

# **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**.

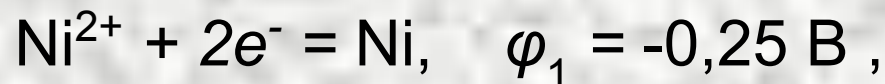
# ЭЛЕКТРОЛИЗ.

**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  $\text{H}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$  ( $[\text{H}^+] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$  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.

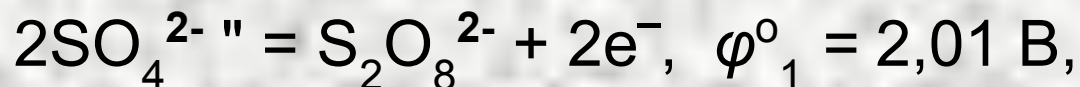
### *Ответ на вопрос:*

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.

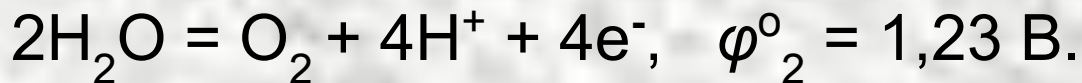
# ЭЛЕКТРОЛИЗ

## (процессы на аноде)

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



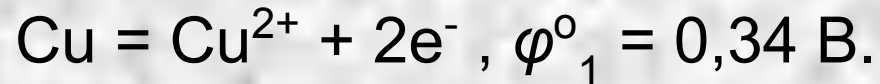
так и вода\*:



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 ( $\text{NO}_3^-$ ), перхлоратов ( $\text{ClO}_4^-$ ) и фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), как и в случае сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 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



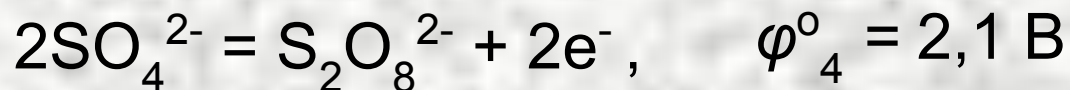
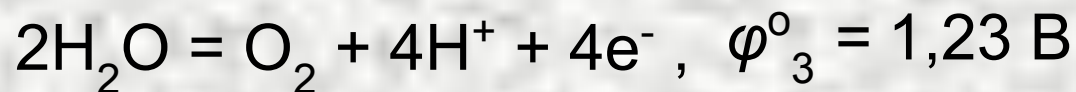
## ЭЛЕКТРОЛИЗ.

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.

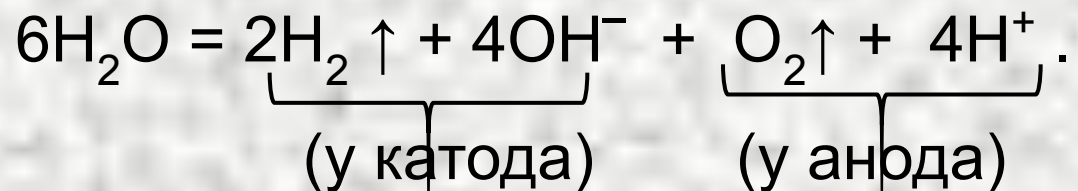
На аноде возможны процессы:



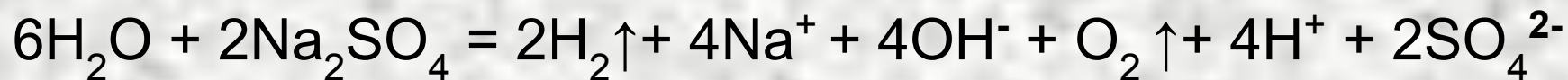
Таким образом на аноде будет происходить окисление воды, приводящее к выделению кислорода.

## 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  $\text{Na}^+$  в катодном пространстве и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с платиновыми электродами.

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

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

## 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.



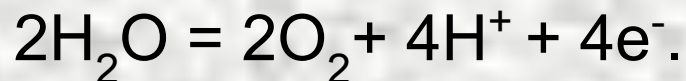
# **ТЕСТЫ**

**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 pH 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 pH в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся электролизу:

а) KCl; б) CuCl<sub>2</sub>; в) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ?

**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:

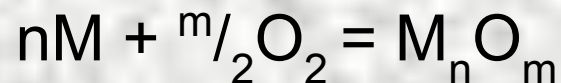
а) выделилось 0,112 л  $\text{Cl}_2$ ; б) выделилось 0,56 л  $\text{O}_2$ ; в) перешло в раствор 0,1 моля  $\text{Cu}^{2+}$ ; г) перешло в раствор 0,05 моля  $\text{Cu}^{2+}$ ?

# **КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

# КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

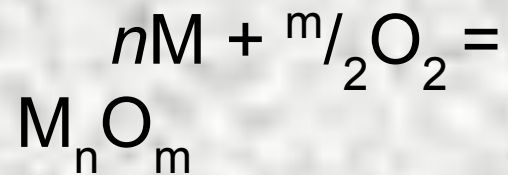
**Коррозия** — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

**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  $\Delta G^0$  - 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.

