

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

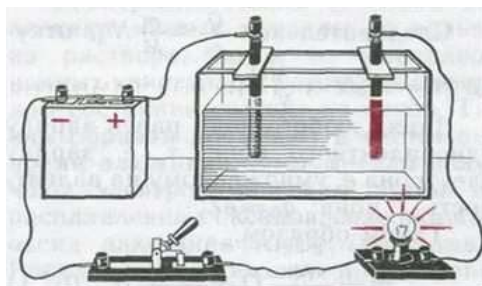
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**ЛЕКЦИЯ:
ЭЛЕКТРОЛИЗ
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ
ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ**

Для студентов инженерно-технологического факультета



Гродно 2016

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Р 13

Рецензент: доктор биологических наук, доцент А.Ф. Макаричков

Апанович, З.В.

Электролиз. Коррозия металлов и методы защиты металлов от коррозии. Лекция по курсу «Общая химия» для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. – Гродно : ГГАУ, 2016. – 31 с.

Учебно-методическое пособие включает лекции по отдельным темам курса «Общая химия» и предназначено для контролируемой самостоятельной работы студентов инженерно – технологического факультета. Использование таких пособий, в которых рассмотрены важнейшие теоретические вопросы в доступной и сжатой форме, позволит студентам быстрее и эффективнее изучить материал.

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно - технологического факультета УО «ГГАУ» (Протокол №10 от 29.06.2016 г.).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2016

© Апанович З.В., 2016

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Вопросы:

Стр.

1. Электролиз как окислительно - восстановительный процесс. Электролиз расплавов электролитов. Электролиз водных растворов электролитов. Практическое использование электролиза. Электролитическое получение и рафинирование металлов. Аккумуляторы. 4
2. Коррозия металлов. Методы защиты от металлов .. 22

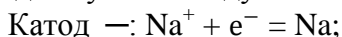
Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворах или расплавах электролитов под действием электрического тока.

Электрический ток подается на электроды, опущенные в раствор или расплав электролита. На аноде при электролизе, как и в гальваническом элементе, происходит процесс окисления, на катоде – процесс восстановления. Однако, в отличие от гальванического элемента, при электролизе анодом является положительно заряженный электрод (анод присоединяется к положительному полюсу внешнего источника электрического тока), катодом – отрицательно заряженный электрод (катод присоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока). Ионы, образующиеся при диссоциации электролита, перемещаются к катоду (катионы) и аноду (анионы), где и происходят окислительно-восстановительные процессы.

Рассмотрим, например, электролиз расплава NaCl. В расплаве хлорида натрия образуются ионы:



Под действием электрического поля катионы Na^+ движутся к катоду и на катоде восстанавливаются, анионы Cl^- движутся к аноду и на аноде окисляются:



$2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ – суммарный процесс в ионном виде;

$\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ – молекулярное уравнение электролиза.

На катоде выделяется металлический натрий, на аноде – газообразный хлор.

Минимальный потенциал, при котором процесс электролиза становится возможным, называется **потенциалом (напряжением) разложения** Уразл. или

выделения. Его находят вычитанием электродного потенциала катода из соответствующего значения электродного потенциала анода. Например, потенциал разложения хлорида цинка равен $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В}$. Эта разность потенциалов, или ЭДС внутреннего **гальванического элемента**, возникающего в результате выделения на электродах продуктов электролиза, имеет направление, противоположное внешней ЭДС, которая служит источником тока. Поэтому электролиз возможен при условии компенсации внутренней ЭДС внешним напряжением. Часто реально необходимый потенциал разложения электролита оказывается больше теоретической величины. Эта разность называется **перенапряжением**.

Напряжение разложения складывается из потенциала поляризации ($\Delta E_{\text{поляр.}}$) и перенапряжения на катоде и аноде:

$$\text{Уразл} = \Delta E_{\text{поляр}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}$$

Перенапряжение на катоде обозначают $\eta_{\text{к}}$, перенапряжение на аноде $\eta_{\text{а}}$. Величина перенапряжения зависит от природы процесса и очень многих факторов (концентрации, температуры, материала электрода и т.д.). На практике перенапряжение учитывается в случаях, когда на электродах выделяются газы. При выделении металлов на катоде перенапряжение равно нулю.

Значения $\eta_{\text{к}}$ и $\eta_{\text{а}}$ для различных газообразных веществ и электродов, изготовленных из различных материалов, имеются в справочниках.

При электролизе водных растворов на катоде могут восстанавливаться:

- 1) ионы металлов, например Cu^{2+} ;

2) ионы водорода в **кислой среде**: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ при $\text{pH} = 0$ и $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,41\text{В}$ при $\text{pH} = 7$);

3) молекулы воды в **нейтральной и щелочной среде**: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($E = -0,41\text{В}$ при $\text{pH} = 0$ и $E = -0,83\text{В}$ при $\text{pH} = 14$).

