

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,  
НАУКИ И КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
ОРДЕНОВ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
И ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

## **ХИМИЯ**

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

*Методические указания по изучению дисциплины  
для студентов, обучающихся по специальностям  
общего высшего образования 6-05-0811-03 Мелиорация  
и водное хозяйство, 6-05-0812-01 Техническое обеспечение  
производства сельскохозяйственной продукции,  
6-05-0812-03 Технический сервис в агропромышленном комплексе  
и специального высшего образования  
7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений*

Горки  
БГСХА  
2023

УДК 544.653:546(072)

ББК 34.66я73

X46

*Рекомендовано методической комиссией  
мелиоративно-строительного факультета.  
Протокол № 10 от 26 июня 2023 г.*

Авторы:

кандидаты сельскохозяйственных наук, доценты  
*О. В. Поддубная, М. Н. Шагитова, Е. В. Мохова,  
Н. В. Максименко, И. В. Ковалева;*  
кандидат химических наук, доцент *К. В. Седнев*

Рецензент:

кандидат педагогических наук, доцент *О. М. Астахова*

**Химия. Электрохимические процессы** : методические указания по изучению дисциплины / *О. В. Поддубная [и др.]*. – Горки : БГСХА, 2023. – 72 с.

Доступно и кратко даны теоретические основы современных знаний по электрохимическим процессам в растворах и коррозии металлов. С точки зрения электрохимии изложены способы защиты металлов от коррозии и использования специальных веществ для понижения агрессивности среды – ингибиторов коррозии.

Для студентов, обучающихся по специальностям общего высшего образования 6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство, 6-05-0812-01 Техническое обеспечение производства сельскохозяйственной продукции, 6-05-0812-03 Технический сервис в агропромышленном комплексе и специального высшего образования 7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений.

УДК 544.653:546(072)

ББК 34.66я73

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия», 2023

## ВВЕДЕНИЕ

Все химические явления имеют преимущественно электрическую природу, представляют собой электрический ток на микроуровне, движение заряженных частиц. При окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) идет поток электронов от восстановителя к окислителю. При ионном обмене происходит диссоциация с последующим объединением ионов.

В наиболее явном виде электрическая природа химических явлений проявляется, когда в раствор или расплав погружают металлические или графитовые проводники, называемые электродами. А затем проводят электрические измерения между ними: измеряют ток, напряжение или сопротивление между электродами либо оказывают воздействие на систему, подавая на электроды напряжение от внешнего источника.

Разнообразные происходящие при этом явления можно разделить на 3 группы.

1. Явления, происходящие в объеме раствора; это в основном электропроводность, обусловленная электролитической диссоциацией.

2. Явления, происходящие на границе проводников с разным родом проводимости. В металлах, графите и полупроводниках в качестве переносчика тока перемещаются электроны – это проводники первого рода (электронная проводимость).

В растворах, расплавах ионных соединений, полимерных студнях, биологических мембранах и подобных материалах перемещаются ионы – это проводники второго рода. Поэтому при протекании постоянного тока через границу раздела проводников разного рода неизбежны окислительно-восстановительные реакции. Так работает гальванический элемент и аккумулятор при разряде.

3. Явления, происходящие на границе двух растворов или границе раствора с различными твердыми и полимерными материалами с селективной ионной проводимостью (гели, мембраны, в том числе мембраны живых клеток, и т. п.). На этих явлениях основана работа рН-метров со стеклянными селективными к  $H^+$  электродами, иономеров и ряда других приборов потенциометрического анализа.

Построение методической разработки рассчитано на постепенное освоение студентами теоретических вопросов курса химии раздела

«Электрохимические процессы» и приобретение навыков решения задач. Авторы надеются, что такой подход к процессу обучения позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал, и в конечном счете даст возможность легко получить зачет.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основной

1. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх. – Москва: ООО «Издательство «Астрель», 2004. – 383 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия: учеб. / Н. В. Коровин. – Москва: Высш. шк., 2007. – 558 с.
3. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
4. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

### Дополнительный

5. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Выш. шк., 2003. – 96 с.
6. Жарский, И. М. Теоретические основы химии. Сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учеб. / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – Москва: Высш. шк., 1994. – 608 с.
8. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – Москва: Металлургия, 2005. – 388 с.

### Справочники

9. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – Москва: КолосС, 2008. – 480 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 454 с.

## 1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 1.1. Основные понятия

Среди разнообразных процессов и явлений, протекающих в окружающем нас мире, важное место занимают окислительно-восстановительные реакции. Например, такие жизненно важные процессы, как дыхание и фотосинтез включают стадии окисления и восста-

новления. Процессы сжигания обеспечивают основную часть энергопотребления человечества и работу транспорта. Химическая энергетика, металлургия, разнообразные процессы химической промышленности, включая электролиз, – вот неполный перечень тех областей, где окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют ключевую роль.

Без изучения ОВР невозможно понять современную неорганическую химию. Освоение основных положений теории ОВР лежит в основе приобретения навыков решения разнообразных задач с их участием, начиная от уравнивания ОВР, расчета стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и заканчивая комбинированными задачами, в которых необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы таких факторов, как изменение рН водного раствора, комплексообразование, образование нерастворимых соединений.

В настоящее время широко применяются графические способы представления химии окислительно-восстановительных состояний элемента. Это диаграммы Латимера, Фроста и Пурбе ( $E - \text{pH}$ ).

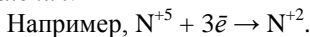
Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. Эти реакции исключительно широко распространены в природе. Образование руд, коррозия, горение, дыхание, обмен веществ и ряд других реакций в живых организмах – все это ОВР. Не меньшее значение они имеют в промышленности и сельском хозяйстве. Получение металлов, ряда ценнейших химических веществ (кислот, щелочей, аммиака, удобрений, ядохимикатов, медикаментов, пластмасс и т. д.) и многие другие технологические процессы основаны на реакциях окисления-восстановления.

В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисление и восстановление, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам (прил. 1). В общем виде реакции такого типа можно представить следующим уравнением:

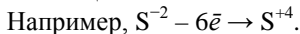


В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель ( $\text{Ox}_1$ ) превращается в сопряженный восстановитель ( $\text{Red}_1$ ), а восстановитель ( $\text{Red}_2$ ) – в сопряженный окислитель ( $\text{Ox}_2$ ).

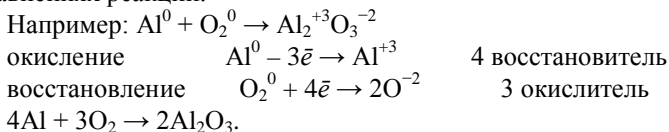
**Окислитель** – это элемент, принимающий электроны и при этом понижающий свою степень окисления; участвует в процессе *восстановления*.



**Восстановитель** – это элемент, отдающий электроны и при этом повышающий свою степень окисления; участвует в процессе *окисления*.



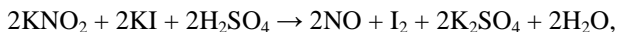
В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляют электронный баланс и расставляют коэффициенты в уравнениях реакций.



## 1.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

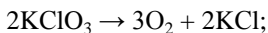
Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

- *межмолекулярные* – окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению



окислителем является нитрит калия ( $N^{3+} + \bar{e} \rightarrow N^{2+}$ ), а восстановителем – иодид калия ( $I^- \rightarrow I + \bar{e}$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы:  $NO_2^- / NO$  и  $I_2 / I^-$ . Приведенное уравнение является примером межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов;

- *внутримолекулярные* – окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления имеет вид



- *диспропорционирования* – идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление-самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть

атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



где  $\text{Cl}_2$  – окислитель и восстановитель.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Типичными восстановителями являются:

- 1) металлы;
- 2) некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью:  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ;
- 3) соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления:  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$ ,  $\text{C}^{-4}\text{H}_4$ ,  $\text{HCl}^{-1}$ .

Типичными окислителями являются:

- 1) наиболее электроотрицательные неметаллы:  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ;
- 2) соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления:  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ .

Окислительно-восстановительной реакции – один из наиболее распространенных и важных типов реакций не только в живой и неживой природе, но и в практической деятельности человека. Главной особенностью ОВР является конкуренция за электроны между окислителем и восстановителем.

При изучении данной темы необходимо хорошо усвоить понятия «окисление», «восстановление», «степень окисления элемента», получить четкое представление об окислительной и восстановленной способностях элементов и их ионов, научиться составлять уравнения реакций окисления-восстановления.

## 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### 2.1. Электропроводность растворов

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Возникает электрический ток, который, в отличие от металлов, где заряд переносится электронами, обеспечивается переносом зарядов как положительно заряженными частицами (катионами), так и отрицательно заряженными анионами. Раствор обладает ионной проводимостью и поэтому относится к проводникам второго рода.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют удельной и эквивалентной электропроводностью. Удельная электропроводность  $\chi$  – это электропроводность  $1 \text{ м}^3$  раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  на расстоянии  $1 \text{ м}$ . Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента ( $1 \text{ кг-экв}$ ) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$ . Удельная электропроводность пропорциональна силе токов, создаваемых при данных условиях движением катионов  $i_K$  и анионов  $i_A$ . Эти токи, в свою очередь, пропорциональны скорости ионов  $U_K$  и  $U_A$ :

$$i_K = \alpha \cdot C \cdot F \cdot U_K$$

и

$$i_A = \alpha \cdot C \cdot F \cdot U_A.$$

Тогда

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (U_K + U_A) = \alpha \cdot C \cdot (l_K + l_A),$$

где  $l_K$  и  $l_A$  – подвижности катиона и аниона.

Подвижность иона  $l = F \cdot U$  пропорциональна скорости его движения и зависит от природы иона, а также от температуры и концентрации раствора. В бесконечно разбавленном растворе ионы не взаимодействуют, и подвижность становится величиной постоянной, зависящей только от природы иона и температуры.

В стандартных условиях подвижность ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ , где  $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$  – Сименс) – табличная величина. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в прил. 2. Видно, что основная часть ионов имеет близкие значения  $l$ , только ионы водорода (точнее, ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью. Связано это с тем, что все остальные ионы перемещаются путем обычной миграции, тогда как эти два иона – с помощью эстафетного механизма:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ . Такой механизм миграции оказывается гораздо более эффективным, так как ионы перемещаются не сами по себе вместе с гидратной оболочкой, а передают по эстафете лишь свой заряд. Эстафетный механизм движения связан с разрывом связей. Ковалентная связь в молекуле воды много прочнее связи в ионе гидроксония, поэтому подвижность гидроксила существенно ниже. Удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов.

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавленных растворах  $l_K$  и  $l_A$  от концентрации не зависят,  $\alpha$  постоянна и рост электропроводности обусловлен только ростом концентрации ионов. Для сильного электролита  $\alpha \approx 1$  при всех концентрациях раствора. Для него при более высоких  $C$  ионов становится в растворе много, их концентрация возрастает и они начинают взаимодействовать, образовывать, как говорят, ионную атмосферу. Электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что уменьшается их подвижность. Причем уменьшение подвижности с ростом концентрации происходит достаточно круто, что приводит к резкому падению электропроводности раствора сильного электролита при больших концентрациях.

Для слабого электролита повышение концентрации приводит к ослаблению зависимости  $\chi$  от  $C$ . При максимальных концентрациях эта зависимость исчезает, значение  $\chi$  практически достигает предела. Ионов в концентрированных слабых электролитах мало, электростатическое взаимодействие несущественно, подвижность постоянна. Но здесь с увеличением  $C$  уменьшается степень диссоциации  $\alpha = (K_d / C)^{1/2}$ , что и приводит к такой зависимости  $\chi$  от  $C$ .

Удельная электрическая проводимость максимальна у растворов сильных кислот и несколько меньше у растворов сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой

подвижностью ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Наименьшие значения во всем интервале концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в связи с низкой концентрацией ионов в их растворах.

Удельная электрическая проводимость растет с концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает снижаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости  $\chi = f(C)$  связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межионного взаимодействия, а у слабых электролитов – со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением количества ионов.

При снижении концентрации электролита до очень малых значений (при  $C \rightarrow 0$ ) удельная электрическая проводимость растворов электролитов стремится к удельной электрической проводимости чистой воды ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  См/м).

Увеличение температуры повышает удельную электрическую проводимость, так как возрастают подвижность ионов и степень электролитической диссоциации слабого электролита.

Вместо применения единой формулы ( $\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-)$ ) удобнее вычислять по частям. Сразу рассчитывают эквивалентную электропроводность всего вещества при бесконечном разведении  $\lambda_\infty$ , когда степень диссоциации солей стремится к полной. Затем, умножив  $\lambda_\infty$  на степень диссоциации  $\alpha$ , находят эквивалентную электропроводность при конечном разведении  $\lambda_V$ . Умножив последнюю на  $C$ , находят удельную электропроводность  $\chi$ :

$$\lambda_\infty = (\lambda_+ + \lambda_-);$$

$$\lambda_V = \alpha \lambda_\infty;$$

$$\chi = \lambda_V \cdot C.$$

## 2.2. Молярная электрическая проводимость

Для объяснения процессов, происходящих в растворах и обусловленных свойствами растворенного вещества, вместо удельной электрической проводимости часто используют молярную электрическую про-

водимость (эквивалентная электропроводность), обозначаемую символом  $\lambda$ .

