакция среды; угольные электроды – инертны.

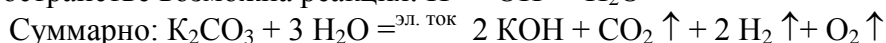


Катод (-) K^+ , H_2O , H^+ (восстанавливается преимущественно H_2O , т.к. H^+ очень мало).

$2 H_2O + 2 \bar{e} = H_2 + 2 OH^-$; (на катоде накапливаются ионы OH^- , т.е. щелочь KOH).

Анод (+) CO_3^{2-} , OH^- , H_2O (окисляются или ионы OH^- или H_2O);

а) $4 OH^- - 4 \bar{e} = 2 H_2O + O_2$; б) $2 H_2O - 4 \bar{e} = 4 H^+ + O_2$ (на аноде образуются ионы H^+), поэтому возможен процесс: $2 H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 \uparrow$; в межэлектродном пространстве возможна реакция: $H^+ + OH^- = H_2O$



Примечание: Электролизу подобно карбонату калия будут подвергаться все растворимые карбонаты и сульфиты, т.е. сернистая и угольная кислота при очень небольших концентрациях разлагаются на воду и газообразный ангидрид.

4*. Электролиз водного раствора хлората железа(III) на угольных электродах.

$\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3 = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{ClO}_3^-$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; хлорат железа(III) – соль слабого основания и сильной кислоты, подвергается гидролизу, за счет чего возникает кислая среда.

Катод (-): H^+ ; Fe^{3+} ; H_2O (восстанавливаются ионы Fe^{3+}): $\text{Fe}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Fe}^0$;

Анод (+) ClO_3^- ; OH^- ; H_2O : (окисляются молекулы H_2O , так как ионов OH^- в растворе очень мало): $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$ (на аноде образуются катионы H^+).

Суммарно: $4 \text{Fe}(\text{ClO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4 \text{Fe} + 12 \text{HClO}_3 + 3 \text{O}_2 \uparrow$

5*. Электролиз водного раствора фторида калия на угольных электродах.

$\text{KF} = \text{K}^+ + \text{F}^-$; $\text{HON} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; это соль слабой кислоты (HF) и сильного основания (KOH); подвергается гидролизу в результате чего возникает щелочная среда.

Катод (-); K^+ , H_2O (ионов H^+ в этом растворе практически нет); восстанавливаются молекулы воды: $2 \text{HON} + 2 \bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{OH}^-$;

Анод (+); F^- ; H_2O ; OH^- ; возможно восстановление и молекул воды и ионов OH^- :

а) $4 \text{OH}^- - 4 \bar{e} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$; б) $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$.

Суммарно (без перемешивания): $\text{KF} + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{KOH} + \text{HF} + 2 \text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

Суммарно (при перемешивании: KOH и HF реагируют друг с другом, образуя KF и воду): $\text{KF} + 2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{KF} + 2 \text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$. Сокращая формулу соли (KF), получим:

$2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2 \text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$; т.е. в данном случае KF создает электропроводность среды.

Примечание. Аналогично фторидам и кислородсодержащим солям щелочных металлов протекает электролиз сильных кислот и щелочей: электролизу подвергается вода, а названные соединения создают электропроводность среды.

Электролиз солей 1...5 протекает на инертных электродах. В практическом отношении интересны случаи электролиза на **активных** электродах.

6*. Электролиз водного раствора хлорида железа(II) на железных электродах.

$\text{FeCl}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$;

Катод (-) [Fe]; H^+ ; H_2O ; Fe^{2+} (восстанавливаются ионы Fe^{2+} , так как перенапряжение восстановления H^+ на железном электроде больше, чем для Fe^{2+}): $\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Fe}^0$.

Анод (+) [Fe]; OH^- ; Cl^- ; Fe^0 ; H_2O ; из этих видов частиц, окисляются атомы железа:

$\text{Fe}^0 - 2 \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$. Окисление железа и переход его ионов в раствор приводит уменьшению массы анода (анод – разрушается) и увеличению массы катода.

Суммарно: **масса анода переходит на катод.**

Электролиз солей на активных анодах составляет основу *гальванотехники* – прикладной электрохимии, включающей процессы электролитического осаждения металлов на металлические или неметаллические изделия. Она включает гальванопластику и гальваностегию.

Гальванопластика – получение точных металлических копий электролитическим осаждением металла на металлическом или неметаллическом оригинале. Применяют при создании произведений искусства.