Из нескольких возможных электрохимических процессов на катоде протекает тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Так, на катоде будут восстанавливаться окисленные формы, имеющие наибольший электродный потенциал. Из значений электродных потенциалов следует, что при электролизе растворов солей **меди**, как и всех металлов, стоящих после **водорода в ряду напряжений**, на катоде выделяются эти металлы.

Из растворов, содержащих смесь катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их **электродных потенциалов**. Если в растворе находятся ионы металлов, стоящих в начале **ряда напряжений** примерно до **Al** ($E = -1,66\text{В}$), то на **катоде** выделяется водород. Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от потенциала водородного, выделяются на катоде одновременно с водородом (приблизительно от **цинка** до **олова**). В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до фактического выделения только одного металла. Такая затрудненность выделения водорода называется водородным перенапряжением. Это явление играет большую роль во многих электрохимических процессах. Водородное перенапряжение увеличивается с повышением **плотности тока i** (сила тока на 1 см^2 площади электрода), уменьшается с повышением температуры и зависит от материала катода. Наименьшим оно будет на **платине** и при небольшой плотности тока практически равно нулю,

наибольшим – на **ртути** и **свинце** (при $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ 1,41 и 1,56В соответственно). В результате на свинцовом катоде практически выделяется только свинец, что позволяет проводить его очистку электролизом. На ртутном катоде из **нейтральных** водных растворов удается восстанавливать даже **натрий**. Его выделению способствует также образование **амальгамы**, равновесный потенциал которой значительно менее отрицателен, чем электродный потенциал металлического натрия.

Особенности протекания катодных процессов можно представить в виде **таблицы 1**:

<u>Катионы активных металлов</u>	<u>Катионы менее активных металлов</u>	<u>Катионы неактивных металлов</u>
$\underline{\text{Li}}^+, \underline{\text{Cs}}^+, \underline{\text{Rb}}^+, \underline{\text{K}}^+, \underline{\text{Ba}}^{2+},$ $\underline{\text{Sr}}^{2+}, \underline{\text{Ca}}^{2+}, \underline{\text{Na}}^+, \underline{\text{Mg}}^{2+},$ $\underline{\text{Be}}^{2+}, \underline{\text{Al}}^{3+}$	$\underline{\text{Mn}}^{2+}, \underline{\text{Cr}}^{3+}, \underline{\text{Zn}}^{2+}, \underline{\text{Ga}}^{3+},$ $\underline{\text{Fe}}^{2+}, \underline{\text{Cd}}^{2+}, \underline{\text{In}}^{3+}, \underline{\text{Tl}}^+,$ $\underline{\text{Co}}^{2+}, \underline{\text{Ni}}^{2+}, \underline{\text{Mo}}^{4+}, \underline{\text{Sn}}^{2+},$ $\underline{\text{Pb}}^{2+}$	$\underline{\text{Bi}}^{3+}, \underline{\text{Cu}}^{2+}, \underline{\text{Ag}}^+,$ $\underline{\text{Hg}}^{2+}, \underline{\text{Pd}}^{3+}, \underline{\text{Pt}}^{2+},$ $\underline{\text{Au}}^{3+}$
<p>Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением водорода:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	<p>В водном растворе восстанавливаются металл и вода:</p> $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	<p>Легко разряжаются, и восстанавливается только металл</p> $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \longrightarrow \text{Me}$

Среди процессов, протекание которых возможно на **аноде** в первую очередь осуществляется тот, **электродный потенциал**, которого имеет наиболее низкое значение. Процессы, происходящие на аноде, зависят как от электролита, так и от материала, из которого изготовлен анод. Аноды подразделяют на нерастворимые (инертные) и растворимые. Инертные электроды изготавливают из неметаллов, проводящих электрический ток (графит), из инертных металлов (Pt, Au, Ta). Нерастворимые аноды не окисляются при электролизе. При электролизе водного раствора на аноде могут окисляться:

- 1) Анионы электролита;
- 2) молекулы воды в **нейтральной и кислой среде**: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ ($E = 1,23\text{В}$);
- 3) ионы OH^- в **щелочной среде**: $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($E = 0,40\text{В}$);
- 4) материал анода (в случае растворимого электрода, например, медного).

Окисление анионов кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и т.п.) в водном растворе невозможно, т.к. полуреакции окисления воды или ионов OH^- с выделением кислорода характеризуются более низкими значениями потенциалов. При электролизе водных растворов галогенидов на аноде происходит окисление галогенид-ионов (кроме F^-) с образованием свободных **галогенов**. Из-за *кислородного перенапряжения* при электролизе водных из растворов хлоридов на аноде выделяется не кислород, а **хлор**, хотя его стандартный электродный потенциал (1,36В) имеет большее значение по сравнению с кислородным $E^\circ(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{В}$.