Молярная электрическая проводимость электролита  $\lambda$  равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м<sup>3</sup>.

Между значениями удельной и молярной электрических проводимостей существует соотношение

$$\lambda = \chi / C,$$

где  $\chi$  – удельная электрическая проводимость, См/м;

$C$  – концентрация электролита в растворе, моль/м<sup>3</sup>.

Молярная электрическая проводимость в СИ выражается в См · м<sup>2</sup>/моль. Поскольку в аналитической практике молярная концентрация  $C$  выражается в молях, деленных на дециметр кубический (1 моль/дм<sup>3</sup> = 10<sup>3</sup> моль/м<sup>3</sup>), то  $\lambda = \chi / C = \chi / 1000C$  (См · м<sup>2</sup>/моль).

Влияние концентрации на величину молярной электрической проводимости наиболее четко проявляется, если построить зависимость ее от разбавления, т. е. от величины  $1 / C$ , характеризующей объем раствора, содержащий 1 моль электролита. Значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при  $C \rightarrow 0$ ) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой  $\lambda^\circ$ .

*Предельной молярной электрической проводимостью электролита* называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение  $\lambda$  при  $C \rightarrow 0$  связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ( $\alpha \rightarrow 1$  при  $C \rightarrow 0$ ), т. е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре. Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоциация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения  $\lambda^\circ$  для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межмолекулярное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельных значений  $u^\circ$ , поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Это наблюдается уже при концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, что позволяет определять значения  $\lambda^\circ$  сильных электролитов экспериментально.

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении  $\lambda$  всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости  $\lambda^\circ$ . Отношение  $\lambda / \lambda^\circ$  характеризует:

- для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора  $\alpha = \lambda / \lambda^\circ$ ;

- для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации  $f_{\text{эл}} = \lambda / \lambda^\circ$ .

Коэффициент электрической проводимости характеризует межмолекулярные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении  $f_{\text{эл}} \rightarrow 1$ .

При бесконечном разбавлении каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, переносит электричество независимо от других ионов и вносит в суммарную электрическую проводимость раствора определенный и постоянный вклад, пропорциональный заряду, подвижности и концентрации ионов. В соответствии с этим вводится понятие о предельной молярной электрической проводимости ионов – катионной  $\lambda^\circ_+$  и анионной  $\lambda^\circ_-$ .

Предельной молярной электрической проводимостью иона называется количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного сорта в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м<sup>2</sup> за 1 с.

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле

$$\lambda^\circ_{\pm} = u^\circ z q_e N_A = u^\circ_{\pm} z F = 96500 u^\circ_{\pm} z,$$

где  $u^\circ$  – предельная подвижность иона, м<sup>2</sup>/(В · с);

$z$  – заряд иона;

$q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – величина элементарного заряда;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро;

$F = 96500$  Кл/моль – число Фарадея.

Значения  $u^\circ_{\pm}$  и  $\lambda^\circ_{\pm}$  для ионов, входящих в состав биологических систем, приведены в прил. 2, 3.

Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша.

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа  $Kt_nAn_m$ , диссоциирующему по уравнению  $Kt_nAn_m \leftrightarrow nKt^{m+} + mAn^{n-}$ , закон Кольрауша записывается следующим образом:

$$\lambda^\circ(Kt_nAn_m) = n\lambda^\circ_+(Kt^{m+}) + m\lambda^\circ_-(An^{n-}),$$

где  $n$  и  $m$  – формульные индексы;

$\lambda^\circ_+(Kt^{m+})$  и  $\lambda^\circ_-(An^{n-})$  – предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.

На основе экспериментально определенной величины  $\lambda$  для исследуемого раствора и величины  $\lambda^\circ$ , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе  $\alpha = \lambda / \lambda^\circ$ ;
- 2) константу его диссоциации  $K - C\alpha^2 / (1 - \alpha) = C(\lambda / \lambda^\circ)^2 / (1 - \lambda / \lambda^\circ)$ ;
- 3) коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе  $f_{эл} = \lambda / \lambda^\circ$ .

Зависимость электрической проводимости от природы электролита и его концентрации позволяет использовать это свойство для изучения поведения электролитов в растворах, для исследования механизмов реакций, протекающих с участием электролитов, для количественного определения ряда веществ. Введение электродов в анализируемые системы позволяет вести непрерывный контроль за ходом многих процессов, в том числе и биохимических.

Кондуктометрией называется метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред.

Кондуктометрическое титрование – это метод физико-химического анализа растворов, основанный на измерении электропроводности исследуемого раствора при добавлении к нему титранта. В исследуемом растворе могут протекать разнообразные химические реакции (реакции нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.). Кондуктометрическое титрование применяют для анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией или растворов, содержащих несколько растворенных веществ. Измеряемой величиной является удельная электропроводность – величина, отражающая состав и свойства раствора. В результате протекающих при титровании реакций изменяется состав раствора. Ионы с одной подвижностью заменяются на ионы с другой подвижностью, что вызывает изменение удельной электропроводности. Кондуктометрическое титрование складывается из трех основных действий:

1) измерения удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему отмеренного количества рабочего раствора – титранта;

2) построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (ось ординат) от объема раствора титранта (ось абсцисс);

3) установления точки эквивалентности по скачкообразному изменению характера кривой титрования (резкое изменение наклона).

### 2.3. Гальванический элемент

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 1, а).

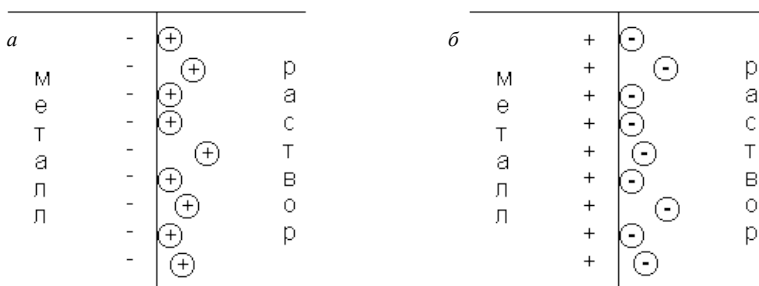


Рис. 1. Схема двойного электрического слоя на границе электрод – раствор:

а – медный электрод в воде; б – медный электрод в растворе CuSO<sub>4</sub>

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время устано-

вится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС, зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое Со. При погружении медного электрода в раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий ионы меди в концентрации  $C$ , возможны три случая.

1.  $C < \text{Со}$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 1, а).

2.  $C > \text{Со}$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 1, б).

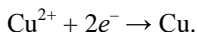
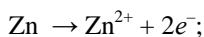
3.  $C = \text{Со}$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа, например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:

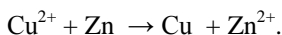


На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризующееся потенциалом ДЭС (зарядом на электроде  $q$ ). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т. е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном элект-

трое обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



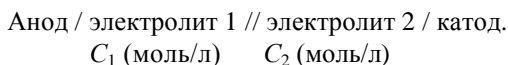
Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется анодом, электрод, на котором идет процесс восстановления – катодом. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражают следующим уравнением:



Таким образом, гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов)  $\Delta\phi = E$  и количеством прошедшего по цепи электричества. Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов) будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

**Гальванические элементы (ГЭ)** – это химические источники тока однородного действия. Они состоят из проводников первого рода, проводников второго рода (растворы или расплавы электролитов) и электродов, погруженных в растворы или расплавы электролитов. В ГЭ энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрическую.

Простейшая схема гальванического элемента имеет следующий вид:



При изучении данной темы следует особое внимание обратить на работу гальванических элементов – важных химических источников электрического тока. Для устройства гальванических элементов и различных вычислений в электрохимии установлены общепринятые правила.

1. Химическое уравнение, описывающее процесс, происходящий в элементе, включает две реакции, протекающие на каждом из электродов. Считается, что реакция окисления всегда происходит на левом электроде, реакция восстановления – на правом, причем это допущение целиком обусловлено способом написания уравнения и совершенно не связано с истинным направлением реакции.

2. Все стандартные полуэлементы или гальванические пары располагают в порядке возрастания их восстановительных потенциалов, определяемых по отношению к стандартному водородному полуэлементу, которому произвольным образом приписывают потенциал 0,0000 В). В стандартных полуэлементах все ионные растворы обладают активностью, равной единице, а все газы имеют давление 1 атм. Жидкости и твердые тела, состоящие из металла или неметалла, находятся в стандартном состоянии и, следовательно, также обладают активностью, равной единице. Стандартные потенциалы приводятся обычно для температуры 25 °С.

## 2.4. Электродный потенциал и уравнение Нернста

Электродвижущую силу гальванического элемента удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов. Однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода  $E_0$  называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как «разность потенциалов на границе электрод – раствор», т. е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^+},$$

где  $z$  – заряд иона;

$F$  – постоянная Фарадея.

В уравнении Нернста  $E^{\circ}$  – это стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина  $E^{\circ}$  есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т. е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т. е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчет ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. Электродвижущая сила всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}};$$

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}];$$

$$E_{\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}];$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right].$$

Как видно из уравнения, ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их

равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}.$$

Анализируя уравнение, можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при  $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$  становится отрицательным. Таким образом, разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при  $E = 0$  (т. е.  $E_{\text{к}} = E_{\text{а}}$ ) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение объясняет также и работоспособность так называемых концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями,  $a_1 > a_2$ . Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, так как стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем

$$E = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Таким образом, работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

## 2.5. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы: *электроды первого рода и электроды второго рода.*

К электродам первого рода относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Таким образом, электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

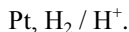
$$E = E^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{\text{M}^+}.$$

Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

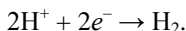
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}].$$

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – *электрода сравнения*. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:

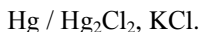


Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов  $\text{H}^+$  в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного

электрода (с активностью ионов  $H^+$  1 моль/дм<sup>3</sup> и давлением водорода 101,3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$E_H - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}.$$

Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используют более простой в обращении *каломельный электрод*, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью  $Hg_2Cl_2$ :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид

$$E_{\text{кльм}} = E^\circ_{\text{кльм}} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-].$$

В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – *хлорсеребряный*, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора. Данная зависимость имеет следующий вид:

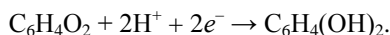
$$E_{\text{хс}} = E^\circ_{\text{хс}} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-].$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используют на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следо-

вательно, рН раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным рН и последующим расчетом рН по уравнению Нернста. В качестве *индикаторного электрода* может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяют хингидронный и стеклянный электроды.

*Хингидронный электрод*, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов, представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона  $C_6H_4O_2 \times C_6H_4(OH)_2$  – соединения хинона  $C_6H_4O_2$  и гидрохинона  $C_6H_4(OH)_2$ , способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Хингидронный электрод является так называемым окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$E_{\text{хг}} = E^{\circ}_{\text{хг}} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E^{\circ}_{\text{хг}} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{рН}.$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к так называемым ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т. е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны ее потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна по обе стороны мембраны.

Наиболее часто используют стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный).

Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т. е. обратимого по отношению к иону  $H^+$ ) выражается уравнением

$$E_{ст} = E^{\circ}_{ст} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E^{\circ}_{ст} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал  $E_{ст}$  для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа, и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется окислительно-восстановительным, или редокс-электродом.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:



Зависимость потенциала редокс-электрода  $E_{RO}$  от концентрации (активности) окисленной  $[Ox]$  и восстановленной форм  $[Red]$  для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид:

$$E_{RO} = E^{\circ}_{RO} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции.

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода, так как активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т. е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ , а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения.

Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода ( $Ox + ne^- + mH^+ \rightarrow Red$ ), уравнение Нернста будет иметь следующий вид:

$$E_{RO} = E^{\circ}_{RO} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox] \cdot [H^+]^m}{[Red]}.$$

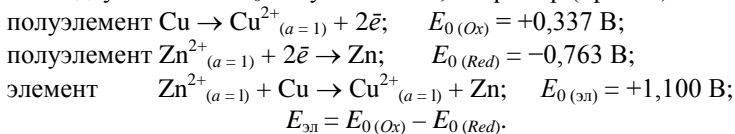
При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода Pt /  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т. е. на нем будет протекать процесс окисления:  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ .

Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода Pt /  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ .

Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.