Гальваностегия – Нанесение покрытия на металлическое или неметаллическое изделие электролитическим осаждением металла. Используют как способ создания предметов искусства, а также для защиты различных изделий от коррозии в компьютерной технике.

Электролиз солей на активных анодах является эффективным *методом очистки* металлов от примесей, что позволяет получить металлы высокой чистоты, например, получение рафинированной меди.

Электролиз широко используется человеком. На нем основаны различные электрохимические производства. Электролитически получают многие металлы и неметаллы в свободном состоянии, его применяют для образования защитных пленок на металлических изделиях (цинкование сталей), для придания изделиям высоких эстетических и художественных качеств. Электрохимические производства, при нерациональной их организации могут нанести большой вред окружающей среде за счет выброса в неё сточных вод. Эти воды содержат большое количество солей тяжелых и других металлов, негативно воздействующих на природные экологические процессы. Кроме их загрязняющего воздействия, неutilizированные сточные воды приносят значительный экономический ущерб, так как в них содержатся ценные для производственной деятельности вещества.

Задания для самостоятельной работы.

1. Почему электролиз относят к окислительно-восстановительным процессам? Каково принципиальное различие электролитических процессов от процессов, протекающих в гальванических элементах.
2. Назовите катион, который будет первым восстанавливаться на катоде: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} (ответ обоснуйте).
3. Чем активные аноды отличаются от инертных (приведите примеры)?
4. Обоснуйте экономическую целесообразность применения электролиза расплавов.
5. Напишите уравнения, характеризующие электролиз водных растворов хлорида натрия, нитрита калия, хлорида цинка на угольных электродах, а также хлорида платины на платиновых электродах.

8.5. Коррозионные процессы в природе. Коррозия металлов и изделий из них.

8.5.1. *Основные понятия учения о коррозионных процессах.*

«Коррозия» означает разрушение, «разъедание», процесс, идущий с образованием новых веществ, отличающихся от исходных. Коррозионные процессы широко распространены в природе. К ним относят разрушения горных пород, памятников скульптуры и архитектуры изготовленных как из металлических, так и неметаллических материалов (естественных и искусственных). Так, изделия из мрамора разрушаются по воздействию углекислого газа и воды за счет реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (углекислотная коррозия) [карбонат кальция – твердое, нерастворимое в воде вещество, в монолите тверд и прочен; гидрокарбонат кальция растворим и может легко вымываться, что приводит к появлению пустот (каверн), приводящих к резкому ухудшению физико-механических свойств конструкции]. Этому виду коррозии подвергаются как природные, так и искусственные (бетон) материалы. Неорганические материалы подвергаются и другим видам коррозии (физико-химической – сульфатной и т.д.).

Данный раздел преимущественно посвящен проблемам коррозии металлов и изделий из них.

Самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металлов с агрессивными факторами окружающей среды, при котором значительно изменяются физико-химические и механические свойства металлов, сплавов на их основе и изделий из них, называется **коррозией металлов**.

При коррозии металлических изделий теряется до 10% ежегодно добываемых металлов. Кроме того, из-за коррозионного разрушения выходят из строя машины, агрегаты, строительные и металлические конструкции, различные установки и аппараты, загрязняется окружающая среда продуктами коррозии. Поэтому возникает необходимость разработки способов защиты металлических изделий от коррозии, для чего нужно знать основные закономерности коррозионных процессов.

Причиной коррозии является их термодинамическая неустойчивость в свободном состоянии, за счет чего металлы вступают в химическое взаимодействие с кислородом воздуха, водой и другими веществами, содержащимися в окружающей среде, превращаясь при этом в оксиды, гидроксиды, соли и т.д. Условия среды крайне многообразны, поэтому процессы разрушения металлов имеют сложную классификацию. Таких классификаций несколько. **Первая** классификация основана на виде внешней среды, в которой корродирует металл. На этой основе различают *газовую, почвенную, морскую, речную, атмосферную*, и другие виды коррозии.

Вторая классификация основана на реакции среды. В этом случае различают *кислотную, щелочную* и коррозию в *нейтральных средах*.

