

ЭЛЕКТРОЛИЗ. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Лекция № 13

А.И. Малышев, проф. ОТИ НИЯУ МИФИ

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Как и в гальваническом элементе, электрод, на котором при электролизе происходит восстановление, называется **катодом**, а электрод, на котором осуществляется процесс окисления, — **анодом**.

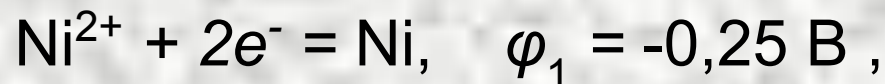
ЭЛЕКТРОЛИЗ.

При определении продуктов электролиза водных растворов электролитов следует учитывать, что:

1. на катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители (идет реакция с наиболее положительным потенциалом);
2. на аноде в первую очередь окисляются наиболее сильные восстановители (идет реакция с наиболее отрицательным потенциалом);
3. совместный разряд ионов или ионизация ионов, молекул возможна при относительно малом отличии потенциалов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

1. Так, при электролизе кислого водного раствора соли никеля при стандартных концентрациях (или, точнее, активностях) ионов H^+ и Ni^{2+} ($[\text{H}^+] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л) на катоде возможно восстановление как иона никеля:



так и иона водорода:



Но поскольку $\varphi_1 < \varphi_2$, то в этих условиях на катоде будет выделяться именно водород.

В тоже время в нейтральном р-ре (рН=7) на катоде будет выделяться никель. **Почему ?**

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

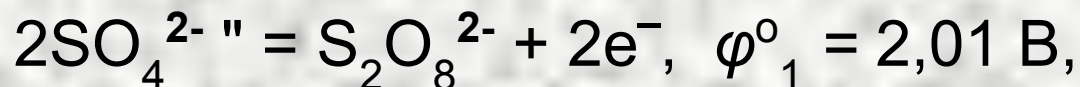
Ответ на вопрос:

В нейтральном растворе ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) потенциал водородного электрода $\varphi_1 = -0,41$ В. В этом случае при прежней концентрации иона никеля (1 моль/л) $\varphi_1 > \varphi_2$, поэтому на катоде будет выделяться никель.

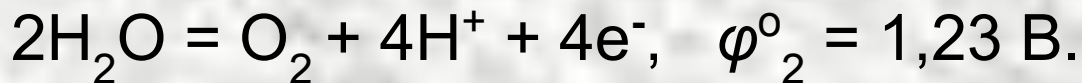
ЭЛЕКТРОЛИЗ

(процессы на аноде)

2. При электролизе водного раствора сульфата меди с инертными электродами (например, угольными) на аноде может окисляться как сульфат-ион



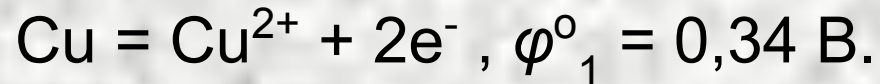
так и вода*:



Поскольку $(\varphi^{\circ}_2 \ll \varphi^{\circ}_1)$, то в данном случае будет осуществляться второй из возможных процессов, и на аноде будет выделяться кислород.

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

Однако при замене инертного электрода медным становится возможным протекание еще одного окислительного процесса — анодного растворения меди:



Поскольку, $\varphi^{\circ}_3 \ll \varphi^{\circ}_1$ и $\varphi^{\circ}_3 \ll \varphi^{\circ}_2$, то при указанных условиях на аноде будет происходить именно окисление меди. **

****** Во многих случаях электролиза применяют растворимые аноды из металла, восстанавливаемого на катоде. Нерастворимыми являются аноды из **золота, платиновых металлов, графита, диоксида свинца, титана, оксида рутения** и других веществ.

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

При электролизе водных растворов нитратов (NO_3^-), перхлоратов (ClO_4^-) и фосфатов (PO_4^{3-}), как и в случае сульфатов (SO_4^{2-}), на инертном аноде обычно происходит окисление воды с образованием свободного кислорода.