Для обозначения стандартного потенциала каждого из полуэлементов, так же как и для разности потенциалов полуэлемента, используют символ  $E_0$ : по отношению к левому электроду  $E_0$  означает окислительный потенциал  $E_{0(Ox)}$ , а по отношению к правому – восстановительный

$E_{0(Red)}$  - Стандартный потенциал гальванического элемента  $E_{эл}$  равен разности двух величин  $E_0$  полуэлементов, например (прил. 1):



Если величина  $E$  элемента оказывается положительной, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в соответствии с написанным уравнением. Величина  $\Delta G$  в этом случае должна быть отрицательной, так как  $\Delta G = -nEF$ . Таким образом, знак потенциала гальванического элемента является вторым критерием самопроизвольного протекания реакции. Если же величина  $E$  элемента отрицательна, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в направлении, обратном описанному. Если мы хотим провести реакцию, для которой характерно отрицательное значение  $E$ , то к элементу следует подключить внешний источник тока с ЭДС, несколько превышающей потенциал гальванического элемента.

### 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

#### 3.1. Основные понятия

При изучении вопросов электролиза следует обратить внимание на то, что процессы раздельного окисления и восстановления протекают на электродах, находящихся в расплаве или растворе электролита, под действием постоянного электрического тока, подводимого от внешнего источника. При электролизе, как и в гальваническом элементе, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. При этом необходимо хорошо разобраться в последовательности разрядки ионов на электродах, уяснить, что такое потенциал разложения и перенапряжения, критический потенциал. Для решения задач по данной теме необходимо изучить законы Фарадея.

**Электролизом** называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника постоянного тока и заряжен отрицательно, анод – к положительному полюсу и заряжен положительно.

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения электролита  $U_{\text{пр}}$ . Напряжение разложения электролита рассчитывают как разность потенциалов выделения веществ на аноде  $\varphi_a$  и катоде  $\varphi_k$ :

$$U_{\text{пр}} = \varphi_a + \varphi_k.$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока электродные потенциалы изменяются. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением (прил. 4).

Потенциал выделения вещества  $\varphi_{ik}$  на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса  $\varphi_k$  и перенапряжения выделения вещества на электроде  $\eta$ :

$$\varphi_{ik} = \varphi_k + \eta.$$

Перенапряжение  $\eta$  – это дополнительное напряжение, которое необходимо для того, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной поляризации отрицательно, а анодной – положительно, т. е.  $\eta_k$  – величина *отрицательная*,  $\eta_a$  – *положительная*.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов). Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода  $\eta = 0,2$ –1,4 В; для кислорода  $\eta = 0,7$ –1,4 В.

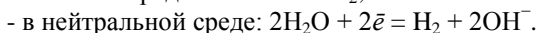
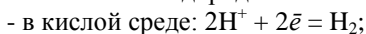
Из уравнения расчета  $U_{\text{пр}}$  следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде  $\varphi_a$  и больше потенциал выделения вещества на катоде  $\varphi_k$ , тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

### 3.2. Процессы на электродах

*Катодный процесс.* При электролизе на катоде происходит процесс восстановления металлов, находящихся в растворе:



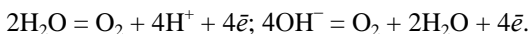
Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается восстановление катиона металла. В водном растворе электролита на катоде может также происходить восстановление ионов водорода или молекул воды по следующей схеме:



Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет  $-(1,2\dots 1,4)$  В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых  $\varphi > -(1,2\dots 1,4)$  В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

*Анодный процесс.* При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Если анод является инертным (графит, платина и т. д.), то на аноде окисляются либо анионы кислотных остатков, либо молекулы воды, либо гидроксид-ионы.

Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона. В водном растворе на аноде окисление молекул воды или гидроксильных групп протекает по следующей схеме:



Реальный электродный потенциал выделения кислорода из раствора составляет  $1,5-1,9$  В. Поэтому при электролизе водных растворов электролитов на аноде могут окисляться только анионы бескислородных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т. д.), для которых потенциалы выделения ниже, чем потенциал кислорода. Анионы кислородных кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. д.) имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, в водных растворах не могут окисляться на аноде.

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае процесс электролиза называют электролизом с активным (растворимым) анодом.

Массу вещества, выделяющегося на электродах или подвергнувшегося превращению в растворе, рассчитывают исходя из закона электролиза по формуле

$$m = (M_{\text{экв}}(Me)It) / F,$$

где  $M_{\text{экв}}(Me)$  – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

$I$  – сила тока при электролизе, А;

$t$  – время протекания электролиза, с;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, или 26,8 А · ч /моль (1 А · ч = 3600 Кл).

Отношение массы вещества, фактически выделившейся на катоде или аноде  $m_{\text{ф}}$ , к теоретически возможной  $m_{\text{т}}$  называется выходом по току (ВТ):

$$\text{ВТ} = m_{\text{ф}} \cdot 100 \% / m_{\text{т}}.$$

### 3.3. Электролиз с растворимым анодом

Если анод при электролизе сделан из более активных металлов и не покрыт пассивирующими слоями, то он будет окисляться и переходить в раствор. Это может быть и полезным процессом. При нанесении металлических покрытий покрываемое изделие подключают к минусу, а массивный слиток из покрывающего металла – к плюсу. Если нет побочных реакций, то, сколько металла растворится на аноде, столько же выделится на изделии-катоде, и состав электролита меняться не будет.

Если надо покрыть цинком множество мелких изделий, например, шурупы, то их не подвешивают каждый индивидуально, а засыпают во вращающуюся корзину из титановой сетки, подключенную к минусу. На поверхности титана есть оксидная пленка, которая затрудняет выделение цинка на корзинке, но не мешает подводить ток к шурупам, на которых цинк и выделяется.

### 3.4. Аккумуляторы

Если при электролизе электрический ток производит химическую работу, то гальванический элемент производит обратное действие. Любой электролизер теоретически способен работать в обратном направлении. На плюсе при электролизе силой внешнего источника тока полученный продукт станет окислителем, так как будет стремиться присоединить их обратно, образуя положительный вывод элемента. На мину-

се при электролизе полученный продукт будет отдавать их обратно наружу, образуя отрицательный вывод элемента. Если это реализуется, мы получаем аккумулятор. Электролиз по сути будет зарядом аккумулятора (рис. 2).

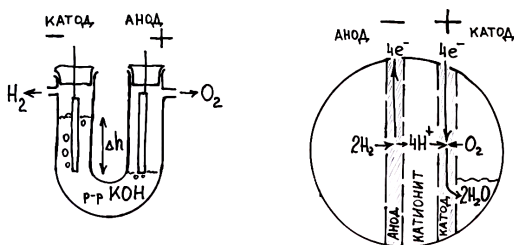


Рис. 2. Электролиз воды и водородно-кислородный аккумулятор высокого давления

В батарейках не используют растворимые окислитель и восстановитель. В современных аккумуляторах применяют твердые вещества, только пропитанные растворителем. Для максимальной емкости требуется их минимальная молярная масса эквивалента, чтобы на перемещение 1 моль электронов требовалось как можно меньше массы аккумулятора и максимальная разность потенциалов.

Реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  требует 9 г веществ на 1 моль электронов и дает 1,23 В. Это самая энергоемкая из возможных токообразующих реакций. Реакция  $\text{Li} + \text{CoO}_2 = \text{LiCoO}_2$  требует  $7 + 59 + 2 \cdot 16 = 98$  г веществ на 1 моль электронов и дает 3,7 В. Частное  $1,23 : 9$  в 3,61 раза больше, чем частное  $3,7 : 98$ .

Хотя водородно-кислородный аккумулятор потенциально может запasti больше энергии и не требует таких ограниченных ресурсов, как литий и кобальт, но из-за технологической сложности, опасности газов под давлением и медленного реагирования  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  на электродах основным аккумулятором в настоящее время остается литиевый. Ниже приведены принципы его внутреннего устройства (рис. 3).

*Принцип работы.* На плюсе (катоде) размещен окислитель  $\text{CoO}_2$ . Роль окислителя заключается в образовании максимального положительного потенциала. Используют кобальт как сильный окислитель из металлов, так как его кристаллы не меняют своих размеров и формы даже когда они вступают в химическую реакцию. В окисленном состоянии с кобальтом (+4) поры заполнены растворителем. При работе на

разряд кобальт восстанавливается до +3 без перестройки кристалла. Атомы кобальта и кислорода остаются на своих местах. В поры входят ионы лития, вытесняя из них растворитель.

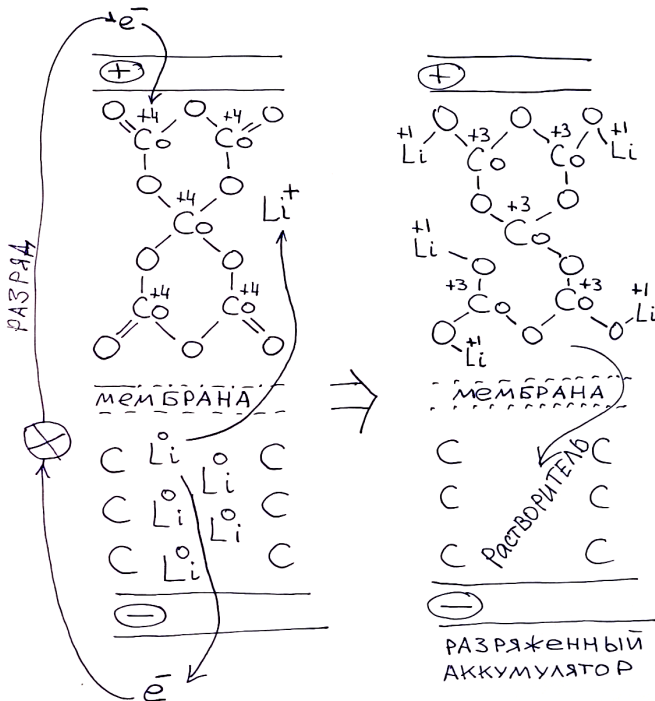


Рис. 3. Принцип устройства литиевого аккумулятора

На минусе (аноде) надо поместить восстановитель – литий, так как щелочные металлы самые сильные восстановители, имеют наибольший отрицательный потенциал –  $-3$  В. Для безопасной работы литий на минусе еще дополнительно разбавляют графитом. При разряде литий окисляется до иона  $\text{Li}^+$ , сквозь тонкую пористую мембрану входит внутрь цеолитоподобных кристаллов  $\text{CoO}_2$ , образуя  $\text{LiCoO}_2$ . Объем, ранее занятый литием, заполняется вытесненным из пор  $\text{CoO}_2$  растворителем. Растворитель используют апротонный, не способный реагировать с литием, но способный сольватировать его ион, обычно тетра-

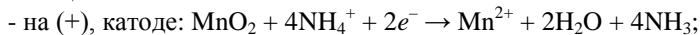
гидрофуран или пропиленкарбонат с минимальными добавками некоторых солей для электропроводности. Но так как электроды стоят вплотную друг к другу, потери на преодоление сопротивления электролита минимальны.

Некоторое применение находят одноразовые не перезаряжаемые литиевые гальванические элементы. В них вместо  $\text{CoO}_2$  используют легкодоступный  $\text{MnO}_2$ , который не имеет такой идеальной для аккумулятора вышеописанной структуры. Поэтому он имеет значительно меньшие рабочие токи и не способен перезаряжаться.

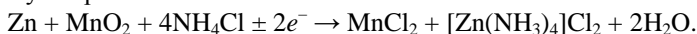
Литиевый аккумулятор хорошо заряжается при температурах от  $+15$  до  $+50$  °С. Разряжаться он может в диапазоне температур от  $-10$  до  $+70$  °С. Работая при другой температуре, он быстро выходит из строя. Поэтому в качестве стартерного автомобильного аккумулятора используют свинцовый аккумулятор. Его емкость на единицу массы приблизительно в 10 раз ниже литиевого в основном из-за больших эквивалентных масс соединений свинца.

Строение распространенной «пальчиковой солевой» батарейки: «минус» и он же корпус – цинковый стаканчик. Внутри расположен бумажный мешочек, заполненный окислителем  $\text{MnO}_2$  с добавкой графита для электропроводности и графитовым же стержнем положительного вывода для подвода электронов из внешней цепи к окислителю. Все это пропитано раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и сверху залито смолой.

Реакции в свежем элементе:



Суммарно:



По мере исчерпания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (он в недостатке) начинают получаться еще и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ . Напряжение при этом понижается от 1,6 до 1,2 В.

Щелочная батарейка при тех же основных веществах имеет в качестве электролита  $\text{KOH}$  и не протекающий при полном разряде внешний корпус из тонкой нержавеющей стали. Цинковый стаканчик при работе разрушается, и солевые батарейки после разряда надо поскорее изъять из устройства.

В технике существует множество других аккумуляторов со своими преимуществами и недостатками. Все они построены на вышеописанных принципах.

## 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

### 4.1. Характеристики и сущность коррозионных процессов

Термин коррозия происходит от латинского слова *corrodere*, что означает разъедать, разрушать. *Коррозия* – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. *Коррозия металлов* – это разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе еще не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (пленки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования оксидов хрома и алюминия выше, чем у железа, и по стойкости они часто превосходят железо).