Электролиз растворов щелочей, фтористоводородной кислоты и ее солей происходит с выделением кислорода.

Растворимые аноды при электролизе могут окисляться сами, растворяясь при этом. Такой процесс используется для очистки металлов и называется рафинированием. Растворимые аноды изготавливают из меди, цинка, кадмия, никеля и др. металлов.

Особенности протекания анодных процессов можно представить в виде **таблицы 2**:

<p style="text-align: center;"><u>Анионы</u> кислородсодержащих <u>кислот</u></p>	<p style="text-align: center;"><u>Гидроксид-ионы; анионы</u> <u>бескислородных кислот</u> (кроме <u>F⁻</u>)</p>
$\text{PO}_4^{3-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{ClO}_4^-$	$\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$
<p>Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением кислорода:</p> $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	<p>Легко разряжаются</p> $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$

Законы электролиза

Количественные характеристики электролиза выражаются двумя **законами Фарадея**:

1) Масса вещества, выделяющегося на **электроре**, прямо пропорциональна **количеству электричества**, прошедшего через **электролит**.

2) При электролизе различных химических соединений одинаковые количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их **электрохимическим эквивалентам**.

Эти два закона можно объединить в одном уравнении:

$$m = \frac{M}{nF} It$$

где m – масса выделяющегося вещества, г;

n – количество электронов, переносимых в электродном процессе;

F – число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль)

I – сила тока, А;

t – время, с;

M – молярная масса выделяющегося вещества, г/моль.

Величина $\frac{M}{nF}$ называется **электрохимическим**

эквивалентом вещества.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при **электролизе**, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы вещества, реально выделенного на электроде, к теоретической и умноженное на 100%, называют выходом по току

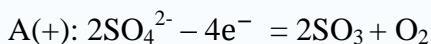
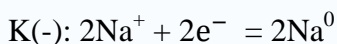
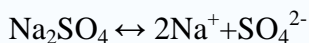
$$B_T = \frac{m_{\text{э}}}{m_T} \cdot 100\%$$

Примеры электролиза

Расплавы

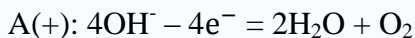
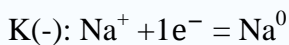
Пример 1. Составить уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде, определить образующиеся продукты электролиза расплава сульфата натрия.

Решение. Соль активного металла и кислородосодержащей кислоты в расплаве также диссоциирует:



Суммарный процесс: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$.

Пример 2. Составить уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде, определить образующиеся продукты электролиза расплава щелочи



Суммарный процесс: $4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Растворы

Пример 1. Через водный раствор сульфата натрия в течение некоторого времени пропускали постоянный ток. Составить уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде, определить образующиеся продукты электролиза.

Решение. Na_2SO_4 в растворе диссоциирует:



В растворе находятся ионы Na^+ и SO_4^{2-} , а также молекулы воды. При прохождении тока через раствор катионы Na^+ движутся к катоду, а анионы SO_4^{2-} - к аноду. Для восстановления ионов Na^+ к катоду надо приложить потенциал, равный $-2,71\text{В}$, а для восстановления молекул воды $-0,828\text{В}$. Поскольку восстановление молекул воды требует большей величины потенциала, то на катоде будут разряжаться молекулы воды.

К аноду перемещаются анионы SO_4^{2-} , однако разрядка их на электроде не происходит, так как электродный потенциал, характеризующий систему $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; $E^\circ = +2,01\text{В}$, значительно выше электродного потенциала окисления воды ($+1,23\text{В}$). Поэтому энергетически более выгодным является электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. Ионы соли не участвуют в протекающем окислительно-восстановительном процессе. Процесс электролиза выражается схемой:

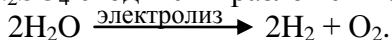
Катод - $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; - процесс восстановления

Анод + $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; - процесс окисления

$6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; - суммарное уравнение в ионном виде.

Продуктом электролиза у катода является водород, который выделяется, и ионы OH^- , образующие NaOH с ионами Na^+ . Продуктом электролиза у анода является кислород, который выделяется, и ионы H^+ , образующие с ионами SO_4^{2-} серную кислоту. Если растворы катодного и

анодного пространства перемешивают, то образующиеся в результате электролиза щелочь и кислота нейтрализуются и дают вновь Na_2SO_4 . В результате электролиз раствора Na_2SO_4 сводится к разложению воды электрическим током:



Пример 2. Рассмотреть электролиз раствора хлорида меди(II) с инертными электродами.