Пример 1. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертным анодом

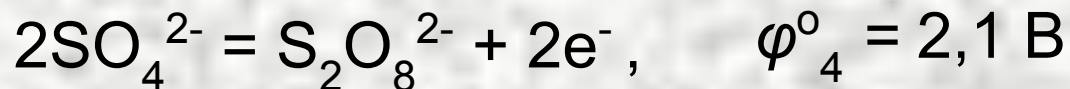
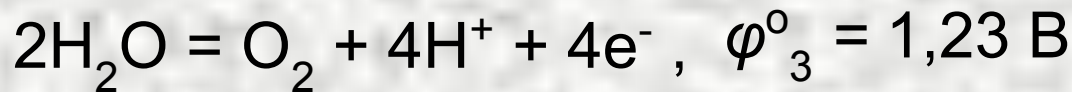
ЭЛЕКТРОЛИЗ.

Р е ш е н и е . На катоде возможны процессы:



Поскольку, $\varphi^{\circ}_1 \ll \varphi^{\circ}_2$, на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода.

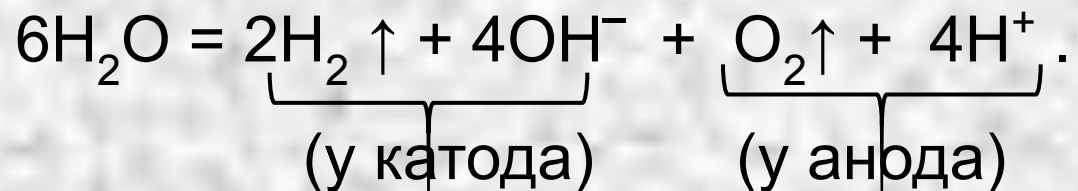
На аноде возможны процессы:



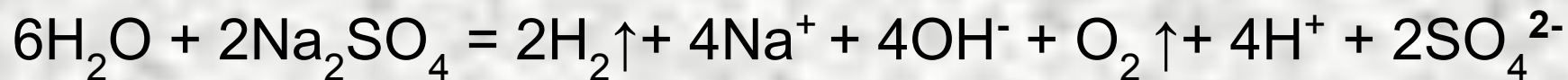
Таким образом на аноде будет происходить окисление воды, приводящее к выделению кислорода.

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

Умножая уравнение катодного процесса на два и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение процесса электролиза:



Приняв во внимание, что одновременно происходит накопление ионов Na^+ в катодном пространстве и ионов SO_4^{2-} в анодном пространстве, суммарное уравнение процесса можно записать в следующей форме:



ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законами, установленными Фарадеем. Им обычно придают следующую общую формулировку (з а к о н Ф а р а д е я):

масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы веществ, выделившиеся на электродах прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

ОБЪЕДИНЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ЗАКОНОВ ФАРАДЕЯ:

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F}.$$

Здесь m — масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества; \mathcal{E} — его эквивалентная масса; I — сила тока; t — время; F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль), т. е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 1. Решим уравнение закона Фарадея относительно эквивалентной массы металла и подставим в него данные задачи

$$(m = 2,77 \text{ г}, I = 2,5 \text{ А}, t = 30 \text{ мин} = 1800 \text{ с}):$$

$$\mathcal{E} = mF/(It) = 2,77 \cdot 96500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ г/моль.}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2. Какова масса меди, выделившейся на электроде при прохождении через электрохимическую систему количества электричества, равного $2F$ и выходе меди по току, равном единице (100%)?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 2. Согласно законов Фарадея при прохождении количества электричества, равного $2F$, выделится 2 моль эквивалента меди, что составляет:

$$m_{Cu} = \mathcal{E}_{Cu} \cdot 2 = (63,57/2) \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 63,57 \text{ г},$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Определите выход по току водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если объем его составил 112 л при прохождении через электрод 1000 А·ч.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 3. Эквивалентный объем моль водорода при н. у. составляет $22,4/2 = 11,2$ л. Для выделения такого объема водорода требуется количество электричества, равное $1F$, или $26,8$ А·ч. Следовательно, для выделения 112 л требуется 268 А·ч. Найдем выход по току водорода:

$$\eta_j = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q} = \frac{268 \text{ А}\cdot\text{ч}}{1000 \text{ А}\cdot\text{ч}} = 0,27 \text{ (или } 27\%).$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. Ток силой 6 А пропускали через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные)