Среду, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует) называют коррозионной или *агрессивной средой*. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно разделить:

- на *неагрессивные*;
- *слабоагрессивные*;
- *среднеагрессивные*;
- *сильноагрессивные*.

Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяют возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным

режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на открытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяются климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Классификация степени агрессивности сред

Относительная влажность внутри помещений и характеристика климатической зоны	Степень агрессивности среды в зависимости от условий эксплуатации конструкций		
	на открытом воздухе	внутри зданий	
		в условиях периодической конденсации влаги	без конденсации влаги
60 % – сухая	Слабая Слабая Средняя Сильная	Неагрессивная Слабая Средняя Средняя	Неагрессивная Неагрессивная Слабая Средняя
61–75 % – нормальная	Слабая Средняя Средняя Сильная	Слабая Средняя Средняя Сильная	Неагрессивная Неагрессивная Слабая Средняя
Более 75 % – влажная	Средняя Средняя Сильная Сильная	Слабая Средняя Сильная Сильная	Слабая Средняя Средняя Средняя

Таким образом, защита металлических конструкций от коррозии определяется агрессивностью условий их эксплуатации. Наиболее надежными защитными системами металлических конструкций являются алюминиевые и цинковые покрытия.

Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов:

- наличием на поверхности фазовых и адсорбционных пленок влаги;
- загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами;
- изменением температуры воздуха и металла;
- образованием продуктов коррозии и т. д.

Оценка и расчет скорости коррозии должны основываться на учете продолжительности и материальном коррозионном эффекте действия на металл наиболее агрессивных факторов.

В зависимости от факторов, влияющих на скорость коррозии, учитывают условия эксплуатации металлов, подвергаемых атмосферной коррозии:

- закрытые помещения с внутренними источниками тепла и влаги;
- закрытые помещения без внутренних источников тепла и влаги;
- открытая атмосфера.

#### **4.2. Классификация коррозионных процессов**

Большинство металлов (кроме золота, серебра, платины, меди) встречается в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д. и называются обычно рудами. Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой, стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде.

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

- подвод коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла;

- взаимодействие среды с металлом;

- полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла.

Коррозионные процессы классифицируют:

а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объеме металла;

б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия);

в) по типу коррозионной среды;

г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

*По виду (геометрическому характеру) разрушений* коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозии

онных разрушений по всей поверхности металла коррозию называют *равномерной* или *сплошной*. Она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Ее последствия могут быть сравнительно легко учтены. Сплошную коррозию подразделяют на равномерную и неравномерную в зависимости от того, одинакова ли глубина коррозионного разрушения на разных участках. Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют *местной*. Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Ее опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надежность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных: хлорид натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности транспортных средств и подземных коммуникаций.

При местной коррозии поражения локальны и оставляют практически незатронутой значительную (иногда подавляющую) часть поверхности. В зависимости от степени локализации различают коррозионные пятна, язвы и точки (питтинг). Точечные поражения могут дать начало подповерхностной коррозии, распространяющейся в стороны под очень тонким (например, наклепанным) слоем металла, который затем вздувается пузырями или шелушится. Наиболее опасными видами местной коррозии являются межкристаллитная (интеркристаллитная), которая, не разрушая зерен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и транскристаллитная, рассекающая металл трещиной прямо через зерна. Почти не оставляя видимых следов на поверхности, эти поражения могут приводить к полной потере прочности и разрушению детали или конструкции. Близка к ним по характеру ножевая коррозия, словно ножом разрезающая металл вдоль сварного шва при эксплуатации некоторых сплавов в особо агрессивных растворах. Иногда специально выделяют поверхностную нитридную коррозию, развивающуюся, например, под неметаллическими покрытиями, и послойную коррозию, идущую преимущественно в направлении пластической деформации. Специфична избирательная коррозия, при которой в сплаве могут избирательно растворяться даже

отдельные компоненты твердых растворов (например, обесцинкование латуней). Коррозионное растрескивание возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий.

**По механизму коррозионного процесса** различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Строго отделить один вид от другого трудно, а иногда и невозможно.

Под *химической коррозией* подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз. Она основана на реакции между металлом и агрессивным реагентом. Этот вид коррозии протекает в основном равномерно по всей поверхности металла. В связи с этим химическая коррозия менее опасна, чем электрохимическая.

Примером химической коррозии служат ржавление железа и покрытие патиной бронзы. В промышленном производстве металлы нередко нагревают до высоких температур. В таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что на прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нем серы. Античные предметы, изготовленные из железа, устойчивы к коррозии именно благодаря низкому содержанию в этом железе серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и др. В процессе коррозии сульфиды разлагаются с выделением сероводорода H<sub>2</sub>S, который является катализатором коррозии железа.

Механизм химической коррозии сводится к реактивной диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окислы) и встречной диффузии атомов или ионов кислорода. По современным воззрениям этот процесс имеет ионно-электронный механизм, аналогичный процессам электропроводности в ионных кристаллах. Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода(II), сероводорода, хлора, в среде кислот, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора – подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса. Практически наиболее важным видом химиче-

ской коррозии является взаимодействие металла при высоких температурах с кислородом и другими газообразными активными средами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , галогены, водяные пары,  $\text{CO}$ ). Подобные процессы химической коррозии металлов при повышенных температурах носят также название *газовой коррозии*. Многие ответственные детали инженерных конструкций сильно разрушаются от газовой коррозии (лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники, арматура печей). Большие потери от газовой коррозии (угар металла) несет металлургическая промышленность. Стойкость против газовой коррозии повышают с помощью введения в состав сплава различных добавок (хрома, алюминия, кремния). Добавки алюминия, бериллия и магния к меди повышают ее сопротивление газовой коррозии в окислительных средах. Для защиты железных и стальных изделий от газовой коррозии поверхность изделия покрывают алюминием (алитирование).

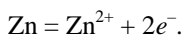
Под *электрохимической коррозией* подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах. Сложность этого процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние. По такому принципу протекает, например, взаимодействие металла с кислотами:  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ .

Электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

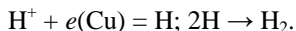
Многие химики в свое время были озадачены тем, что иногда реакция  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$  не протекает. Было выяснено, что в такой ситуации в раствор нужно добавить немного сульфата меди(II) (медного купороса). В этом случае на поверхности цинка выделится медь.

$\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$  и водород начнет бурно выделяться. При объяснении данного явления в 1830 г. швейцарским химиком О. А. де ла Ривом была создана первая электрохимическая теория коррозии.

В 1800 г., вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления, его соотечественник А. Вольта сконструировал источник электрического тока – гальванический элемент, что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделенных пористым материалом и пропитанных раствором соли. В зависимости от числа дисков получается ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нем цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент является «включенным». Цинк в виде иона  $Zn^{2+}$  переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл – медь:



К медному аноду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:



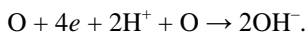
Таким образом, потоки движения ионов разделены и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

Сущность первой электрохимической теории состояла в том, что примеси в металлах создают микрогальванические элементы, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Разделенные потоки не мешают друг другу, и по этой причине процесс коррозии протекает быстрее, чем в случае микрогальванических элементов.

Процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может быть разделена на следующие, в значительной степени самостоятельные, электродные процессы:

- *анодный процесс* – переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;
- *катодный процесс* – ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов деполаризаторами.

Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполяризацией. При наличии в растворе газообразного кислорода и невозможности протекания процесса коррозии с водородной деполяризацией основную роль деполяризатора исполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с *кислородной деполяризацией*. Это наиболее распространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабых кислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха. Общая схема кислородной деполяризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксида:



Коррозия металла с кислородной деполяризацией в большинстве случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой равно 0,21 атм.

Каждый процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода в электролите;
- транспортировка растворенного кислорода в растворе электролита;
- перенос кислорода в результате движения электролита;
- перенос кислорода в диффузионном слое электролита или в пленке продуктов коррозии металла к катодным участкам поверхности;
- ионизация кислорода.

В реальных условиях коррозии металла наиболее затрудненными стадиями процесса являются:

- реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением кислорода. Говорят, что процесс идет с кинетическим контролем;
- диффузия кислорода к катоду, либо перенапряжение диффузии. В этом случае, говорят, что процесс идет с диффузионным контролем.

Возможны случаи, когда обе стадии – ионизация кислорода и диффузия кислорода – оказывают влияние на процесс. Тогда говорят о кинетически-диффузионном контроле.

В настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математической форме. Разли-

чают следующие *типы электрохимической коррозии*, имеющие наиболее важное практическое значение.

### 1. *Коррозия в электролитах.*

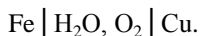
К этому типу относятся коррозия в природных водах (морской и пресной), а также различные виды коррозии в жидких средах.

Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется на два типа: гальванокоррозию и электрокоррозию.

В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита в месте контакта самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент. При гальванокоррозии различают атмосферную коррозию (коррозию металла в нейтральной среде в присутствии кислорода) и коррозию в кислой среде (как в присутствии, так и в отсутствии кислорода).

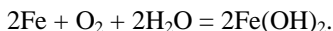
Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях.

*Атмосферная коррозия.* Схема возникающего при этом коррозионного элемента следующая:

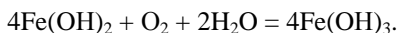


В таком элементе Fe – анод, а Cu – катод, так как  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ . На аноде протекает процесс:  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$ , а на катоде –  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$  (кислородная деполяризация).

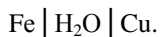
Суммарная реакция имеет вид



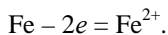
Продуктом коррозии является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который окисляется кислородом воздуха до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



*Коррозия в нейтральной среде.* Схема коррозионного элемента имеет вид



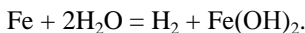
Процесс на аноде:



Процесс на катоде:



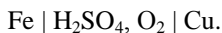
Суммарная реакция:



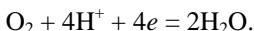
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который, по вышеуказанной реакции, превращается в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

*Коррозия в растворе серной кислоты с растворенным кислородом.*

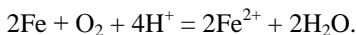
Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает тот же процесс ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$ ), а на катоде –



Суммарная реакция:

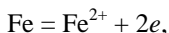


Продуктом коррозии является соль  $\text{FeSO}_4$ .

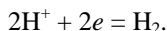
*Коррозия в растворе хлороводородной кислоты.* Схема коррозионного гальванического элемента имеет вид



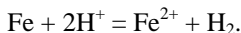
На аноде протекает следующий процесс:



а на катоде –



Суммарная реакция:



Продуктом коррозии является соль  $\text{FeCl}_2$ .

## ***2. Почвенная (грунтовая, подземная) коррозия.***

При этом типе электрохимической коррозии оказывается воздействие на металл грунта, который в коррозионном отношении должен рассматриваться как своеобразный электролит. Характерной особенностью подземной электрохимической коррозии является большое различие в скорости доставки кислорода (основной деполяризатор) к

поверхности подземных конструкций в разных почвах (в десятки тысяч раз). Значительную роль при коррозии в почве играет образование и функционирование макрокоррозионных пар вследствие неравномерной аэрации отдельных участков конструкции, а также наличие в земле блуждающих токов. В ряде случаев на скорость электрохимической коррозии в подземных условиях оказывает существенное влияние также развитие биологических процессов в почве.

3. **Атмосферная коррозия** – это коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа; наблюдается под конденсационными видимыми слоями влаги на поверхности металла (*мокрая атмосферная коррозия*) или под тончайшими невидимыми адсорбционными слоями влаги (*влажная атмосферная коррозия*). Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии.

4. **Коррозия в условиях механического воздействия.** Этому типу разрушения подвергаются многочисленные инженерные сооружения, работающие как в жидких электролитах, так и в атмосферных и подземных условиях.

Наиболее типичными видами подобного разрушения являются нижеприведенные.

- Коррозионное растрескивание: в данном случае характерно образование трещин, которые могут распространяться не только межкристалльно, но также и транскристалльно. Примером подобного разрушения является щелочная хрупкость котлов, сезонное растрескивание латуней, а также растрескивание некоторых конструкционных высокопрочных сплавов.

- Коррозионная усталость, которая вызывается воздействием коррозионной среды и знакопеременных или пульсирующих механических напряжений. Этот вид разрушения также характеризуется образованием меж- и транскристаллитных трещин. Разрушения металлов от коррозионной усталости встречаются при эксплуатации различных инженерных конструкций (валов гребных винтов, рессор автомобилей, канатов, штанг глубинных насосов, охлаждаемых валков прокатных станов и др.).

- Коррозионная кавитация, которая обычно является следствием энергичного механического воздействия коррозионной среды на поверхность металла. Подобное коррозионно-механическое воздействие может приводить к весьма сильным местным разрушениям металличе-

ских конструкций (например, для гребных винтов морских судов). Механизм разрушения от коррозионной кавитации близок к разрушению от поверхностной коррозионной усталости.

- Коррозионная эрозия, которую вызывают механические истирающие воздействия другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственные истирающие действия самой коррозионной среды. Это явление иногда называют также коррозионным истиранием или фреттинг-коррозией.