Решение . Хлорид меди в растворе диссоциирует:



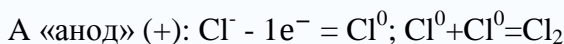
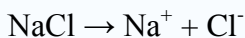
На катоде в соответствии с табл.1 восстанавливаются катионы меди, на аноде окисляются хлорид-ионы (табл.2):

Катод — $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$; — процесс восстановления

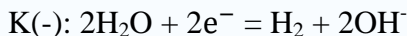
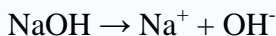
Анод + $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$; — процесс окисления

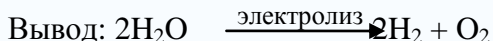
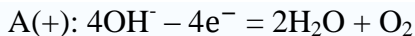
$\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu} + \text{Cl}_2$; — суммарное уравнение электролиза.

Пример 3 .Соль активного металла и бескислородной кислоты



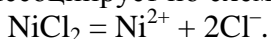
Прмер 5. Раствор гидроксида натрия:



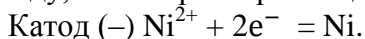


ЗАДАЧА. Рассмотрим расчёт напряжения разложения на примере электролиза водного раствора хлорида никеля (II).

РЕШЕНИЕ. В водном растворе хлорид никеля (II) диссоциирует по схеме



Положительно заряженные ионы никеля подходят к катоду, на котором происходит их восстановление.

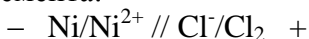


На аноде окисляются ионы Cl^- .



суммарный процесс при электролизе в ионно-молекулярной форме.

Выделение Ni на катоде и Cl_2 на аноде приводит к возникновению хлорно-никелевого гальванического элемента:



Равновесие на электроде, покрытом Ni :

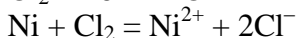
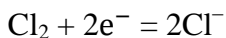
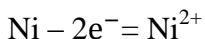


Равновесие на хлорном электроде:



Если принять, что концентрация Ni^{2+} и Cl^- стандартные (1 моль/л), то при установлении равновесия на каждом из электродов возникнет скачок потенциала, равный стандартному электродному потенциалу (табличное значение).

Никелевый электрод в образовавшемся гальваническом элементе будет восстановителем, хлорный электрод выступит в роли окислителя.



Суммарный процесс $\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ характеризуется разностью потенциалов $\Delta E^0 = \Delta E^0_{\text{ок}} - \Delta E^0_{\text{восст}} = 1,36 + 0,25 = 1,61$ (В). Разность потенциалов возникшего гальванического элемента и есть $\Delta E^0_{\text{поляр}}$. Процессы, протекающие на электродах (гальванический элемент), препятствуют протеканию тока от внешнего источника. Поэтому приложенное извне напряжение для осуществления электролиза не должно быть меньше $\Delta E^0_{\text{поляр}}$.

Разница между значениями напряжения разложения и поляризации называется перенапряжением.

$$U_{\text{разл}} = \Delta E^0_{\text{поляр}} + \eta_{\text{а}}$$

Газ выделяется только на аноде, поэтому при расчете $U_{\text{разл}}$ учитывается только $\eta_{\text{а}}$

$$U_{\text{разл}} = 1,61 + 0,3 = 1,91 \text{ (В)}.$$

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические источники тока (ХИТ) — устройства, в которых энергия протекающих в них химических реакций непосредственно превращается в электрическую энергию.

По возможности или невозможности повторного использования химические источники тока делятся на:

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

Следует заметить, что деление элементов на гальванические и аккумуляторы до некоторой степени условное, так как некоторые гальванические элементы, например щелочные батарейки, поддаются подзарядке, но эффективность этого процесса крайне низка.

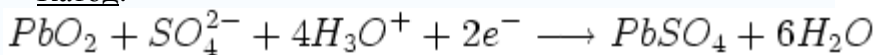
Устройство аккумулятора.

Элемент свинцово-кислотного аккумулятора состоит из положительных и отрицательных электродов, сепараторов (разделительных решеток) и электролита. Положительные электроды представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является оксид свинца (PbO_2).

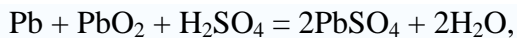
Отрицательные электроды также представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является губчатый свинец (Pb). На практике в свинец решёток добавляют сурьму в количестве 1-2 % для повышения прочности. Сейчас в качестве легирующего компонента используются соли кальция, в обеих пластинах, или только в положительных (гибридная технология). Электроды погружены в электролит, состоящий из разбавленной серной кислоты (H₂SO₄). Наибольшая проводимость этого раствора при комнатной температуре достигается при его плотности 1,26 г/см³ (массовая доля 35%). Однако на практике, часто в районах с холодным климатом применяются и более высокие концентрации серной кислоты, до 1,29 – 1,31 г/см³. (Это делается потому, что при разряде свинцово-кислотного аккумулятора плотность электролита падает уменьшается концентрация серной кислоты), и температура его замерзания, т.о, становится выше, разряженный аккумулятор может не выдержать холода.)

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

Катод:



В свинцовом аккумуляторе, таким образом, самопроизвольно протекает термодинамически разрешенная реакция:



в результате которой совершается работа.