Третья классификация основана на особенностях коррозионного поражения изделия. Процессы коррозии классифицируют по **характеру** коррозионных поражений. По этому признаку коррозию подразделяют на следующие виды:

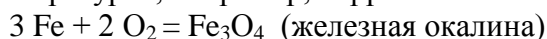
1. **Сплошная** коррозия (захватывает всю поверхность изделия); может быть как *равномерной*, так и *неравномерной*.

1. **Местная** (коррозионные поражения располагаются на отдельных участках поверхности); по соотношению площади и глубины поражений она подразделяется на *пятнистую, язвенную и точечную (питтинговую)*. Точечная коррозия *наиболее опасна*, так как при небольших потерях массы металла происходит значительное ухудшение его физико-механических свойств.

Четвертая классификация основана на механизме, протекания коррозии. По этому признаку различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия – разрушение металлов или сплавов, при котором атомы металлов отдают электроны конкретным атомам, входящим в состав молекул окислителей в одном акте, без посредников.

Необходимым условием химической коррозии является отсутствие электропроводной среды. Разрушение металлов по химическому механизму наблюдается при их коррозии в неполярных растворителях, а также при взаимодействии газов с металлами при высоких температурах, например, коррозия железа в воздухе при высокой температуре:



Было установлено, что химический механизм разрушения металлов может осуществляться и в растворах электролитов. Эти процессы идут параллельно с электрохимическими, то есть коррозия может протекать по *химически-электрохимическому* механизму.

В природных условиях одним из важнейших факторов окружающей среды является вода – сильно полярный растворитель, создающий электропроводную среду, способствующую возникновению условий для протекания электрохимических реакций, лежащих в основе электрохимической коррозии металлов и изделий из них.

Электрохимической называется **коррозия**, при протекании которой процессы окисления (анодные реакции) и процессы восстановления (катодные реакции) пространственно разделены, за счет чего в системе возникает электрический ток.

При электрохимической коррозии на металле возникают короткозамкнутые необратимые микрогальванические элементы. В них протекает электрический ток (поток электронов идет от анодного участка к катодному (в металле), а в растворе к анодным участкам подходят анионы и нейтрализуют образующиеся катионы металла. К катодным участкам подходят частицы *деполяризаторов* – ионы или молекулы – и восстанавливаются на них)

В реальных условиях в качестве окислителей (*деполяризаторов*) могут выступать молекулы воды, кислорода и катионы гидроксония (H_3O^+ , их условно обозначают H^+). По виду деполяризатора электрохимическая коррозия подразделяется на процессы коррозии с водородной, кислородной и кислородно-водородной деполяризацией.

При **водородной** деполяризации реализуются процессы:

1. Образование молекулярного водорода: $2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2$. Протекает по стадиям:

1.1. Образование атомарного водорода за счет восстановления катионов гидроксония: $\text{H}^+ + \bar{e} = \text{H}^0$;

1.2. Рекомбинация (образование молекулярного водорода): $2 \text{H}^0 = \text{H}_2$.

В нейтральной или щелочной среде она осуществляется за счет восстановления молекул воды по суммарному уравнению: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

Кислородная деполяризация идет по схеме: $\text{O}_2 + 4 \bar{e} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{OH}^-$. Она реализуется в растворах, содержащих молекулярный кислород; среда может быть как нейтральной, так и щелочной.

Коррозия металлов в кислых средах протекает по электрохимическому механизму. В качестве примера рассмотрим коррозию чугуна в соляной кислоте. В чугуне имеются частицы цементита (Fe_3C), которые по отношению к другим частям поверхности металла заряжены *положительно* (т.е. играют роль катодных участников). По сравнению с ними, участки поверхности, состоящей из чистого железа, заряжены отрицательно (они – аноды) ми). $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; процесс протекает с водородной деполяризацией.

Катод (примеси) (+): $2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2$;

Анод (-): $(\text{Fe}) \text{Fe}^0 - 2 \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$

Суммарно: а) ионно: $2 \text{H}^+ + \text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$;

б) молекулярно: $2 \text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

Практически важным коррозионным процессом является **атмосферная** коррозия, которая протекает по электрохимическому механизму. Рассмотрим главные особенности этого вида коррозии на примере разрушения стальных изделий в воздухе.

В атмосфере содержатся кислород, вода, диоксид углерода. Кроме этого, в качестве примесей воздух может содержать диоксид серы, сероводород и оксиды азота. За счет колебаний температуры воздуха, на поверхности стальных изделий происходит

конденсация паров воды, образуется пленка жидкости, в которой растворяются различные примеси, содержащиеся в воздухе.