В зависимости от характера *коррозионной среды* различают:

- а) кислотную;
- б) щелочную;
- в) солевую;
- г) морскую коррозии.

По условиям воздействия жидкой среды на металл этот тип коррозии также характеризуется как коррозия:

- при полном погружении;
- неполном погружении;
- переменном погружении.

Каждый из этих подтипов имеет свои характерные особенности.

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируют и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т. е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная – в чистом или загрязненном воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла пленки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

Коррозия под напряжением развивается в зоне действия растягивающих или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и, как правило, ведет к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках, высокопрочные титановые сплавы в морской воде и т. д. При знакопеременных нагрузках может проявляться коррозионная усталость, вы-

ражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды.

Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, могущие прямо или косвенно вести к ускоренному местному или общему разрушению металла – коррозии блуждающим током. Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, – контактная коррозия. В узких зазорах между деталями, а также под отставшим покрытием или наростом, куда проникает электролит, но затруднен доступ кислорода, необходимого для пассивации металла, может развиваться щелевая коррозия, при которой растворение металла в основном происходит в щели, а катодные реакции частично протекают рядом с ней на открытой поверхности.

Принято выделять также биологическую коррозию, идущую под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и других организмов, и радиационную коррозию, происходящую при воздействии радиоактивного излучения.

### 4.3. Количественная оценка коррозии

Скорость общей коррозии оценивают по убыли металла с единицы площади  $K$ , например в  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , или по скорости проникновения  $K$ , т. е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла  $\Pi$ , например в  $\text{мм}/\text{год}$ . При равномерной коррозии

$$\Pi = 8,75K / r,$$

где  $r$  – плотность металла в  $\text{г}/\text{см}^3$ .

При неравномерной и местной коррозии оценивают максимальное проникновение. По ГОСТ 13819-68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (табл. 2). В особых случаях коррозию могут оценивать и по другим показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т. д.), которые выбирают в соответствии с видом коррозии и назначением изделия или конструкции.

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, используют справочные таблицы коррозионной и химической стойкости материалов

или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов.

Таблица 2. **Классификация металлов по коррозионной стойкости по ГОСТ-13819**  
(10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов)

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	От 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	От 0,005 до 0,01	3
		От 0,01 до 0,05	4
		От 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно стойкие	От 0,1 до 0,5	6
		От 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	От 1,0 до 5,0	8
		От 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	Свыше 10,0	10

Для оценки скорости коррозии используют и другие показатели.

**Весовой показатель  $K_m$  ( $г/(м^2 \cdot ч)$ ):**

$$K_m = \frac{\Delta m}{t \cdot S},$$

где  $\Delta m$  – масса металла, разрушенного за время коррозии, г;

$t$  – время коррозии, ч;

$S$  – поверхность корродирующего металла,  $м^2$ .

**Объемный показатель коррозии  $K_v$  ( $см^3/(м^2 \cdot ч)$ ):**

$$K_v = \frac{V_r}{t \cdot S},$$

где  $V_r$  – объем поглощенного или выделившегося с поверхности металла газа за время коррозии,  $см^3$ .

Весовой показатель коррозии связан с объемным показателем коррозии уравнением:

$$K_v = \frac{K_m \cdot M_{\text{экр (газа)}}}{M_{\text{экр (Me)}}},$$

где  $M_{\text{эKB (газа)}}$  – объем эквивалента поглощенного или выделившегося газа,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;

$M_{\text{эKB (Me)}}$  – молярная масса эквивалента металла.

**Токовый показатель коррозии  $i_{\text{кор}}$  ( $\text{мА}/\text{м}^2$ ):**

$$i_{(\text{кор})} = \frac{K_m \cdot F \cdot V \cdot 1000}{M_{(\text{Me})}},$$

где  $V$  – валентность корродирующего металла;

$F$  – постоянная Фарадея, равная  $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{моль}$ ;

$M_{(\text{Me})}$  – молярная масса атомов металла,  $\text{г}/\text{моль}$ .

**Глубинный показатель коррозии  $\Pi$  ( $\text{мм}/\text{год}$ ):**

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho};$$

где  $\rho$  – плотность корродирующего металла,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Во всех случаях отрицательный весовой показатель необходимо брать в граммах на метр в час.

#### 4.4. Методы защиты от коррозии

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V в. до н. э.) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии. Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих ее протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяют различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае. Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах: повышение химического сопротивления конструкционных материалов, изоляция поверхности металла от агрессивной среды, понижение агрессивности производственной среды, снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита). Эти методы

можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования. При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия при непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

Различают следующие методы защиты металлов от коррозии:

- электрохимическая защита;
- легирование;
- защитные пленки;
- грунтовки и фосфатирование;
- силикатные покрытия;
- цементные покрытия;
- покрытия металлами;
- ингибирование.

*Электрохимическая защита* основана на том, что, сдвигая потенциал металла пропусканием внешнего тока, можно изменять скорость его коррозии. При пропускании через корродирующий металл внешнего катодного тока потенциал его сдвигается в отрицательную сторону и принимает новое значение. Скорость коррозии металла определяется соответствующим током на прямой ионизации металла при этом новом значении потенциала. Причем часть этого тока идет на подавление анодной реакции ионизации металла (т. е. его коррозии), а другая часть – на ускорение катодного процесса. Увеличение внешнего катодного тока до определенной величины, обеспечивающей достижение равновесного потенциала корродирующего металла, полностью подав-

ляет коррозионный процесс. В кислой среде основная часть пропускаемого внешнего тока идет на ускорение выделения водорода. Для кислых сред такой метод защиты малоэффективен и даже несколько рискован, так как, во-первых, значительная часть тока уходит не на подавление коррозии, а на выделение водорода, а во-вторых, интенсивное выделение водорода на поверхности металла может привести к его наводороживанию (растворению водорода в металле) и, как следствие этого, – ухудшению его механических свойств, отслаиванию защитных покрытий и т. д. Однако для наиболее распространенного вида коррозии металлов с кислородной деполяризацией в условиях ограниченного доступа кислорода наложение внешнего катодного тока эффективно для предотвращения коррозии. Этот способ также эффективен при коррозии металлов, когда отсутствует поляризация анодных участков.

Электрохимическая защита, основанная на наложении катодного тока, носит название *катодной*. Она реализуется в производственных условиях в двух вариантах. В первом необходимый сдвиг потенциала обеспечивается подключением защищаемого изделия в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используют вспомогательные инертные электроды. Так защищают буровые платформы, сварные металлические основания, подземные трубопроводы. Катодную защиту эффективно используют для подавления не только общей коррозии, но и ее различных видов, например для предотвращения питтинговой коррозии нержавеющей стали и алюминия, коррозионно-растрескивания под напряжением латуни магния, межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Другой вариант этого вида защиты – протекторная или гальваническая катодная защита. В этом случае катодная поляризация металлоизделия достигается за счет контакта его с более электроотрицательным металлом. Последний в паре с защищенным металлом выступает в роли анода. Его электрохимическое растворение обеспечивает протекание катодного тока через защищаемый металл. Сам же анод (обычно это магний, цинк, алюминий и их сплавы) постепенно полностью разрушается. Этот вид защиты используют для сравнительно небольших конструкций или дополнительно покрытых изоляцией металлообъектов (например, трубопроводы) с низким потреблением тока. Указанная защита достаточно эффективна. С помощью одного магниевых анода защищают до 8 км трубопровода с покрытием, без него – всего 30 м. Протекторная защита широко распространена, например в США на производство протекторов ежегодно расходуется около 11,5 млн. кг алюминия.

*Анодная защита.* Сдвиг потенциала коррозионной системы в положительную сторону до значения потенциала металла, так же как и в случае наложения катодного тока, приводит к снижению скорости коррозии. Это потребует наложения внешнего анодного тока, часть которого пойдет на подавление катодной реакции, а другая часть – на ускорение реакции ионизации металла. Хотя скорость коррозии и уменьшается, однако общая скорость растворения металла возрастает. По этим причинам нельзя использовать наложение анодного тока для защиты от коррозии активно растворяющихся металлов.

Однако многие металлы, прежде всего с незавершенными  $d$ -электронными слоями, при смещении потенциала от величины  $E_{\text{кор}}$  до  $E^{+n}$  переходят в пассивное состояние, которому отвечает резкое торможение реакции ионизации. При этом ток растворения металла падает в десятки раз. Плотность внешнего анодного тока, который необходим для перевода металла в пассивное состояние, обычно довольно велик. Когда же металл перешел в пассивное состояние, его поддержание требует дальнейшего наложения внешнего тока, незначительного по величине, что делает анодную защиту высокоэффективным методом борьбы с коррозией металлов. Например, для начала пассивации нержавеющей стали в 66%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре ( $t = 24$  °C) необходим анодный ток плотностью  $I = 6 \text{ А/м}^2$ , а для дальнейшего поддержания пассивного состояния – всего  $10^{-3} \text{ А/м}^2$ . Токи анодной защиты обычно много меньше, чем соответствующие токи катодной защиты.

Необходимо подчеркнуть, что анодная защита применима для борьбы с коррозией только легко пассивирующихся металлов при анодной поляризации (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) и неприменима для таких металлов, как Zn, Cu, Cd, Ag. Очень важно, чтобы в растворе не было веществ-депассиваторов в количествах, способных вывести металл из пассивного состояния, например ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Вывод металла из пассивного состояния и дальнейшее его растворение при ранее заданном потенциале анодной защиты приведут к резкому возрастанию скорости ионизации металла и к быстрому выходу из строя анодно-поляризованного оборудования.

К электрохимическим методам борьбы с коррозией можно отнести и защиту от разрушения конструкций блуждающими токами – *электродренаж*. Блуждающие токи возникают вследствие утечки из электрических цепей части тока в почву или водные растворы, где они попадают на металлические конструкции. В местах выхода тока из этих конструк-

ций вновь в почву или воду возникает анодное растворение металла или, как принято говорить, коррозия под действием блуждающих токов. Такие зоны разрушения металлов под действием блуждающих токов особенно часто наблюдаются в районах наземного электрического транспорта (трамвайные линии, железнодорожный транспорт на электрической тяге). Одним из способов устранения такой коррозии является соединение металлическим проводником участка  $A'$  конструкции  $A$ , с которого стекает блуждающий ток, с рельсом  $B$ . При большом расстоянии между  $A'$  и  $B$ , когда электродренаж трудно реализовать, рядом с конструкцией  $A$  закапывают дополнительный чугунный анод  $C$ , который соединяют с  $A'$  металлическим проводником. В этом случае под действием блуждающего тока растворяется именно анод  $C$  и коррозия основной конструкции в зоне  $A'$  будет полностью прекращена. Блуждающие токи растворяют металл на анодных участках в соответствии с законом Фарадея. Эти токи могут достигать несколько ампер, что должно приводить к большим коррозионным разрушениям. Например, прохождение анодного тока в течение одного года силой в 1 А вызовет растворение: железа – 9,1 кг, цинка – 10,7, свинца – 33,4 кг. При осуществлении электродренажа важно правильно определить анодные зоны  $A'$ , при ошибочном соединении вместо них катодных зон  $A''$  металлическим проводником с рельсом  $B$  коррозия подземного сооружения резко возрастет на участке  $A'$ .

Существует способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите. Этим способом является получение сплавов, которое называют *легированием*. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия имеет место, хотя и с малой скоростью. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Установлено правило, названное правилом Таммана, согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве  $\frac{1}{8}$  атомной доли, т. е. один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность *защитных пленок*:

лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они непригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить механические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях невелик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из каменноугольной смолы (битума).

В некоторых случаях пигменты красок выполняют также роль ингибиторов коррозии (об ингибиторах будет сказано далее). К числу таких пигментов относятся хроматы стронция, свинца и цинка ( $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ).

Часто под лакокрасочный слой наносят *грунтовки*. Пигменты, входящие в ее состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количе-

ство пигмента и становится менее коррозионноактивной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик  $Pb_3O_4$ .

Вместо грунтовки иногда проводят *фосфатирование* поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа(III), марганца(II) или цинка(II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту  $H_3PO_4$ . В заводских условиях фосфатирование проводят при температуре 99–97 °С в течение 30–90 мин. В образование фосфатного покрытия вносят вклад металл, растворяющийся в фосфатирующей смеси, и оставшиеся на его поверхности оксиды. Для фосфатирования поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Большинство из них состоит из смеси фосфатов марганца и железа. Возможно, наиболее распространенным препаратом является Мажеф – смесь дигидрофосфатов марганца  $Mn(H_2PO_4)_2$ , железа  $Fe(H_2PO_4)_2$  и свободной фосфорной кислоты. Название препарата состоит из первых букв компонентов смеси. По внешнему виду Мажеф – это мелкокристаллический порошок белого цвета с соотношением между марганцем и железом от 10:1 до 15:1. Он состоит из 46–52 %  $P_2O_5$ ; не менее 14 % Mn; 0,3–3 % Fe. При фосфатировании Мажефом стальное изделие помещают в его раствор, нагретый примерно до температуры 100 °С. В растворе происходит растворение с поверхности железа с выделением водорода, а на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-черного цвета. При достижении толщины слоя определенной величины дальнейшее растворение железа прекращается. Пленка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна от растворов солей и даже слабых растворов кислот. Таким образом, фосфатная пленка может служить лишь грунтом для последовательного нанесения органических защитных и декоративных покрытий – лаков, красок, смол. Процесс фосфатирования длится 40–60 мин. Для его ускорения в раствор вводят 50–70 г/л нитрата цинка. В этом случае время сокращается в 10–12 раз.