При заряде протекают обратные реакции, к которым в конце заряда добавляется реакция **электролиза** воды, сопровождающаяся выделением **кислорода** на положительном электроде и **водорода** — на отрицательном.

Аккумуляторы дают примерно такое же напряжение, как и гальванические элементы. Так, самый распространенный кислотный свинцовый аккумулятор дает около 2 В. Такого напряжения вполне достаточно для работы кварцевых часов, но уже лампочка для карманного фонаря гореть от одного аккумулятора не будет. Поэтому, как и гальванические элементы, аккумуляторы для повышения напряжения соединяют в батарее. Для питания диктофона, плеера или фотоаппарата достаточно двух соединенных последовательно аккумуляторов. На автомобилях соединяют последовательно уже шесть свинцовых аккумуляторов; они способны кратковременно давать очень большой ток, необходимый для запуска двигателя. Аккумуляторы работают также на космических кораблях, в электромобилях и электрокарах, их используют для аварийного освещения.

О потенциальных возможностях аккумуляторов говорит такой факт. В Берлине, опасаясь отключения электроэнергии, соорудили огромную аккумуляторную батарею. Эта батарея массой 630 тонн при мощности 17 мегаватт могла в случае необходимости в течение часа, до запуска аварийных электростанций, снабжать многомиллионный город электроэнергией.

Топливный элемент — электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне — в отличие от ограниченного

количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе.

В топливном элементе происходит преобразование энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, причем, процессы окисления и восстановления пространственно разделены электролитом. Электроды и электролит в реакции не участвуют. Электрохимическое горение может идти при невысоких температурах и практически без потерь.

Основа любого ХИТ – два электрода соединенные электролитом, т.е. топливный элемент состоит из анода, катода и электролита. На аноде окисляется, т.е. отдает электроны, восстановитель (топливо CO или H_2), свободные электроны с анода поступают во внешнюю цепь, а положительные ионы удерживаются на границе анод-электролит (CO^+ , H^+). С другого конца цепи электроны подходят к катоду, на котором идет реакция восстановления, присоединение электронов кислородом с образованием O^{2-} . Затем ионы окислителя соединяются с ионами восстановителя.

Вода является единственным продуктом реакции (в виде пара или жидкости).

Твердооксидные (твердоокисные) топливные элементы — разновидность топливных элементов, электролитом в которых является керамический материал (напр., на базе диоксида циркония), проницаемый для ионов кислорода. Эти элементы работают при очень высокой температуре ($700\text{ }^\circ\text{C}$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$) и применяется в основном для стационарных установок мощностью от 1 кВт и выше. Их отработанные газы могут быть использованы для приведения в действия газовой турбины, чтобы повысить КПД (коэффициент полезного действия) установки. КПД такой гибридной установки может достигать 70 %.

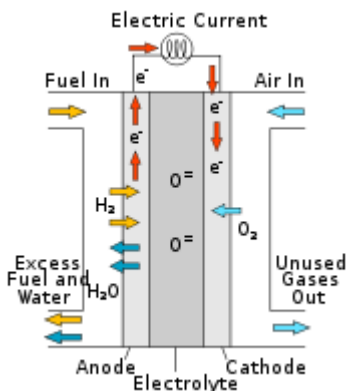


Схема работы твердооксидного топливного элемента.

В этих топливных элементах ионы кислорода проходят через твёрдый оксид, который используется в качестве электролита, и при высокой температуре реагируют с водородом на аноде. Хотя в твердооксидных топливных элементах необходима высокая рабочая температура (что требует специальных керамических материалов), зато они не нуждаются в таком дорогом катализаторе, как платина. Это также значит, что

твердооксидные топливные элементы не отравляются монооксидом углерода, и в них могут использоваться разные виды топлива. Твердооксидные топливные элементы могут работать на метане, пропане, бутане, биогазе. Конечно, сера, содержащаяся в топливе, должна быть удалена перед поступлением его в топливный элемент, но это легко сделать с помощью адсорбентов.

Прямой метаноловый топливный элемент — это разновидность топливного элемента с протонообменной мембраной, в котором топливо, метанол, предварительно не разлагается с выделением водорода, а напрямую используется в топливном элементе.

Поскольку метанол поступает в топливный элемент напрямую, каталитический риформинг (разложение метанола) не нужен; хранить метанол гораздо проще, чем водород, поскольку нет необходимости поддерживать высокое давление, так как метанол при атмосферном давлении является жидкостью. Энергетическая ёмкость

(количество энергии в данном объеме) у метанола выше, чем в таком же объеме сильно сжатого водорода. Например, современные баллоны высокого давления, позволяющие хранить водород при 800 атм., содержат 5-7 массовых % водорода по отношению к общей массе баллона. При подсчете такого "водородного" эквивалента для метанола получается 13%. Такая энергоёмкость является максимальной из всех известных систем хранения топлива для топливных элементов.