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 4. Массу разложившейся воды находим из уравнения закона Фарадея, имея в виду, что

1,5 ч = 5400 с и $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}$ — 9 г/моль:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \mathcal{E}It / F = 9 \cdot 6 \cdot 5400 / 96500 = 3,02 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение закона Фарадея в следующей форме:

$$V = V_{\mathcal{E}} It / F.$$

Здесь V — объем выделившегося газа, л; $V_{\mathcal{E}}$ — его эквивалентный объем, л/моль. Поскольку при н.у. $V_{\mathcal{E}, \text{H}_2} = 11,2$ л/моль, а $V_{\mathcal{E}, \text{O}_2} = 5,6$ л/моль, то получаем:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96\ 500} = 3,76 \text{ л}; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96\ 500} = 1,88 \text{ л};$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

687. Составить схемы электролиза водных растворов H_2SO_4 , CuCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с платиновыми электродами.

689. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов FeCl_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с инертным анодом.

695. Имеется раствор, содержащий KCl и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Предложить наиболее простой способ получения практически чистого KNO_3 .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

699. Вычислить массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин.

700. Сколько времени потребуется для полного разложения 2 молей воды током силой 2 А?

702. Найти объем кислорода (условия нормальные), который выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через водный раствор КОН.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

707. За 10 мин из раствора платиновой соли ток силой 5 А выделил 1,517 г Pt. Определить эквивалентную массу платины.

709. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислить атомную массу металла.

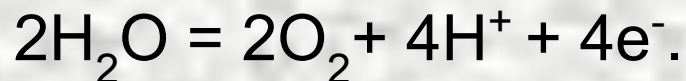
ТЕСТЫ

По теме «Электролиз»

710. Какой процесс протекает при электролизе водного раствора хлорида олова (II) на оловянном аноде:

- а) $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{e}^-$; б) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$;
в) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$?

711. При электролизе водного раствора сульфата никеля (II) на аноде протекает процесс:



Из какого материала сделан анод:

- а) из никеля; б) из меди; в) из золота?

712. При электролизе водного раствора сульфата калия значение рН раствора в приэлектродном пространстве возросло. К какому полюсу источника тока присоединен электрод:

а) к положительному; б) к отрицательному?

713. При электролизе водного раствора соли значение рН в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся электролизу:

а) KCl; б) CuCl₂; в) Cu(NO₃)₂ ?

714. При электролизе водного раствора NaOH на аноде выделилось 2,8 л кислорода (условия нормальные). Сколько водорода выделилось на катоде:

а) 2,8 л; б) 5,6 л; в) 11,2 л; г) 22,4 л?

715. При электролизе раствора хлорида меди (II) масса катода увеличилась на 3,2 г. Что произошло при этом на медном аноде:

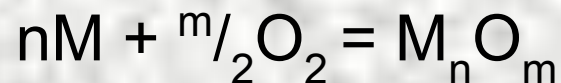
а) выделилось 0,112 л Cl_2 ; б) выделилось 0,56 л O_2 ; в) перешло в раствор 0,1 моля Cu^{2+} ; г) перешло в раствор 0,05 моля Cu^{2+} ?

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

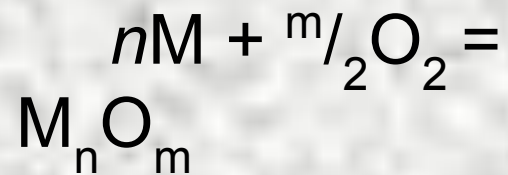
Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах.



ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Рассмотрим химическую коррозию в газах (газовую коррозию), в частности, коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т. е. при условии, если энергия Гиббса меньше нуля:

$$\Delta G < 0.$$

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln p_{O_2}$$

где ΔG^0 - стандартная энергия Гиббса реакции;
 p_{O_2} - относительное парциальное давление кислорода.

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции при атмосферном давлении кислорода.

Однако энергия Гиббса реакции меняется при изменении температуры, соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G^0 > 0$.

Отметим: термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

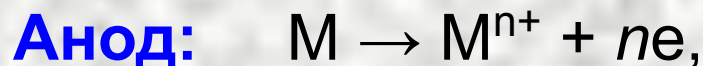
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с растворами электролитов.