**Силикатные покрытия.** Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напудриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают

его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или за­гашенные. Их компонентами являются  $\text{SiO}_2$  (основная масса),  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ . Кроме того, вводят вспомогательные материалы: окис­лители органических примесей, оксиды, способствующие сцеплению эмали с эмалируемой поверхностью, глушители, красители. Эмалиру­ющий материал получают сплавлением исходных компонентов, из­мельчением в порошок и добавлением 6–10 % глины. Эмалевые по­крытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий. Эмали обладают высокими защитными свойствами, кото­рые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высо­кая стойкость при повышенных температурах. К основным недостат­кам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечи­вает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии ис­пользуют **цементные покрытия**. Поскольку коэффициенты теплово­го расширения портландцемента и стали близки, то он довольно широ­ко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных по­крытий тот же, что и эмалевых, – высокая чувствительность к механи­ческим ударам.

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является **покрытие их слоем других металлов**. Покрывающие металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами:

- горячее покрытие – кратковременное погружение в ванну с рас­плавленным металлом;
- гальваническое покрытие – электроосаждение из водных раство­ров электролитов;
- металлизация – напыление;
- диффузионное покрытие – обработка порошками при повышен­ной температуре в специальном барабане;

Существуют и другие методы нанесения металлических покрытий. Например, разновидностью диффузионного способа является погруже­ние изделий в расплав хлорида кальция, в котором растворены нано­симые металлы.

В производстве широко используется химическое нанесение металлических покрытий на изделия. Процесс химического металлизации является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно наносить защитное покрытие не на любой металл.

Газотермическое напыление представляет собой перенос расплавленных частиц материала на обрабатываемую поверхность газовым или плазменным потоком. Покрытия, образованные таким методом, отличаются термо- и износостойкостью, хорошими антикоррозионными, антифрикционными и противозадирными свойствами, электроизоляционной или электропроводной способностью. В качестве напыляемого материала выступают проволоки, шнуры, порошки из металлов, керамики и металлокерамики.

Плакирование представляет собой нанесение металла термомеханическим способом: путем пластичной деформации и сильного сжатия. Чаще всего таким образом создают защитные, контактные или декоративные покрытия на деталях из стали, алюминия, меди и их сплавов. Плакирование осуществляют в процессе горячей прокатки, прессования, экструзии, штамповки или сваривания взрывом.

Металлические покрытия подразделяют на две группы:

- коррозионностойкие;
- протекторные.

Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, т. е. в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. Они более электроотрицательны по отношению к железу.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью. Первое в больших количествах идет на кровли домов, а второе – на

изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил повар Н. Ф. Аппер в 1810 г. И то и другое железо получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо-металла. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса (коррозии).

Другим важнейшим, широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – **ингибиторов**. *Ингибиторы коррозии* – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях современного промышленного производства и сельского хозяйства: при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения металлоизделия в межоперационный период, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику частных электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды). По механизму действия ингибиторы подразделяются на адсорбционные и пассивационные.

Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

Ингибиторы, в соответствии с Х. Фишером, можно сгруппировать следующим образом.

1. Экранирующие, т. е. покрывающие поверхность металла тонкой пленкой. Пленка образуется в результате поверхностной адсорбции. При воздействии физических ингибиторов химических реакций не происходит

2. Данную большую группу ингибиторов составляют пассиваторы-ингибиторы, вызывающие формирование на поверхности металла защитной пленки и способствующие переходу металла в пассивное состояние. При этом имеет место сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Наиболее широко ингибиторы-пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксила. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов такого рода выступают только такие ионы, которые могут легко восстанавливаться.

3. Катодные – повышающие перенапряжение катодного процесса. Они замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот. К таким ингибиторам относятся соли или окислы мышьяка и висмута.

Эффективность действия ингибиторов зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Для их выбора требуется проведение исследований и испытаний.

Наиболее часто применяют следующие ингибиторы: нитрит натрия, добавляемый, например, к холодильным соляным растворам, фосфаты и силикаты натрия, бихромат натрия, различные органические амины, сульфобензил, крахмал, танин и т. п. Поскольку ингибиторы со време-

нем расходуются, они должны добавляться в агрессивную среду периодически. Количество ингибитора, добавляемого в агрессивные среды, невелико. Например, нитрита натрия добавляют в воду в количестве 0,01–0,05 %. Ингибиторы подбирают в зависимости от кислого или щелочного характера среды. Например, часто применяемый в качестве ингибитора нитрит натрия может использоваться в основном в щелочной среде и перестает быть эффективным даже в слабокислых средах.

**Применение противокоррозионных защитных покрытий.** Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяют большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, бипластмассы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы.

В настоящее время расширяется применение полимерных материалов, благодаря их ценным физико-химическим показателям, меньшему удельному весу и др. Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет новый химически стойкий материал – *шлакоситалл*. Значительные запасы и дешевизна исходного сырья – металлургических шлаков – обуславливают экономическую эффективность производства и применения шлакоситалла. Шлакоситалл по физико-механическим показателям и химической стойкости не уступает основным кислотоупорным материалам (керамике, каменному литью), широко применяемым в противокоррозионной технике.

Среди многочисленных полимерных материалов, применяемых за рубежом в противокоррозионной технике, значительное место занимают конструкционные пластмассы, а также стеклопластики, получаемые на основе различных синтетических смол и стекловолоконных наполнителей.

В настоящее время химическая промышленность выпускает значительный ассортимент материалов, обладающих высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред. Особое место среди этих материалов занимает *полиэтилен*. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, теплостоек до температуры +700 °С и т. д.

Другими направлениями использования полиэтилена в качестве химически стойкого материала являются порошкообразное напыление и дублирование полиэтилена стеклотканью. Широкое применение полиэтиленовых покрытий объясняется тем, что они, будучи одними из самых дешевых, образуют покрытия с хорошими защитными свой-

ствами. Покрытия легко наносятся на поверхность различными способами, в том числе пневматическим и электростатическим распылением.

Защитные покрытия силикатными эмалями применяют для изделий, работающих при высоких температурах, давлениях, в очень агрессивных, химически активных средах. Формирование эмалевого защитного покрытия возможно двумя способами: сухим (наносят порошок) или мокрым (пасту). Процесс нанесения эмали происходит в несколько этапов. Сначала наносят непосредственно на изделие порошкообразную грунтовую эмаль, которая улучшает адгезию, а также уменьшает термические и механические напряжения. Проводят спекание при температуре 880–920 °С. Далее покрывают слоем покровной эмали, потом спекают при температуре 840–860 °С. Если требуется нанести несколько слоев силикатной эмали, вышеописанные операции проводят поочередно еще несколько раз. Обычно изделия из чугуна покрывают двумя-тремя слоями силикатной эмали, общей толщиной до 1 мм.

Основным недостатком эмалевого защитного покрытия можно назвать низкую прочность при воздействии ударных нагрузок, т. е. растрескивание, скалывание. А также сложность и продолжительность процесса не позволяют сделать этот метод защиты распространенным.

Кроме того в противокоррозионной технике особого внимания заслуживают *монолитные полы* на основе синтетических смол. Высокая механическая прочность, химическая стойкость, декоративный вид – все эти положительные качества делают монолитные полы чрезвычайно перспективными.

*Продукция лакокрасочной промышленности* находит применение в различных отраслях промышленности и строительства в качестве химически стойких покрытий. Лакокрасочное пленочное покрытие, состоящее из последовательно наносимых на поверхность слоев грунтовки, эмали и лака, применяют для противокоррозионной защиты конструкций зданий и сооружений (ферм, ригелей, балок, колонн, стеновых панелей), а также наружных и внутренних поверхностей емкостного технологического оборудования, трубопроводов, газоходов, воздухопроводов вентиляционных систем, которые в процессе эксплуатации не подвергаются механическим воздействиям твердых частиц, входящих в состав среды.

В последнее время большое внимание уделяют получению и применению *комбинированных покрытий*, поскольку в ряде случаев использование традиционных методов защиты является неэкономичным. В качестве комбинированных покрытий, как правило, используют цинковое покрытие с последующей окраской. При этом цинковое покрытие играет роль грунтовки.

Перспективно применение *резин* на основе бутилкаучука, которые отличаются от резин на других основах повышенной химической стойкостью в кислотах и щелочах, включая концентрированную азотную и серную кислоты. Высокая химическая стойкость резин на основе бутилкаучука позволяет более широко применять их при защите химической аппаратуры.

В число наиболее распространенных полимеров, применяющихся для защиты металлов от коррозии, входят полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, фторопласты, эпоксидные смолы и др. Полимерное покрытие осуществляется методами окунания, газотермического или вихревого напыления, обычной кистью. Остывая, оно образует на поверхности сплошную защитную пленку толщиной несколько миллиметров.

Разновидностью полимерных являются антифрикционные твердосмазочные покрытия. Внешне эти материалы похожи на краски, однако вместо пигментов они содержат высокодисперсные частицы твердых смазочных веществ, которые равномерно распределены в смеси связующих компонентов и растворителей. Основу покрытий могут составлять дисульфид молибдена, графит, политетрафторэтилен (ПТФЭ) и прочие твердые смазки. В качестве связующих применяют акриловые, фенольные, полиамид-имидные, эпоксидные смолы, титанат, полиуретан и некоторые другие специальные компоненты.

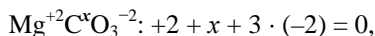
Антифрикционные твердосмазочные покрытия, а также специальные растворители и очистители для предварительной подготовки поверхностей разрабатывает российская компания «Моденжи». Материалы MODENGY применяются в средне- и тяжело нагруженных узлах трения скольжения (направляющих, зубчатых передачах, подшипниках и т. д.), на деталях двигателей внутреннего сгорания (юбках поршней, вкладышах валов, дроссельной заслонке), в резьбовом крепеже, пластиковых и металлических элементах автомобилей (замках, петлях, пружинах, механизмах регулировки и т. д.), в других парах трения металл-металл, металл-резина, полимер-полимер, металл-полимер.

Данные способы находят широкое применение в промышленности в силу многих своих преимуществ – уменьшения потерь материалов, увеличения толщины покрытия, наносимого за один слой, уменьшения расхода растворителей, улучшения условий производства окрасочных работ и т. д.

## 5. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ

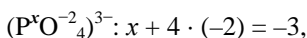
**Задание 1.** Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

*Решение.* Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона. Обозначим искомую степень окисления через  $x$  и составим следующие уравнения:



откуда

$$x = +4.$$
$$\text{Mg}^{+2}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}.$$



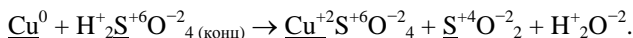
откуда

$$x = +5.$$
$$(\text{P}^{+5}\text{O}^{-2}_4)^{3-}.$$

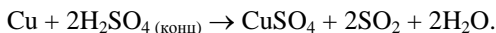
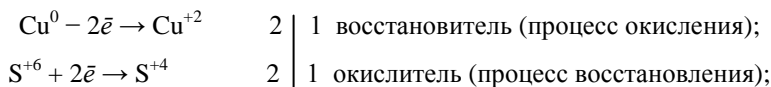
При составлении ОВР в настоящее время используют метод электронного баланса, исходя из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

**Задание 2.** Расставить коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции. Указать окислитель и восстановитель.

*Решение.* 1. Определим степени окисления элементов:



2. Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления:



$\text{H}_2\text{SO}_4$  – окислитель (процесс восстановления);

$\text{Cu}$  – восстановитель (процесс окисления).

**Задание 3.** Удельная электропроводность ( $\chi$ ) 0,01; 0,1 и 1 н. растворов  $\text{KCl}$  при  $18^\circ$  соответственно равна 0,11; 1,02 и 9,06  $\text{См/м}$ . Рассчитать кажущуюся степень диссоциации при этих концентрациях.

*Решение.*  $\lambda_{\infty} = (\lambda_+ + \lambda_-) = \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) = 6,4 + 6,6 = 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ .

Выразив из формулы  $\lambda_V = \chi / C$ , для трех концентраций получим:

$$0,11 \text{ См/м} : 0,01 \text{ кмоль/м}^3 = 11 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль};$$

$$1,02 \text{ См/м} : 0,1 \text{ кмоль/м}^3 = 10,2 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль};$$

$$9,06 \text{ См/м} : 1 \text{ кмоль/м}^3 = 9,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}.$$

И выразив  $\alpha = \lambda_V / \lambda_{\infty}$ , получим:

$$11 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} : 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,85;$$

$$10,2 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} : 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,78;$$

$$9,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} : 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,70.$$

При концентрациях 0,01; 0,1 и 1 моль/л кажущаяся степень диссоциации калий хлорида составляет 85, 78 и 70 % соответственно.