Водородная энергетика — направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями. Водород выбран как наиболее распространенный элемент на поверхности земли и в космосе. Теплота сгорания водорода высока, а продуктом сгорания в кислороде является вода (которая вновь вводится в оборот водородной энергетике)

К концу 2008 года во всём мире функционировало 2000 водородных автомобильных заправочных станций. Из общего количества заправочных станций, построенных в 2004—2005 году, всего 8 % работают с жидким водородом, остальные с газообразным.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозией называют процессы разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. При этом металл переходит в **окисленное** (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства. По имеющимся литературным данным, примерно 10% ежегодной добычи металлов расходуется на покрытие **потерь от коррозии**. Возможны два вида коррозии: **химическая** и **электрохимическая**.

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с сухими газами и жидкими неэлектролитами в условиях, когда влага на поверхности металла отсутствует, и электродные процессы на границе раздела фаз не возникают. Практически очень важной разновидностью химической коррозии является газовая – взаимодействие металлов при повышенных температурах с такими активными газообразными веществами, как O_2 , H_2S , SO_2 , галогены, водяные пары и др.

Электрохимическая коррозия является результатом протекания сопряженных электродных процессов и возникает при контакте металлов с электролитами (на воздухе, в почве, в растворах электролитов и т.п.).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Причиной **электрохимической коррозии** является возникновение на поверхности металла короткозамкнутых **гальванических элементов**.

В тонком слое влаги, обычно покрывающем металл, растворяются **кислород, углекислый, сернистый** и другие газы, присутствующие в **атмосферном воздухе**. Это создает условия соприкосновения металла с **электролитом**.

Различные участки поверхности любого металла обладают разными **потенциалами**. Причинами этого могут быть наличие примесей в металле, различная обработка отдельных его участков, неодинаковые условия (окружающая среда), в которых находятся различные участки поверхности металла. При этом участки поверхности металла с более электроотрицательным потенциалом становятся **анодами** и растворяются.

Электрохимическая коррозия может развиваться в результате контакта различных металлов. В этом случае будет возникать не микро-, а макрогальванопара, и коррозия называется контактной (см. детальную **классификацию видов коррозии**). Сочетания металлов, сильно отличающихся значениями **электродных потенциалов**, в технике недопустимы (например, алюминий – медь). В случае коррозии, возникающей при контакте какого-либо металла со сплавом, последний имеет потенциал, соответствующий наиболее **активному металлу**, входящему в состав сплава. Например, при контакте латуни (сплав цинка и меди) с железом корродировать будет латунь за счет наличия в ней цинка.

Представим схематично работу короткозамкнутого **гальванического элемента**, возникающего на поверхности металла, подверженного коррозии в электролите (рисунок). Анодный участок имеет более электроотрицательный потенциал, поэтому на нем идет процесс **окисления** металла. Образовавшиеся в процессе окисления ионы переходят в электролит, а часть освободившихся при этом электронов может перемещаться к катодному участку (на рисунке показано стрелками). Процесс коррозии будет продолжаться в том случае, если электроны, перешедшие на катодный участок, будут с него удаляться. Иначе произойдет поляризация электродов, и работа коррозионного гальванического элемента прекратится.

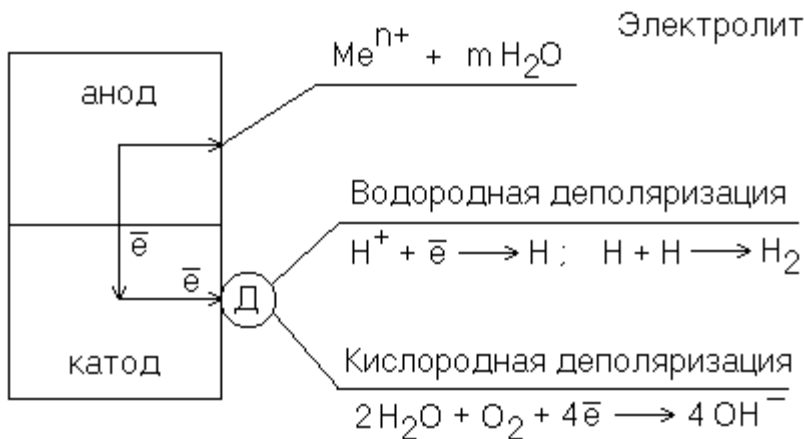


Рисунок – Схема электрохимической коррозии.
Д – деполяризатор

Процесс отвода электронов с катодных участков называется **деполяризацией**. Вещества, при участии которых осуществляется деполяризация, называются деполяризаторами. На практике чаще всего приходится встречаться с двумя типами деполяризации: **водородной и кислородной**. Тип деполяризации (катодный процесс) зависит от реакции среды раствора электролита.