На поверхности металла из-за неравномерной аэрации возникают анодные и катодные участки: на периферии водной пленки кислорода больше, поэтому там появляются катодные участки (кислород оттягивает электроны от поверхностных атомов металла, что приводит к появлению положительного заряда на этой части поверхности). В местах меньшей концентрации кислорода (в центре, под водной пленкой) поверхность заряжается отрицательно (относительно) катодных участков; эта часть поверхности становится анодом.

Схематически процессы, протекающие при атмосферной коррозии (без учета наличия в водной пленке растворенных кислотных оксидов), можно охарактеризовать так:

Fe | водная пленка, мин. O₂ || водная пленка, макс. O₂ | Fe

(-)Анод

Катод (+)

Анод (-): $\text{Fe}^0 - 2 \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$; Катод (+): $\text{O}_2 + 4 \bar{e} + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$

В растворе протекают реакции: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$;

$4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$

При высыхании (это возможно при повышении температуры, например, под действием солнца) возможно протекание реакций:

$2 \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$;

$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$

В общем виде коррозию железа в атмосфере и водных солевых нейтральных и щелочных средах можно описать таким суммарным уравнением:

$4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{FeOOH}$

При атмосферной коррозии возможны процессы и с водородной деполяризацией, так как в водной пленке присутствует угольная кислота (возможно наличие сернистой, сероводородной, азотистой и азотной кислот). Поэтому в продуктах коррозии железа в атмосфере возможно наличие карбоната железа(II), сульфита и других солей.

Атмосферная коррозия широко распространена в природе и приносит большой экономический ущерб. Ей подвергаются не только черные металлы (сплавы железа – разные сорта чугуна и стали), но и цветные металлы (сплавы алюминия, меди, цинка и др.). Это делает необходимым изучение особенностей коррозионных процессов и нахождение способов их защиты.

8.5.2. Количественные критерии оценки коррозии металлов.

Основным количественным критерием оценки коррозионных процессов на металлах является скорость коррозии, которая выражается в различных единицах. Одной из единиц скорости коррозии (ρ) является «кг/м² · час» (вместо кг можно использовать г; вместо м² – см² или дм², а вместо часа – сутки [это зависит от абсолютных величин скорости и задач исследования]). Скорость коррозии можно определять как потерю массы для случаев, когда продукты коррозии легко отделяются от пораженного объекта, либо как прирост массы объекта, если продукты коррозии по каким-то причинам практически невозможно отделить от изучаемого объекта.

$$\rho = \Delta m / (S \cdot \tau) \quad (8.9)$$

Где: ρ – скорость коррозии; Δm – изменение массы; S – поверхность; τ – время в соответствующих единицах. При необходимости в формулу вводятся нужные коэффициенты для пересчета в единую систему единиц.

Скорость коррозии можно выражать в «мм/ м² · год», то есть рассчитывают объем металла, превратившегося в продукты коррозии за год на м² поверхности.

Следует отметить, что характеристика коррозии по изменению массы образцов далеко не всегда является достаточной. Бывают случаи, когда потеря (увеличение) массы объекта невелика, а он потерял все свои полезные физико-механические свойства (например, прочность) за счет питтинговой коррозии. Поэтому наряду с измерениями масс

(гравитационные исследования) необходимо производить и визуальную оценку состояния корродирующего объекта (металла или изделия из него).

Степень влияния различных факторов на скорость коррозии оценивают с помощью разных показателей, важнейшими среди которых являются защитный (ингибиторный) эффект (γ , раз) и защитное действие (z , %), которые рассчитывают по формулам:

$$\gamma = \rho / \rho_0 \quad (8.10) \quad z = [(\rho - \rho_0) \cdot 100] / \rho_0 \quad (8.11)$$

где ρ_0 – скорость коррозии в среде без добавок; ρ – скорость коррозии в среде с добавками (в отсутствие воздействующего фактора).

8.5.3. Защита металлов от коррозии.

Коррозия наносит большой ущерб в практической деятельности человека, что делает необходимым разработку способов защиты металлов и изделий из них от коррозии. Условия, в которых происходят коррозионные процессы, крайне разнообразны, поэтому нет универсального способа защиты металлов от коррозии. Применимость того или иного метода защиты обосновывается его доступностью, экономической эффективностью и другими параметрами. Различают несколько направлений в борьбе с коррозией металлов.