**Задание 4.** Определить, на каком расстоянии необходимо расположить 2 пластины  $2 \times 3$  см, погруженные в водопроводную воду, чтобы при подключении к 220 В мощность составила 500 Вт. Установить, сколько времени потребуется для нагрева 0,5 л воды от 20 до  $100^\circ\text{C}$ . Жесткость воды  $\approx 7$  ммольэкв/л принять представленной гидрокарбонатом кальция. Теплоемкость воды составляет 4,18  $\text{Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$ .

*Решение.*  $7 \text{ ммольэкв/дм}^3 = 0,007 \text{ кмольэкв/м}^3$ ;  $\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-) = 1 \cdot 0,007 \text{ кмоль/м}^3 (5,07 + 5,03) \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,0707 \text{ См/м}$ .

Выразим:

$$R_{\text{уд}} = 1 / \chi = 1 : 0,0707 \text{ См/м} = 14,14 \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Зная из электротехники, что  $I = 500 \text{ Вт} / 220 \text{ В} = 2,27 \text{ А}$ ,  $R = 220 \text{ В} / 2,27 \text{ А} = 96,9 \text{ Ом}$  и сечение проводника в системе СИ  $2 \times 3 \text{ см} = 0,02 \cdot 0,03 \text{ м} = 0,0006 \text{ м}^2$ , определим:

$$L = R \cdot S / R_{\text{уд}} = 96,9 \text{ Ом} \cdot 0,0006 \text{ м}^2 : 14,14 \text{ Ом} \cdot \text{м} = 0,004 \text{ м}.$$

Тепла потребуется:

$$100 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 4,18 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}) \cdot 500 \text{ г} = 167200 \text{ Дж}.$$

Время понадобится:

$$167200 \text{ Дж} / 500 \text{ Вт} = 334,4 \text{ с} = 5 \text{ мин } 35 \text{ с}.$$

Таким образом, расстояние между электродами должно составлять 4 мм; потребуется 5 мин 35 с.

**Задание 5.** В ячейку для измерения электропроводности последовательно поместили совершенно чистую воду, 0,0001 н. растворы NaCl, NaOH, HCl. Сопротивление составило 5,0 МОм, 23,2 кОм, 11,8 кОм, 6,63 кОм соответственно. По приведенным данным без использования таблиц и других справочных данных оцените ионное произведение воды при температуре опыта.

*Решение.* Найдем проводимость всех четырех растворов:

$$1 : 5,2 \text{ МОм} = 1 : 5000000 \text{ Ом} = 0,00000020 \text{ См} = 0,20 \text{ мкСм};$$

$$1 : 23,2 \text{ кОм} = 1 : 23000 \text{ Ом} = 0,00004347 \text{ См} = 43,47 \text{ мкСм};$$

$$1 : 11,8 \text{ кОм} = 1 : 11800 \text{ Ом} = 0,00008475 \text{ См} = 84,75 \text{ мкСм};$$

$$1 : 6,63 \text{ кОм} = 1 : 6630 \text{ Ом} = 0,0001508 \text{ См} = 150,8 \text{ мкСм}.$$

Если сложить проводимости растворов HCl и NaOH, то это будет эффект от ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  при концентрации каждого 0,0001 моль/л. Если из этой суммы вычесть проводимость раствора NaCl, останется проводимость суммы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  при концентрации каждого 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>.

$$150,8 + 84,75 - 43,47 = 192,08 \text{ мкСм}.$$

Эта проводимость в  $192,08 : 0,20 = 960,4$  раза больше, чем проводимость совершенно чистой воды. Поэтому с учетом того, что в совершенно чистой воде ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  поровну, каждого из них тоже будет в это же число раз меньше, чем 0,0001. В совершенно чистой воде получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 0,0001 : 960,4 = 0,000000104 = 1,04 \cdot 10^{-7}.$$

Ионное произведение составит:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (1,04 \cdot 10^{-7})^2 = 1,08 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, при неуказанной температуре опыта  $K_w = 1,08 \cdot 10^{-14}$ .

**Задание 6.** Для изготовления жидкостного высоковольтного резистора ниппельную трубку внутренним диаметром 0,5 мм и длиной 5 м заполнили физиологическим раствором (0,9%-ный NaCl). Рассчитать сопротивление и мощность при напряжении 10 кВ.

*Решение.* При концентрации <1 % плотность растворов  $\approx 1 \text{ г/см}^3$ . 0,9%-ный раствор – это значит, что 0,9 г NaCl на 100 г, или 9 г на 1000 г раствора, что соответствует  $9 \text{ г/дм}^3$ . Разделив на молярную массу NaCl ( $23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$ ), получим:

$$C = 9 \text{ г/дм}^3 : 58,50 \text{ г/моль} = 0,1538 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-) = 1 \cdot 0,1538 \cdot (4,28 + 6,6) = 1,6733 \text{ См/м};$$

$$R_{\text{уд}} = 1 / \chi = 1 : 1,6733 = 0,5976 \text{ Ом} \cdot \text{м};$$

$$\text{Радиус } 0,25 \text{ мм} = 0,00025 \text{ м}.$$

Сечение узнаем следующим образом:

$$\pi r^2 = 3,14 \cdot (0,00025)^2 = 1,9635 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2.$$

$$R = 0,5976 \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot 5 \text{ м} / 1,9635 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 = 15217723 \text{ Ом} = 15,2 \text{ МОм}.$$

$$I = 10000 \text{ В} / 15217723 \text{ Ом} = 0,0006571 \text{ А};$$

$$P = 10000 \text{ В} \cdot 0,0002347 \text{ А} = 6,57 \text{ Вт}.$$

**Задание 7.** Классификация электродов.

*Решение.* В зависимости от вида константы равновесия электроды, на которых протекает окислительно-восстановительная реакция, часто подразделяют на электроды 1, 2-го и 3-го родов.

1-й род – это простейший электрод: металл в растворе собственной соли типа процесса по уравнению ( $\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^2_{+ (\text{в растворе})} + 2e^-_{(\text{на металле})}$ ) для меди. Так как концентрация может меняться только у ионов металла, а твердые вещества во всех константах равновесия принимают за единицу, для электрода 1-го рода константа равновесия просто равна концентрации ионов металла  $K_{eq} = [\text{Me}^{z+}]$ .

2-й род – это металл, покрытый нерастворимым осадком с катионом этого металла в растворе с анионом-осадителем, например серебряный электрод, покрытый осадком хлорида серебра в растворе, содержащем хлориды. Для токообразующей реакции на этом электроде  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}\downarrow + e^-$  константу равновесия запишем в виде

$$K_p = \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

Следует отметить, что в практической электрохимии чаще всего именно хлоридно-серебряный электрод используют вместо нормального водородного.

Также используют кадмиевый электрод, покрытый гидроксидом кадмия в гидроксилсодержащем растворе. Для реакции  $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2e^-$  константу равновесия запишем в виде

$$K_p = \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}.$$

К электродам 3-го рода относят все остальные, где константа равновесия имеет более сложный вид.

**Задание 8.** Вычислить ЭДС гальванического элемента



и составить электронные уравнения процессов, протекающих на электродах.

*Решение.* Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить значения потенциалов электродов (прил. 1). Стандартный потенциал системы  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$  равен  $-0,76 \text{ В}$ , а системы  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  равен  $+0,8 \text{ В}$ . Учитывая, что концентрация раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  равна  $0,1 \text{ М}$ , а  $\text{AgNO}_3$  –  $0,001 \text{ М}$ , вычислим значения потенциалов электродов, используя уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Ag}} = 0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,62 \text{ В}.$$

Так как  $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Zn}}$ , серебряный электрод будет служить катодом, а цинковый – анодом. Электродвижущую силу элемента определяют как разность потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,62 - (-0,79) = 1,41 \text{ В.}$$

На цинковом электроде будет протекать процесс окисления  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ , а на серебряном – процесс восстановления  $\text{Ag}^{+1} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$ .

Суммарное уравнение реакции имеет вид  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^{+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ .

**Задание 9.** Рассчитать разницу потенциалов и составить схему гальванического элемента:

а) из медной пластины в растворе  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ ;

б) серебряной пластины в растворе  $[\text{Ag}^{+}] = 0,5$ .

*Решение.* К каждой пластине возьмем значения  $E^{\circ}$  из прил. 1, подставляя  $z = 2$  электрона для медного и  $z = 1$  для серебряного электродов, а в качестве констант концентрации поставим концентрации ионов металлов (оба электрода 1-го рода). Таким образом, получим:

$$E_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = +0,3075 \text{ В.}$$

$$E_{(\text{Ag}^{+} / \text{Ag})} = +0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,5 = +0,7822 \text{ В.}$$

$$\Delta E = +0,7822 - (+0,3075) = 0,4747 \text{ В.}$$

Схема имеет вид  $(+)\text{Ag} \mid [\text{Ag}^{+}] 0,5 \parallel [\text{Cu}^{2+}] 0,1 \mid \text{Cu}(-)$ .

**Задание 10.** Рассчитать разницу потенциалов и составить схему гальванического элемента:

а) из железного электрода, покрытого осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в 0,1 н. растворе щелочи;

б) платиновой пластины в растворе с  $[\text{MnO}_4^{-}] = 0,01$ ;  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,001$ ;  $[\text{H}^{+}] = 0,1$ .

*Решение.* Электрод (а) – 2-го рода, 0,1 н. раствор щелочи (по умолчанию диссоциацию щелочей принимаем полной) соответствует  $[\text{OH}^{-}] = 0,1$ .

$$E_{(\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe} + 2\text{OH}^{-})} = -0,876 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,1^2} = -0,817 \text{ В.}$$

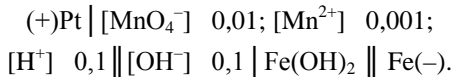
Электрод (б) – 3-го рода.

Для токообразующей реакции  $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$  константа равновесия будет иметь вид

$$K_p = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

По уравнению Нернста получим:

$$E = +1,56 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,01 \cdot 0,1^2}{0,001} = +1,48 \text{ В.}$$



Таким образом,  $\Delta E = +1,488 - (-0,817) = 2,305 \text{ В.}$

**Задание 11.** Рассчитать потенциал водородного электрода в 30%-ной серной кислоте ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ), приняв ее диссоциацию, равной 70 % в среднем по обеим ступеням. Давление водорода составляет 97 кПа.

*Решение.* Найдем молярную концентрацию серной кислоты, взяв для расчета  $V = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$ .

$$m(\text{p-ра}) = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,22 \text{ г/см}^3 = 1220 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220 \text{ г} \cdot 0,3 = 366 \text{ г.}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 366 / 98 = 3,735 \text{ моль.}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = n / V = 3,735 \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot \alpha \cdot C_{\text{кислоты}} = 2 \cdot 0,7 \cdot 3,735 = 7,47.$$

Затем давление водорода выразим в атмосферах, учитывая, что  $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} / 97000 : 101325 = 0,9573 \text{ атм.}$

Для токообразующей реакции  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$  получим:

$$E_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)} = 0,008 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,47^2}{0,9573} = +0,052 \text{ В.}$$

**Задание 12.** Рассчитать потенциал медного электрода в растворе 2,688 г  $\text{CuSO}_4$  в  $25 \text{ см}^3$  раствора ( $\alpha = 60 \%$ ).

*Решение.*  $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль.}$

$$n(\text{CuSO}_4) = m / M = 2,688 : 160 = 0,0168 \text{ моль.}$$

$$C(\text{CuSO}_4) = n / V = 0,0168 \text{ моль} / 0,025 \text{ дм}^3 = 0,6722 \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha \cdot C_{\text{соли}} = 0,6 \cdot 0,6722 = 0,403 \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитаем потенциал медного электрода:

$$E_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,403 = +0,325 \text{ В.}$$

**Задание 13.** При пропускании тока силой 5 А через водный раствор  $\text{CuSO}_4$  на аноде образовалось 1,12 л кислорода (н. у.). Установить, в течение какого времени проводили электролиз.

*Решение.* Для решения задачи уравнение Фарадея представим в следующем виде:

$$V = V_3 \cdot I \cdot \tau / F,$$

где  $V$  – объем выделившегося газа, л;

$V_3$  – молярный объем эквивалента газа, л;

$I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время проведения электролиза;

$F$  – постоянная Фарадея.

Решим это уравнение относительно времени  $\tau$ :

$$\tau = \frac{V \cdot F}{V_3 \cdot I} = \frac{1,12 \cdot 96\,500}{5,6 \cdot 5} = 3860 \text{ с} = 1,07 \text{ ч.}$$

**Задание 14.** Вычислить массу хрома, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 10 А в течение 0,5 ч через раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

*Решение.* Массу хрома определим по уравнению закона Фарадея:

$$m = M_{\text{экв}} \cdot I \cdot \tau / F.$$

Молярная масса эквивалента хрома равна:

$$M_{\text{экв}}(\text{Cr}) = A_{\text{Cr}} / 3 = 52 : 3 = 17,33 \text{ г/моль.}$$

Выражаем время в секундах: 0,5 ч = 1800 с.