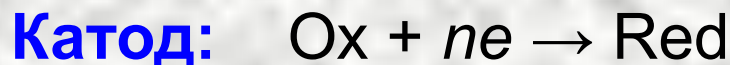
Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металла в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2 , $NaCl$ и др.).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Таким образом, при электрохимической коррозии разрушение металла происходит в результате работы огромного количества коррозионных микро-элементов. При этом на корродирующем металле протекает анодная реакция:

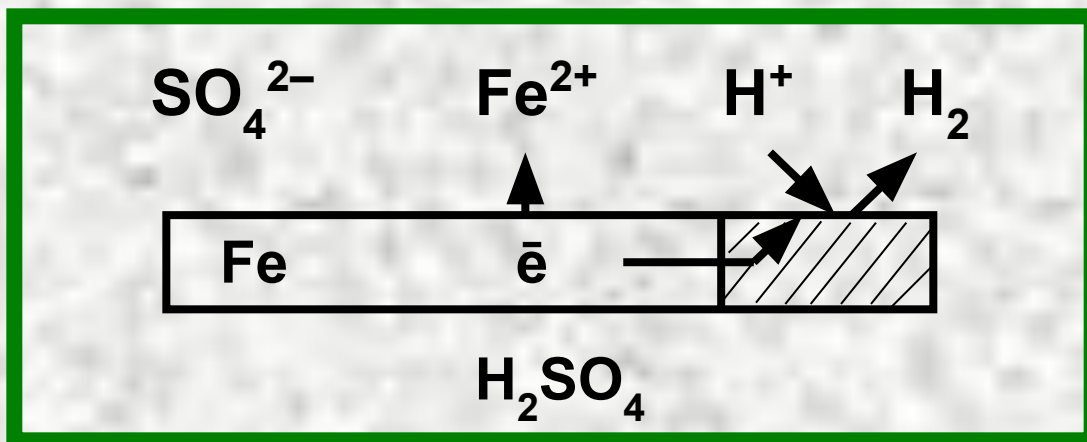


а на участках металла с более положительным потенциалом - катодное восстановление окислителя (Ох):



КОРРОЗИЯ средой

СХЕМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ



анодный процесс:

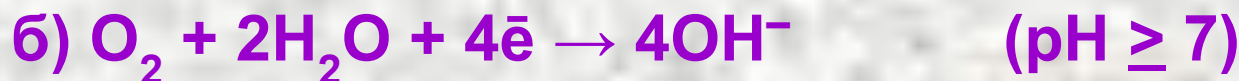


Катодный процесс:



водородная деполяризация

кислородная деполяризация



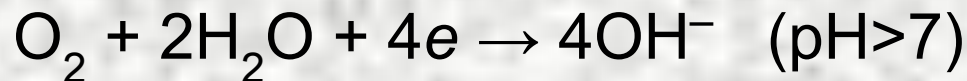
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита.

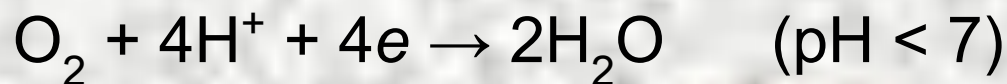
Коррозия с участием кислорода называется **коррозией с кислородной *деполяризацией***.

В зависимости от pH среды возможны два механизма ионизации (восстановления) кислорода:

а) в щелочной или нейтральной среде:



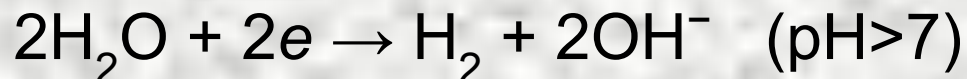
б) в кислой среде:



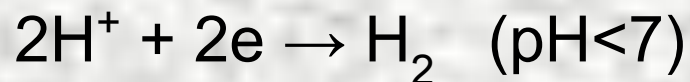
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Аналогично, при коррозии с выделением водорода (с водородной деполяризацией) реакции выделения водорода имеют вид:

а) в нейтральной или щелочной среде:



б) в кислой среде:



Если в качестве окислителя одновременно выступают O_2 и H^+ , то такая коррозия называется коррозией со *смешанной деполяризацией*.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента

$$E_{\text{э}} = - \Delta G/nF,$$

то возможность протекания коррозии может быть определена по знаку ЭДС элемента, которая равна разности потенциалов катода и анода $E_{\text{э}} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}}$.