В кислой среде электрохимическая коррозия протекает с водородной деполяризацией. Рассмотрим коррозию железной пластинки с примесями меди во влажной хлористоводородной атмосфере. В этом случае железо будет анодом ($E^0 = -0,44V$), а медь – катодом ($E^0 = +0,34V$). На анодном участке будет происходить процесс окисления железа, а на катодном – процесс деполяризации ионами водорода, которые присутствуют в электролите:

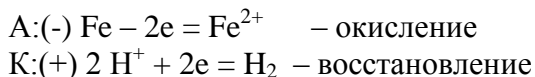


Схема возникающего короткозамкнутого гальванического элемента выглядит следующим образом:



В нейтральной среде коррозия протекает с кислородной деполяризацией, т.е. роль деполяризатора выполняет кислород, растворенный в воде. Этот вид коррозии наиболее широко распространен в природе: он наблюдается при коррозии металлов в воде, почве и в незагрязненной промышленными газами атмосфере. Если коррозии во влажном воздухе подвергается железо с примесями меди, то электродные процессы можно записать в виде:

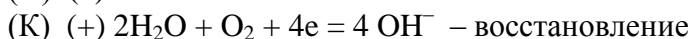
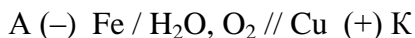
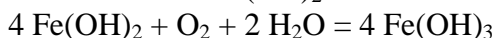


Схема короткозамкнутого гальванического элемента:



У поверхности металла в электролите протекают следующие реакции:



Основная масса черных металлов разрушается вследствие процесса ржавления, в основе которого лежат вышеуказанные реакции.

Коррозия металла в результате неравномерного доступа кислорода. Случаи электрохимической коррозии, возникающей вследствие неравномерной аэрации кислородом различных участков металла, очень часто встречаются в промышленности и в подземных сооружениях. Примером может служить коррозия стальной сваи, закопанной в речное дно (рис).

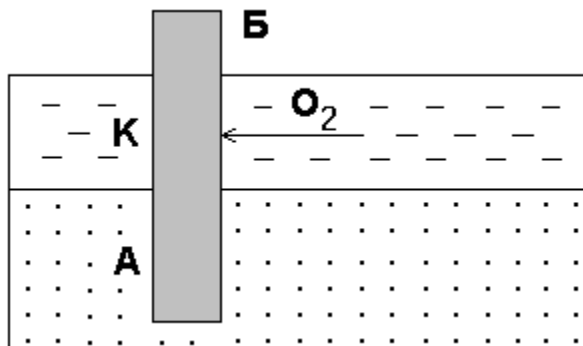


Рисунок – Коррозия в результате неравномерного доступа кислорода. Б – техническое сооружение; А – анодный участок; К – катодный участок.

Часть конструкции, находящаяся в воде, омывается растворенным в ней кислородом и, в случае возникновения условий для электрохимической коррозии, будет выполнять роль катода. Другая же часть конструкции, находящаяся в почве, будет анодом и подвергнется разрушению.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

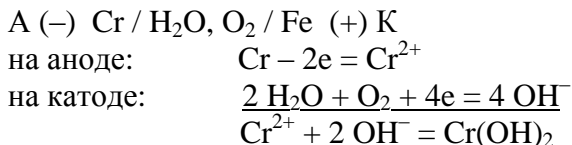
Применение различных методов защиты металлов от коррозии позволяет в какой-то степени свести к минимуму потери металла от коррозии. В зависимости от причин, вызывающих коррозию, различают следующие методы защиты.

1) *Обработка внешней среды, в которой протекает коррозия.* Сущность метода заключается либо в удалении из окружающей среды тех веществ, которые выполняют роль деполяризатора, либо в изоляции металла от деполяризатора. Например, для удаления из воды кислорода используют специальные вещества или кипячение. Удаление кислорода из коррозионной среды называется

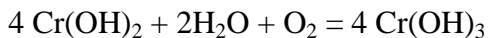
деарацией. Максимально замедлить процесс коррозии можно путем введения в окружающую среду специальных веществ – **ингибиторов.** Широкое распространение получили летучие и парофазные ингибиторы, которые защищают от атмосферной коррозии изделия из черных и цветных металлов при хранении, транспортировке и т.д. Механизм действия ингибиторов заключается в том, что их молекулы адсорбируются на поверхности металла, препятствуя протеканию электродных процессов.

2) *Защитные покрытия.* Для изоляции металла от окружающей среды на него наносят различного рода покрытия: лаки, краски, металлические покрытия. Наиболее распространенными являются лакокрасочные покрытия, однако их механические свойства значительно ниже, чем у металлических. Последние по характеру защитного действия можно разделить на анодные и катодные.