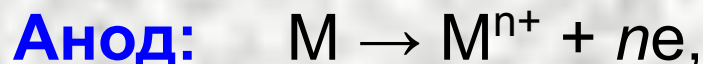
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Электрохимическая коррозия** протекает при контакте металла с растворами электролитов.

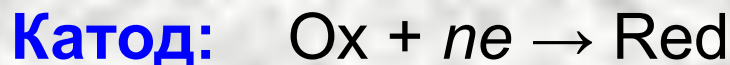
Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металла в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ , NaCl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

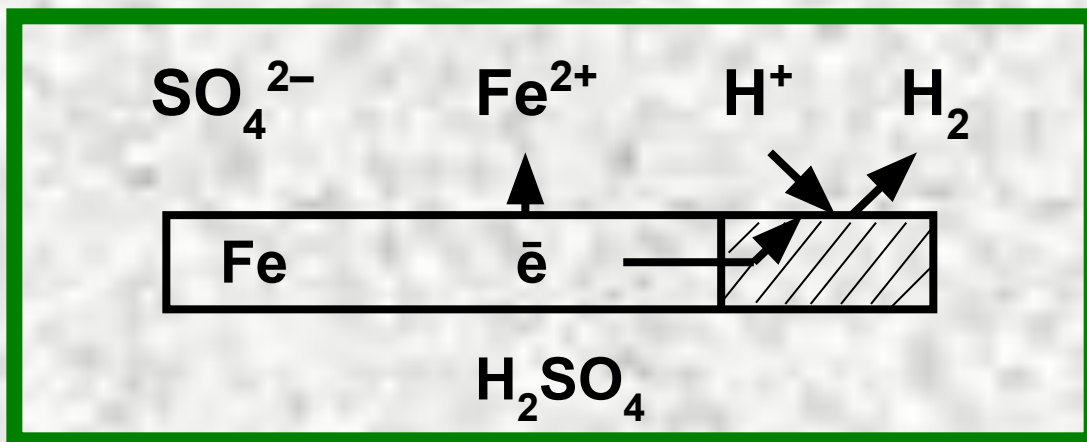


а на участках металла с более положительным потенциалом - катодное восстановление окислителя (Ох):



# КОРРОЗИЯ средой

## СХЕМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ



*анодный процесс:*



*Катодный процесс:*



*водородная деполяризация*

*кислородная деполяризация*



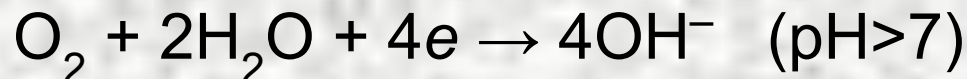
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

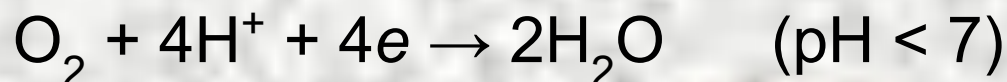
Коррозия с участием кислорода называется **коррозией с кислородной *деполяризацией***.

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

а) в щелочной или нейтральной среде:



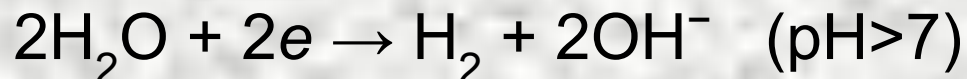
б) в кислой среде:



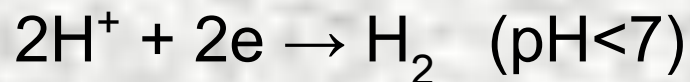
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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  $\text{O}_2$  и  $\text{H}^+$ , 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  $\text{H}^+$  и  $\text{O}_2$ , металлы корродируют по-разному, в зависимости от pH:



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

а) если  $\varphi$  металла положительнее  $\varphi$  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  $\varphi$  металла положительнее  $\varphi$  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  $\delta$  - толщина пленки. Соответственно:

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

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

Отсюда следует, что толщина пленки ( $\delta_{100}/\delta_8$ ) 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:

$$v = (M_{\text{э}} i) / F,$$

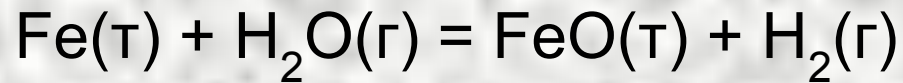
где  $M_{\text{э}}$  - молярная масса эквивалента металла;  $i$  - плотность тока коррозии.

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  $700^\circ\text{C}$  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  $700^\circ\text{C}$ , 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 ( $\text{H}^+$  и  $\text{O}_2$ ) при  $25^\circ \text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0,21$

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

*Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов:*

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

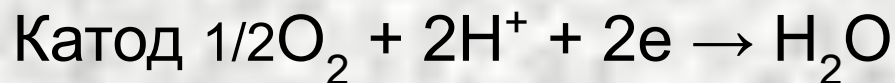
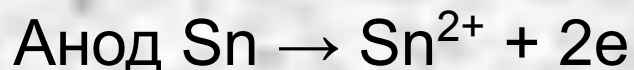
**коррозия с выделением водорода невозможна.**

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

**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:

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

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  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием кислорода, находящегося под относительным давлением  $p_{\text{O}_2} = 0,2$  и температуре  $350^\circ\text{C}$ .
- 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  $800^\circ\text{C}$ . 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.