1* . Создание материалов или сплавов, устойчивых к коррозии в данной среде.

Известно, что при эксплуатации стальные трубы в водопроводной сети подвергаются коррозии. В некоторых узлах сталь можно с успехом заменить на детали из полиэтилена, который в данных условиях является достаточно стойким материалом. Другим примером этого направления защиты является замена металлических раковин и ванн фарфоровыми или керамическими. Но этот метод далеко не всегда применим, так как коррозионно-стойкий материал может быть либо дорогим, либо редким.

2* . Изменение состава агрессивной среды.

Суть этого направления борьбы с коррозией состоит в том, что в среду добавляют вещества, изменяющие ее агрессивность либо её изменяют целиком.

Одним из способов изменения состава среды является введение добавок, в качестве которых используют ингибиторы коррозии металлов, эффективных в данной среде.

Ингибиторы – вещества, которые значительно уменьшают скорость коррозии, не ухудшая или улучшая физико-механические свойства металлов или их сплавов.

Ингибиторы иначе называют замедлителями. Замедлители коррозии вводят в агрессивную среду в небольших количествах. В настоящее время изучено большое число химических соединений в качестве ингибиторов коррозии металлических изделий и конструкций. Было показано, что сильно уменьшать скорость разрушения металлов могут как отдельные вещества, так и смеси веществ. Так нитрит натрия, дихромат калия и пикриновая кислота довольно сильно замедляют коррозию стали в водных растворах хлорида натрия. Однако полного торможения коррозионного процесса в присутствии этих соединений не наблюдается. Если в агрессивную среду ввести смесь дихромата калия и ализаринового масла, то защитное действие этой смеси оказывается большим, чем одного дихромата калия.

По характеру воздействия на скорость коррозии ингибиторы подразделяют на группы. Одной из важнейших групп замедлителей коррозии являются **пассиваторы**, которые переводят металл в пассивное состояние. К ним относится нитрит натрия при его воздействии на разрушение стали в бетонах. Существуют и **ингибиторы адсорбционного действия**, например, ализариновое масло. Эти замедлители уменьшают скорость коррозии за счет адсорбции на поверхности металла. Используют и другие классы ингибиторов. Применение ингибиторов экономически выгодно, но не всегда возможно, особенно, когда они из конструкции могут переходить в окружающую среду. Поэтому их можно применять только в замкнутых системах.

3*. Изоляция поверхности металла от окружающей среды.

Это направление находит наибольшее применение. Оно основано на том, что на поверхность металлического изделия наносят вещество, защищающее его от коррозии. Методы изоляции поверхности металлов сложны и многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

3*.1. *Физические методы.*

Поверхность металла защищается смазками, лаками, красками, эмалями, полимерными покрытиями и металлами. Нанесение одного металла на поверхность другого методом распыления называется *металлизацией*. Таким способом можно нанести на поверхность изделия расплав алюминия (*алитирование*) и другие металлы.

3*.2. *Физико-химические методы.*

Поверхность защищаемого металла покрывается другим металлом путем электролиза. Так осуществляют меднение, хромирование, цинкование, лужение (покрытие оловом), никелирование.

Металлические покрытия бывают анодными и катодными.

Анодными называют металлические покрытия в случае, если основным металл покрывают более активным металлом.

К таким покрытиям относят цинковую пленку на железе (стандартный электродный потенциал цинка отрицательнее потенциала железа). При нарушении целостности покрытия конструкция не будет разрушаться до тех пор, пока полностью не разрушится слой цинка (в данном случае покрытие будет анодом, а конструкция – катодом).

Катодными называют покрытия, если основным металл изолируют менее активным металлом, то есть стандартный электродный потенциал основного металла более отрицателен, чем у металла, которым покрывают конструкцию.

Таким покрытием является пленка из олова, нанесенная на сталь (такую сталь называют луженой). В этом случае эффективная защита реализуется только до тех пор, пока покрытие не нарушено. В случае появления дефектов в покрытии начинается усиленная коррозия основного металла (в этом случае основной металл выступает в роли анода, а покрытие – катода).

3*.3. *Химические методы изоляции металлов.*

В этих случаях поверхностная защитная пленка формируется за счет химических процессов, к которым относят фосфатирование, оксидирование и другие способы.