Тогда  $m = 17,33 \cdot 10 \cdot 1800 : 96500 = 3,23 \text{ г.}$

**Задание 15.** Электролитическое хромирование проводят из раствора  $\text{CrO}_3$  с плотностью тока 40 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току составляет 18 %. Плотность хрома – 7,14 г/см<sup>3</sup>. Установить, какой ток и в течение какого времени необходимо пропускать для нанесения покрытия 40 мкм на деталь площадью 0,5 м<sup>2</sup>.

*Решение.* 1 м = 10 дм; 1 м<sup>2</sup> = (10 дм)<sup>2</sup> = 100 дм<sup>2</sup>.

Значит, 0,5 м<sup>2</sup> = 50 дм<sup>2</sup>. Рабочий ток составит: 40 А/дм<sup>2</sup> · 50 дм<sup>2</sup> = 2000 А.

Для нахождения количества хрома необходимо найти объем покрытия, для чего единицы площади и толщины переведем в см<sup>3</sup>:

$$0,5 \text{ м}^2 = 5000 \text{ см}^2.$$

$$40 \text{ мкм} = 0,04 \text{ мм} = 0,004 \text{ см.}$$

$$V = 5000 \text{ см}^2 \cdot 0,004 \text{ см} = 20 \text{ см}^3.$$

$$m(\text{Cr}) = V \cdot \rho = 20 \text{ см}^3 \cdot 7,14 \text{ г/см}^3 = 142,8 \text{ г.}$$

$$n(\text{Cr}) = m / M = 142,8 : 52 = 2,75 \text{ моль.}$$

Так как степень окисления Cr в  $\text{CrO}_3$  равна +6, на восстановление 1 Cr до металла нужно 6 электронов. По стехиометрии  $n(e^-) = 6 \cdot 2,75 = 16,5$  моль. А с учетом того, что только 18 % тока идет на полезный процесс, а остальное электричество – на побочные процессы, то  $n(e^-) = 16,5 \text{ моль} / 0,18 = 91,67$  моль. Переведем это в электрические единицы заряда, задействовав постоянную Фарадея:  $91,67 \cdot 96485 = 8844458 \text{ А} \cdot \text{с}$ .

$$t = 8844458 : 2000 = 4422 \text{ с} = 1 \text{ ч } 13 \text{ мин } 42 \text{ с.}$$

Таким образом, рабочий ток составляет 2000 А, время – 1 ч 14 мин.

**Задание 16.** Токообразующая реакция свинцово-кислотного аккумулятора при разряде  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; серная кислота в форме 30%-ного водного раствора; действующие вещества составляют 65 % от массы аккумулятора. Разряжать свинцовый аккумулятор можно не более чем на 60 %. Требуется рассчитать для этих условий емкость свинцового аккумулятора в ампер-часах и киловатт-часах на килограмм массы аккумулятора. Выходы по току принять за 100 %. Составить схему элемента с учетом, что  $\text{PbO}_2$  нанесен на сетку из сплава PbSb.

*Решение.* Рассчитаем массу веществ на 1 моль стехиометрического уравнения. Это 1 моль Pb (207 г) + 1 моль  $\text{PbO}_2$  ( $207 + 16 \cdot 2 = 239$  г) + 2 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чистой серной кислоты 2 моль  $\cdot M = 2 \text{ моль} \cdot (2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16) \text{ г/моль} = 196$  г. С учетом того, что ее в растворе 30 %, масса раствора составит  $196 \text{ г} / 0,3 = 653,33$  г. Общая масса веществ  $207 + 239 + 653,33 = 1099,33$  г. Вещества составляют 65 % аккумулятора. Значит, устройство с выводами, корпусом и т. п. будет иметь массу  $1099,33 : 0,65 = 1692 \text{ г} = 1,692 \text{ кг}$ .

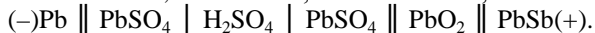
При реакции 1 моль стехиометрического уравнения переносится 2 моль электронов, или  $2 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл/моль} = 192970 \text{ А} \cdot \text{с} = 53,6 \text{ А} \cdot \text{ч}$ . Из них можно тратить не более 60 %, что составит  $53,6 \times 0,6 = 32,2 \text{ А} \cdot \text{ч}$ . На 1 кг массы  $32,2 \text{ А} \cdot \text{ч} / 1,692 \text{ кг} = 19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ .

Реакция на аноде (–) – окисление металлического свинца до сульфата свинца(II). По прил. 1  $E(\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) = -0,3563 \text{ В}$ .

Реакция на катоде (+) – восстановление  $\text{PbO}_2$  до  $\text{PbSO}_4$  в присутствии  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Потенциал этой полуреакции составляет +1,69 В.

$$\Delta E = +1,69 - (-0,3563) = 2,0463 \text{ В.}$$

$$19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг} \cdot 2,0463 \text{ В} = 38,88 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг} = 0,03888 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг.}$$



Емкость свинцового аккумулятора в ампер-часах составляет  $19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$  и киловатт-часах –  $0,03888 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ .

Мы считали на одну ячейку. Если соединим 6 ячеек, то масса возрастет в 6 раз, а ампер-часов останется столько же. Шестиячеечный аккумулятор на килограмм массы будет иметь в 6 раз меньше ампер-часов ( $19 : 6 = 3,16 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ ). То есть стандартный для легкового автомобиля  $65 \text{ А} \cdot \text{ч}$  шестиячеечный аккумулятор будет иметь массу  $\approx 20,5 \text{ кг} = 65 : 3,16$ . Что соответствует реальным устройствам.

**Задание 17.** Железная пластинка, частично покрытая цинком, находится во влажном воздухе и сильноокислой среде. Установить, какой вид коррозии наблюдается. Дать мотивированный ответ, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии. Указать, какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях.

*Решение.* Чистые металлы вне контакта с другими металлами практически не подвергаются коррозии. При соприкосновении двух металлов в присутствии электролита образуется гальванический элемент, возникает разность потенциалов и начинается корродировать тот металл, у которого величина электродного потенциала имеет наименьшую алгебраическую величину, т. е. наиболее активный. В данном примере наблюдается электрохимическая коррозия. В гальванической паре  $\text{Zn} / \text{Fe}$  у цинка величина электродного потенциала равна  $-0,76 \text{ В}$ , а у железа  $-0,44 \text{ В}$ . Поэтому в первую очередь начинает корродировать цинк, а железо остается неповрежденным.

Анод (цинк):  $2\text{Zn}^0 - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ .

Катод (железо):  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ .

В итоге:  $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Продуктом коррозии во влажном воздухе является гидроксид цинка.

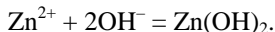
Процесс коррозии в кислой среде в той же гальванической паре  $\text{Zn} / \text{Fe}$  протекает следующим образом:

$\text{Zn}^0 / \text{Fe}^0 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2^0$ ;

анод (цинк):  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ;

катод (железо):  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$ .

Атомы цинка, окисляясь, посылают электроны железу, а сами переходят в раствор в виде ионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ), где, соединяясь с ионами  $\text{OH}^-$ , образуют  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :



Ионы водорода ( $2\text{H}^+$ ) принимают электроны и восстанавливаются до  $\text{H}_2$ . Таким образом, продуктами коррозии в гальванопаре  $\text{Zn} / \text{Fe}$  в кислой среде являются гидроксид цинка и свободный молекулярный водород, который выделяется на поверхности железа.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

### Стандартные электродные потенциалы при температуре 298 К

Восстановленная форма	Количество электронов	Окисленная форма	Потенциал, E°, В
Li	1	Li <sup>+</sup>	-3,045
K	1	K <sup>+</sup>	-2,93
Mg	2	Mg <sup>2+</sup>	-2,36
Al	3	Al <sup>3+</sup>	-1,66
Zn + 2OH <sup>-</sup>	2	Zn(OH) <sub>2</sub>	-1,245
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	-0,93
Fe + 2OH <sup>-</sup>	2	Fe(OH) <sub>2</sub>	-0,876
H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	2	2H <sub>2</sub> O	-0,83
S + 8OH <sup>-</sup>	6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-0,75
Cd + 2OH <sup>-</sup>	2	Cd(OH) <sub>2</sub>	-0,81
Zn	2	Zn <sup>2+</sup>	-0,76
S <sup>2-</sup> + 8OH <sup>-</sup>	8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-0,67
Fe(OH) <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	1	Fe(OH) <sub>3</sub>	-0,56
Fe	2	Fe <sup>2+</sup>	-0,44
Cd	2	Cd <sup>2+</sup>	-0,44
Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	PbSO <sub>4</sub>	-0,3563
Ni	2	Ni <sup>2+</sup>	-0,25
Sn	2	Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Pb	2	Pb <sup>2+</sup>	-0,13
H <sub>2</sub>	2	2H <sup>+</sup>	±0,00000
Cu <sup>+</sup>	1	Cu <sup>2+</sup>	+0,15
Ag + Cl <sup>-</sup>	1	AgCl (тв.)	+0,22234
Cu	2	Cu <sup>2+</sup>	+0,337
2Ag + 2OH <sup>-</sup>	2	Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	+0,34
4OH <sup>-</sup>	4	O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0,40
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+0,68
Fe <sup>2+</sup>	1	Fe <sup>3+</sup>	+0,77
Ag	1	Ag <sup>+</sup>	+0,80
Hg	2	Hg <sup>2+</sup>	+0,85
NO + 2H <sub>2</sub> O	3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+0,96
2Br <sup>-</sup>	2	Br <sub>2</sub>	+1,065
2H <sub>2</sub> O	4	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+1,23
Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+1,23
2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	6	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+1,33
2Cl <sup>-</sup>	2	Cl <sub>2</sub>	+1,36
Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+1,46
Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	5	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+1,56
PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2	PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+1,69
2H <sub>2</sub> O	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+1,77
2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+2,01

**Эквивалентные электрические проводимости некоторых ионов  
при температуре 18 °С**

Катион	$\lambda_{\infty}$ , См · м <sup>2</sup> /кмоль	Анион	$\lambda_{\infty}$ , См · м <sup>2</sup> /кмоль
H <sup>+</sup>	31,5	ОН <sup>-</sup>	17,1
Na <sup>+</sup>	4,28	Cl <sup>-</sup>	6,6
K <sup>+</sup>	6,4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,39	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,3
½Mg <sup>2+</sup>	4,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,5
½Ca <sup>2+</sup>	5,07	½CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,05
½Cu <sup>2+</sup>	4,53	½SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,84

**Предельные значения подвижности ионов при температуре 298 К (Ом<sup>-1</sup> · м<sup>2</sup>/моль)**

Катионы	$l_K$	Анионы	$l_A$
Ag <sup>+</sup>	6,91	Br <sup>-</sup>	7,81
⅓Al <sup>3+</sup>	6,30	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
½Ba <sup>2+</sup>	6,36	1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,93
½Ca <sup>2+</sup>	5,95	1/2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,36
½Co <sup>2+</sup>	5,28	Cl <sup>-</sup>	7,63
½Cu <sup>2+</sup>	5,66	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,45
H <sup>+</sup>	35,00	HCOO <sup>-</sup>	5,40
K <sup>+</sup>	7,35	HS <sup>-</sup>	6,50
Na <sup>+</sup>	5,03	I <sup>-</sup>	7,88
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,35	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,14
½Ni <sup>2+</sup>	5,40	OH <sup>-</sup>	19,90
½Zn <sup>2+</sup>	5,66	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,98

**Перенапряжение выделения H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на электродах**

Электрод	Перенапряжение, В	
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pt (чернь)	0	+0,24
Pt (компактная)	-0,08	+0,44
Au	-0,02	+0,52
Hg	-0,57	-
Ag	-0,10	+0,40
C (графит)	-0,14	-
Cu	-0,19	+0,25
Cd	-0,39	+0,42
Pb	-0,40	+0,30
Ni	-0,14	+0,12
Fe	-0,17	+0,24
Zn	-0,48	-

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	4
1.1. Основные понятия.....	4
1.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	6
2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....	8
2.1. Электропроводность растворов.....	8
2.2. Молярная электрическая проводимость.....	10
2.3. Гальванический элемент.....	14
2.4. Электродный потенциал и уравнение Нернста.....	17
2.5. Классификация электродов.....	19
3. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	25
3.1. Основные понятия.....	25
3.2. Процессы на электродах.....	26
3.3. Электролиз с растворимым анодом.....	28
3.4. Аккумуляторы.....	28
4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	32
4.1. Характеристики и сущность коррозионных процессов.....	32
4.2. Классификация коррозионных процессов.....	34
4.3. Количественная оценка коррозии.....	44
4.4. Методы защиты от коррозии.....	46
5. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ.....	60
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	70