Анодные покрытия. Если на металл нанести покрытие из другого, более электроотрицательного металла, то в случае возникновения условий для электрохимической коррозии разрушаться будет покрытие, т.к. оно будет выполнять роль анода. В этом случае покрытие называется анодным. Примером анодного покрытия может служить хром, нанесенный на железо. В случае нарушения целостности покрытия при контакте с влажным воздухом будет работать гальванический элемент:

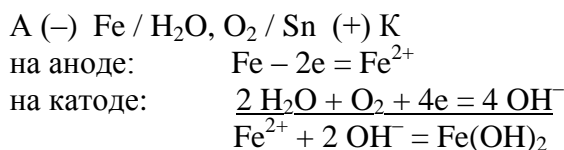


Гидроксид хрома (II) окисляется кислородом воздуха до Cr(OH)_3 :



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие.

Катодные покрытия. У катодного покрытия стандартный электродный потенциал более положителен, чем у защищаемого металла. Пока слой покрытия изолирует металл от окружающей среды, электрохимическая коррозия не протекает. При нарушении целостности катодного покрытия оно перестает защищать металл от коррозии. Более того, оно даже интенсифицирует коррозию основного металла, т.к. в возникающей гальванопаре анодом служит основной металл, который будет разрушаться. В качестве примера можно привести оловянное покрытие на железе (луженое железо). Рассмотрим работу гальванического элемента, возникающего в этом случае.



Разрушается защищаемый металл. Таким образом, при сравнении свойств **анодных и катодных покрытий** можно сделать вывод, что наиболее эффективными являются анодные покрытия. Они защищают основной металл даже в случае нарушения целостности покрытия, тогда как катодные покрытия защищают металл лишь механически.

3) *Электрохимическая защита.* Различают два вида электрохимической защиты: **катодная и протекторная**. В обоих случаях создаются условия для возникновения на защищаемом металле высокого электроотрицательного потенциала.

Протекторная защита. Защищаемое от коррозии изделие соединяют с металлическим ломом из более электроотрицательного металла (протектора). Это равносильно созданию гальванического элемента, в

котором протектор является анодом и будет разрушаться. Например, для защиты подземных сооружений (трубопроводов) на некотором расстоянии от них закапывают металллом (протектор), присоединив его к сооружению (рисунок).

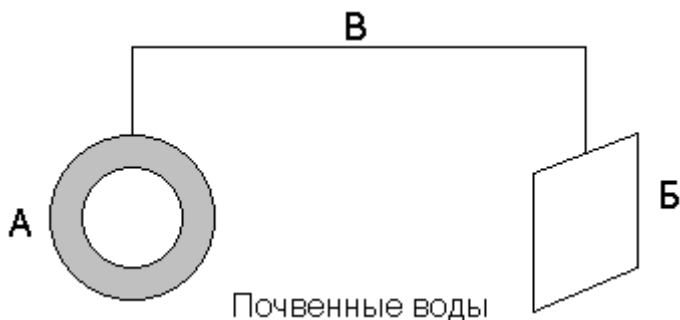


Рисунок – Схема протекторной защиты. А – трубопровод; Б – протектор; В – проводник

Катодная защита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника тока. В ту же среду помещают кусок металллома, который соединяют с анодом внешнего источника тока (рисунок).

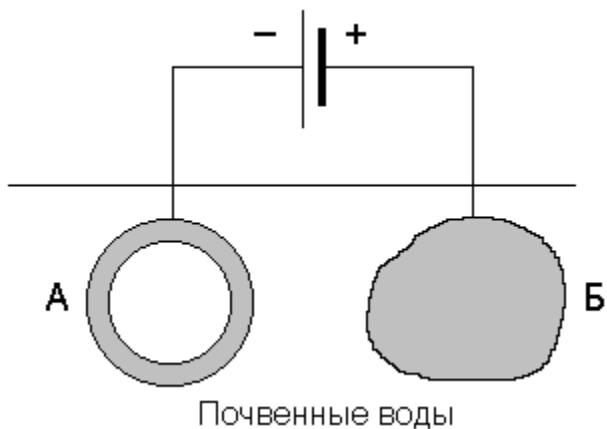


Рисунок – Схема катодной защиты. А – конструкция; Б – протектор.

Металлический лом подвергается разрушению, предохраня тем самым от разрушения защищаемую конструкцию.

Во многих случаях металл предохраняет от коррозии образующаяся на его поверхности стойкая оксидная пленка (так, на поверхности алюминия образуется Al_2O_3 , препятствующий дальнейшему окислению металла). Однако некоторые ионы, например Cl^- , разрушают такие пленки и тем самым усиливают коррозию.

Учебное издание

Апанович Зинаида Васильевна

Электролиз. Коррозия металлов
и методы защиты от коррозии

Методические указания

Ст. корректор Ж.И. Бородина
Компьютерная верстка: З.В. Апанович

Подписано в печать 15.10.2007
Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура. Таймс.
Печать. Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14
Тираж 200 экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. № 02330/0133326 от 29. 06. 2004.
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный
университет»
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28