Отсюда следует, что коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя (или катода) положительнее потенциала металла:

$$\varphi_{\text{ОК}} > \varphi_{\text{М}^{n+}/\text{М}} \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{М}^{n+}/\text{М}}$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Равновесный потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH},$$

а потенциал водородного электрода - уравнением:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}.$$

В водных средах, содержащих H^+ и O_2 , металлы корродируют по-разному, в зависимости от pH:

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

а) если φ металла положительнее φ кислородного электрода, то коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота во всей области рН положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может, так как $\varphi_{OK} < \varphi_{Au^+/Au}$;

б) если φ металла положительнее φ водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, коррозия возможна с поглощением кислорода, например,

$$E_{Cu^{2+}/Cu} < E_{O_2/H_2O}$$

и невозможна с выделением водорода:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{H^+/H_2}$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

в) если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода.

К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк и др.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

По темме «Коррозия металлов»

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX. 1. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 8 до 100 ч при 300°C.

Решение. На алюминии, хrome (при $t < 350^\circ\text{C}$) и некоторых других металлах пленка оксида растет во времени t по логарифмическому закону [1, § 10.2]

$$\delta = k \ln t,$$

где δ - толщина пленки. Соответственно:

$$\delta = k_3 \ln 8,$$

$$\delta = k_3 \ln 100.$$

Отсюда следует, что толщина пленки (δ_{100}/δ_8) увеличивается в 2,53 раза ($\ln(100/8) = 2,53$).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX.2. Определите скорость равномерной коррозии железа в $[\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})]$ и в $(\text{мм}/\text{год})$, если плотность коррозионного тока составляет $0,02 \text{ А}/\text{м}^2$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение. Скорость равномерной коррозии, выраженная в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, равна:

$$v = (M_{\text{э}} i) / F,$$

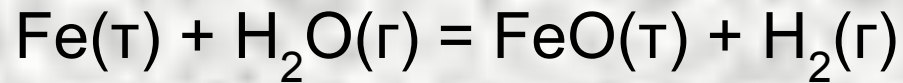
где $M_{\text{э}}$ - молярная масса эквивалента металла; i - плотность тока коррозии.

Умножая эту величину на число секунд в сутки ($3600 \cdot 24$) и число дней в году (365), получим скорость коррозии в году $v = 170 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Для перевода этой размерности в мм/год используем плотность железа $\rho = 7,87 \text{ г}/\text{см}^3$. После преобразования единиц получим $v = 0,022 \text{ мм}/\text{год}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX.3. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали, протекающей по реакции:



если это изделие эксплуатируется при 700°C под действием водяного пара с относительным давлением $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $p_{\text{H}_2} = 1$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение. Условием протекания является $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса для указанного процесса зависит от парциального давления окислительного компонента $p_{\text{H}_2\text{O}}$ следующим образом (при $p_{\text{H}_2} = 1$):

$$\Delta G^0_{T,\text{корр}} = \Delta G^0_{T,\text{корр}} - RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Стандартное значение энергии Гиббса $\Delta G^0_{T,\text{корр}}$ при температуре T можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G^0_{T,\text{корр}} = \Delta H^0_{T,\text{корр}} - T\Delta S^0_{T,\text{корр}}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Допустим, что $\Delta H^0_{T',\text{корр}}$ не зависит от температуры, тогда:

$$\Delta G^0_{973',\text{корр}} = \Delta H^0_{298',\text{корр}} - 973\Delta S^0_{298',\text{корр}},$$