Оксидирование – получение защитных пленок, состоящих из оксидов за счет окисления поверхности металлов различными окислителями (кислородом, хроматами и другими веществами-окислителями). Примером оксидирования является получение вороненой стали.

Фосфатирование – получение защитных фосфатных пленок при взаимодействии металлов с кислыми фосфатами цинка или марганца(II).

Фосфатирование чистой фосфорной кислотой не производят, так как в этом случае происходит сильное растравливание поверхности металла и эффективных защитных пленок не получается.

Однако в большинстве случаев оксидные и фосфатные пленки имеют невысокую защитную эффективность, поэтому фосфатирование и оксидирование применяют для защиты металлов либо в межоперационный период изготовления конструкций, либо в период подготовки поверхности металла перед нанесением других покрытий. Эффективность фосфатирования резко возрастает, если в состав фосфатной пленки ввести ингибиторы коррозии металлов. Так введение в состав фосфатных пленок комплексонов, нитрита натрия, дихромата калия и пикриновой кислоты в десятки раз увеличивает защитные свойства получаемых покрытий.

3*.4. *Смешанные методы формирования защитных пленок.*

Сущность этого метода состоит в том, что сначала защитная пленка формируется химическим методом (оксидированием и фосфатированием), а затем на нее наносят краски, лаки, смазки (в этом случае фосфатирование используется как способ подготовки поверхности). Применение фосфатирования эффективно потому, что нет необходимости удалять ржавчину механическим путем – она преобразуется в соединения, создающие защитную пленку. Кроме того, фосфатированная поверхность способствует более прочному соединению (адгезии) лакокрасочного покрытия с металлом. Если в состав фосфатной пленки ввести ингибитор, то эффективность смешанного покрытия значительно возрастет.

4*. Электрохимическая защита и использование протекторов.

Электрохимическая защита металлических конструкций состоит в их поляризации катодным или анодным током. Различают катодную и анодную защиту.

Катодная защита – поляризация конструкции катодным током: на конструкцию от внешнего источника подают потенциал, более отрицательный, чем стационарный для металла.

В случае применения катодной защиты конструкция играет роль катода и не подвергается коррозионному разрушению. Недостатком этого метода является возможность выделения молекулярного водорода, который может раствориться в металле и привести к сильному уменьшению его прочности (за счет водородного растрескивания).

Анодная защита – поляризация конструкции анодным током.

На защищаемый металл подается потенциал более положительный, чем стационарный потенциал его коррозии. Анодная защита не имеет недостатков, присущих катодной защите, но ее можно применять только для металлов, способных к пассивации в данных условиях. Кроме того, необходимо строго следить за величиной подаваемого потенциала, так как металл может перейти в транспассивное (коррозионно-активное) состояние.

Применение протекторов аналогично катодной защите.

Протектор – более активный металл, чем металл конструкции, присоединенный к ней проводником; материал протектора является анодом, а конструкции – катодом; пока протектор не разрушится, конструкция не будет подвергаться коррозии.

Роль протектора играет кусок цинка (анод), соединенный с корпусом судна (катод).

Применение разнообразных способов антикоррозионной защиты делает более эффективной экономику хозяйственной деятельности человека, позволяет снизить негативное воздействие его деятельности на природные экологические процессы.

Задания для самостоятельной работы.

1. Почему коррозию металлов относят к окислительно-восстановительным процессам и приведите два обоснованных примера иллюстрирующих роль коррозии металлических изделий в природе и деятельности человека.

2. Назовите известные вам виды коррозии металлов, приведите соответствующие примеры.

3. Поясните различие химической и электрохимической коррозии металлов, приведите соответствующие примеры.

4. Докажите необходимость разработки мер по защите металлических изделий от коррозии.

5. Назовите важнейшие, направления защиты металлов от коррозии, приведите соответствующие примеры.

6. Что такое ингибиторы коррозии металлов, какова их экологическая роль.

7. Охарактеризуйте коррозию изделий из неорганических материалов.

8.6. Краткая характеристика некоторых химических источников тока.

Понимание электрохимических проблем делает возможным разработку экологически приемлемых источников энергии.

Устройства, в которых электрическая энергия вырабатывается за счет протекания химических реакций, применяемые для получения и использования электрической энергии, называются **химическими источниками тока**.

Различают несколько типов химических источников тока. Рассмотрим некоторые из них.