где $\Delta H^0_{298',\text{корр}}$ и $\Delta S^0_{298',\text{корр}}$ определены по закону Гесса для заданной реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{298',\text{корр}} &= (\Delta_f H^0_{298',\text{FeO}} + \Delta_f H^0_{298',\text{H}_2}) - (\Delta_f H^0_{298',\text{Fe}} + \\ &\quad \Delta_f H^0_{298',\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (-263,68 + 0) - (0 - 241,84) = -21,84 \text{ кДж},\end{aligned}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

$$\Delta S_{298, \text{корр}}^0 = (S_{\text{FeO}(\tau)}^0 + S_{\text{H}_2(\text{г})}^0) - (S_{\text{Fe}(\tau)}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0) =$$
$$(58,79 + 130,6) - (27,15 + 188,84) = -26,61 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{\text{T}, \text{корр}}^0 = -21840 - 973(-26,61) = +4051,5 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_{973, \text{корр}} = 4051,5 - 8,314 \cdot 973 \ln 6 = -10404,36 \text{ Дж}.$$

Таким образом, $\Delta G_{973, \text{корр}}^0 < 0$, и газовая коррозия изделия из низкоуглеродистой стали при 700°C , относительных давлениях $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $p_{\text{H}_2} = 1$ возможна.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX.5. Возможна ли электрохимическая коррозия олова (Sn) в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение. Используя П. 14, найдем стандартный электродный потенциал олова ($E^0_{\text{Sn}_2^+/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$). По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2) при 25°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $p_{\text{O}_2} = 0,21$

$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 6 = -0,354 \text{ В},$$
$$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059 \text{pH} + 0,01471 \lg 0,21 =$$
$$1,227 - 0,059 \cdot 6 - 0,01 = 0,873 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов:

$$E^I = E_K(\text{H}_2) - E_A = -0,354 \text{ В} - (-0,136 \text{ В}) = -0,218 \text{ В} < 0$$

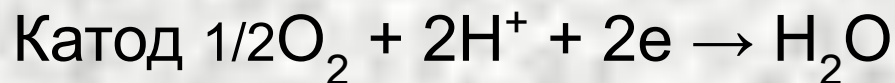
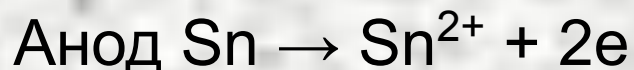
коррозия с выделением водорода невозможна.

$$E^{II} = E_K(\text{O}_2) - E_A = 0,873 \text{ В} - (-0,136 \text{ В}) = 1,009 \text{ В} > 0$$

коррозия с поглощением кислорода возможна

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Таким образом, уравнения реакций анодного и катодного процессов выглядят следующим образом:



Для выяснения диапазона значений pH, при которых возможна коррозия с водородной деполяризацией, решим неравенство:

$$E^I = E_{\text{K}}(\text{H}_2) - E_{\text{A}} > 0.$$

После подстановки значений электродных потенциалов получим:

$$- 0,059\text{pH} - (- 0,136) > 0.$$

Откуда следует, что при значениях $\text{pH} < 0,136/0,059 = 2,26$ идет процесс с выделением водорода.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX.6. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе CuSO_4 в кислом растворе с pH 0 и выделением водорода при его относительном давлении $p_{\text{H}_2} = 0,1$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение. Стандартный потенциал меди (см. П. 14) составляет $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,337 \text{ В}$, а потенциал водорода рассчитываем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,02951g \rho_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}.$$

После подстановки $\text{pH} = 0$ и $\rho_{\text{H}_2} = 0,1$, получим:

$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = + 0,0295 \text{ В}.$$

ЭДС коррозионного микроэлемента:

$$E = E_{\text{K}}(\text{H}_2) - E_{\text{A}} = + 0,0295 - 0,337 < 0$$

— коррозия протекать не будет.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- 9.4 Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали (Fe) до Fe_2O_3 под действием кислорода, находящегося под относительным давлением $p_{\text{O}_2} = 0,2$ и температуре 350°C .
- 9.5 Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из никеля (Ni) до NiO под действием кислорода с относительным давлением $p_{\text{O}_2} = 1,4$ и температуре 800°C . Определите парциальное давление кислорода, при котором прекращается газовая коррозия при указанной температуре.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- 9.10 Возможна ли коррозия олова в водном растворе с рН 6 при контакте с воздухом? При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?
- 9.11 Возможна ли электрохимическая коррозия свинца (Pb) в водном растворе при рН 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?
- 9.12 Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе при рН 0.
- 9.13 Магний (Mg) корродирует в морской воде (рН 8) при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.