Первый тип основан на химических процессах, протекающих в гальванических элементах (см. раздел 8.2). Представляют собой «батарейки», которые используются только один раз. Типичным примером этого типа источников постоянного тока является элемент Якоби, состоящий из медного и цинкового электродов, находящихся в растворах собственных сульфатов и разделенных пористой перегородкой.

Второй тип химических источников тока используется многократно, за счет того, что электрическая энергия получается в процессе «разрядки», однако активные вещества катода и анода можно восстановить при процессе «зарядки», который протекает под воздействием внешнего электрического тока.

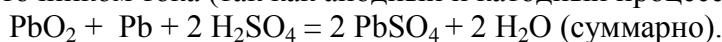
Источники постоянного тока многократного использования, способные при разрядке продуцировать электрическую энергию, а при зарядке аккумулировать её называют **аккумуляторами**.

Различают *кислотные* и *щелочные* аккумуляторы. Наиболее распространенным кислотным аккумулятором является свинцовый, а щелочным – железоникелевый. Существуют и другие виды аккумуляторов.

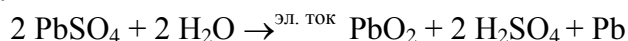
Рассмотрим электрохимические процессы в свинцовом аккумуляторе.

Его «формула»: $(-)\text{Pb} \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{PbO}_2 (+)$; (PbO_2 – катод; Pb – анод).

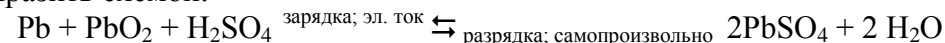
Серная кислота имеет определенную концентрацию и называется **«аккумуляторной»**. При «разрядке» (процессе идет самопроизвольно) протекает реакция, являющаяся источником тока (так как анодный и катодный процессы пространственно разделены):



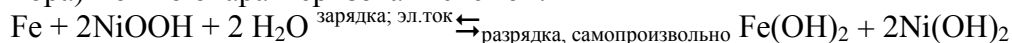
По мере расходования активных веществ на аноде (Pb) и катоде (PbO_2) электродвижущая сила (ЭДС) аккумулятора уменьшается и возникает необходимость в «зарядке», которая протекает под воздействием внешнего источника тока, при этом на аноде ионы Pb^{2+} окисляются до диоксида свинца, а на катоде восстанавливаются до Pb^0 , т.е. протекает реакция:



Схематически процессы, протекающие в свинцовом (кислотном) аккумуляторе можно выразить схемой:



Процессы, протекающие в щелочном аккумуляторе (на примере железо-никелевого аккумулятора) можно охарактеризовать схемой:

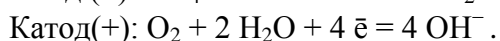


Формула железо-никелевого аккумулятора:

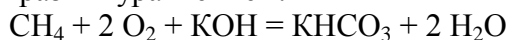


[железо – анод; гидроксид никеля(III) – катод].

В последнее время большое распространение получили электрохимические генераторы электрической энергии, принцип действия которых основан на том, что на аноде окисляется топливо (метан, природный газ, метанол, этанол и т.д.), а на катоде восстанавливается или чистый кислород или кислород воздуха. Такие источники тока называют «топливными элементами». Обобщенно химические процессы в топливном элементе можно охарактеризовать так:



Диоксид углерода поглощается щелочью с образованием ионов CO_3^{2-} или HCO_3^- . В приэлектродные пространства постоянно подают активные вещества анода (топливо, в данном случае метан) и катода (кислород или воздух), а отработанные растворы удаляются. Все это обеспечивает длительную работу топливных элементов. Суммарное уравнение, протекающее в охарактеризованном топливном элементе при использовании гидроксида калия можно выразить уравнением:



Химические источники производят постоянный ток. Они находят широкое применение в хозяйственной деятельности человека: элементы питания для бытовой радиоаппаратуры, аккумуляторы на транспорте и т.д.

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите тип химических реакций, протекающих в химических источниках тока, а также условие, при котором возможно получение электрической энергии в них.
2. Охарактеризуйте химические процессы, протекающие в элементе Якоби, рассчитайте начальную величину ЭДС для стандартных условий, т.е. $P = 101,3 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$.
3. Напишите суммарные уравнения реакций, протекающих при «зарядке» и «разрядке» железоникелевого аккумулятора.
4. Чем отличается аккумулятор от гальванического элемента?
5. Приведите примеры, иллюстрирующие воздействие химических источников тока на природные экологические процессы.