

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

ЛЕКЦИЯ №2

Схема процесса электрохимической коррозии. Электродный потенциал металла. Двойной электрический слой. Уравнение Нернста. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов.

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей, электролитически проводящей средой.

□ анодный процесс - ионизация атомов металла с образованием гидратированных ионов металла в растворе электролита и свободных электронов на анодных участках в металле



□ процесс переноса электронов в металле от зон анодной реакции и участками, на которых термодинамически и кинетически возможен катодных процесс (процесс перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите)



□ процесс подвода окислителя-деполяризатора к катодным зонам

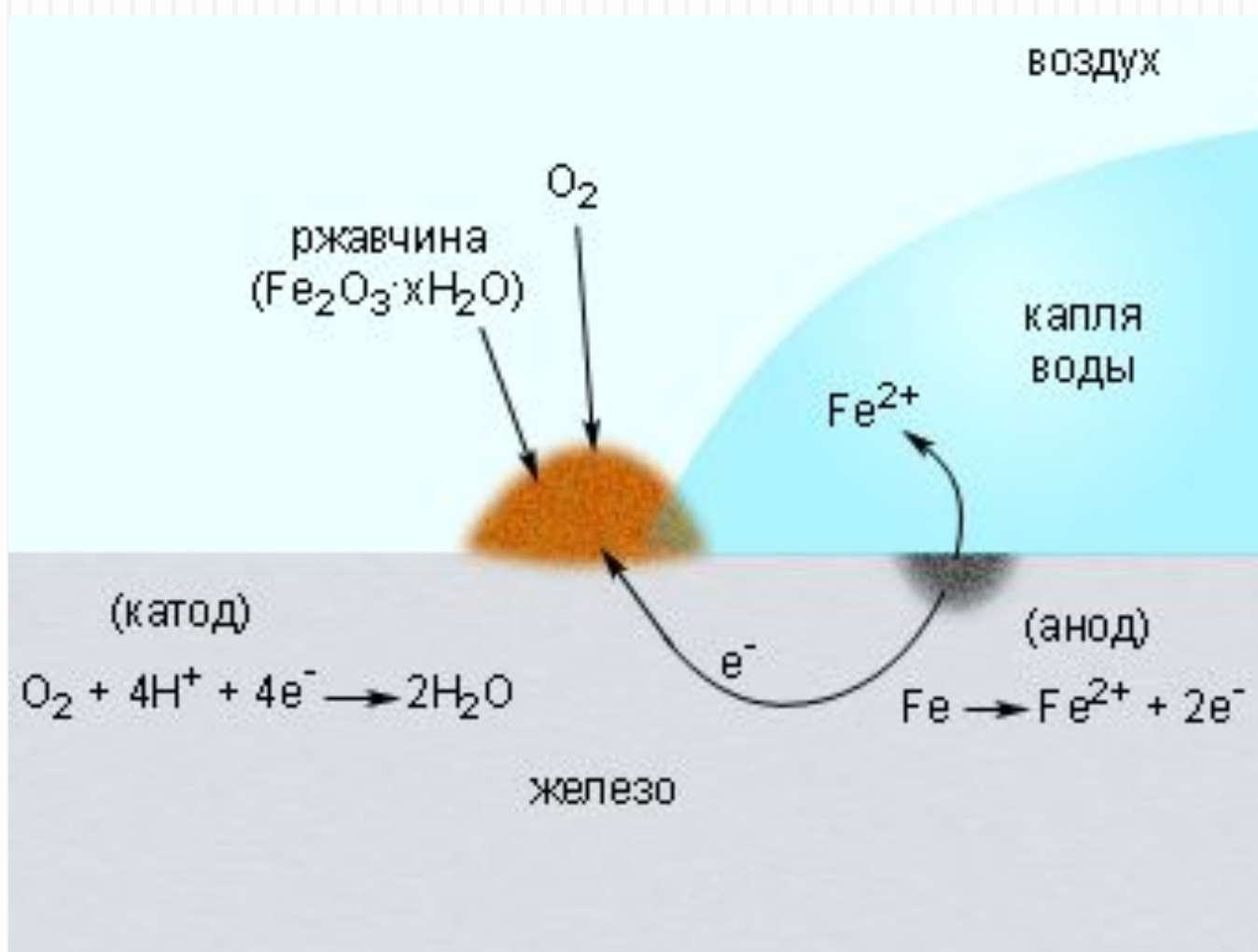
□ катодный процесс - присоединения (ассимиляции) электронов какими - либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках:



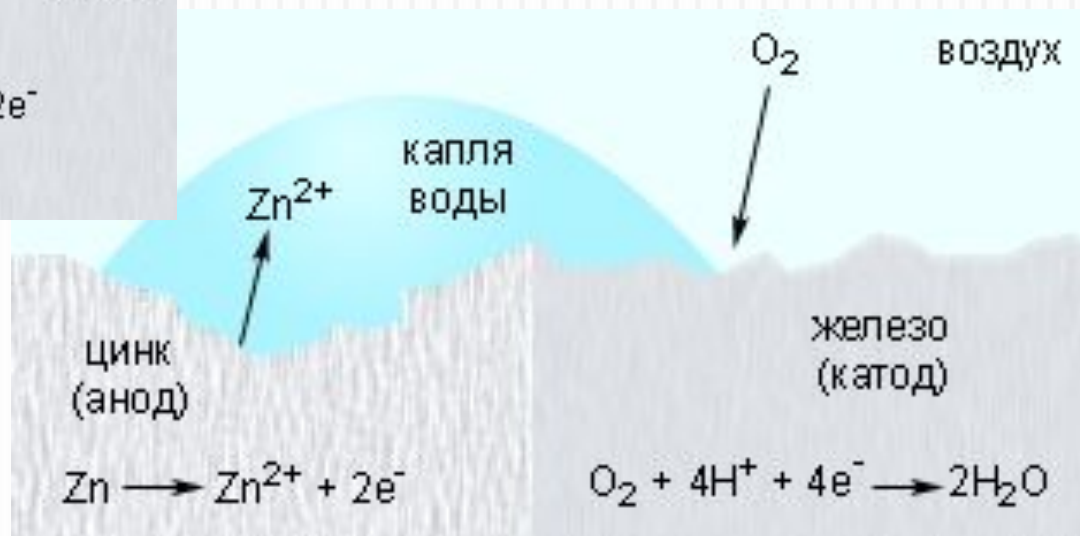
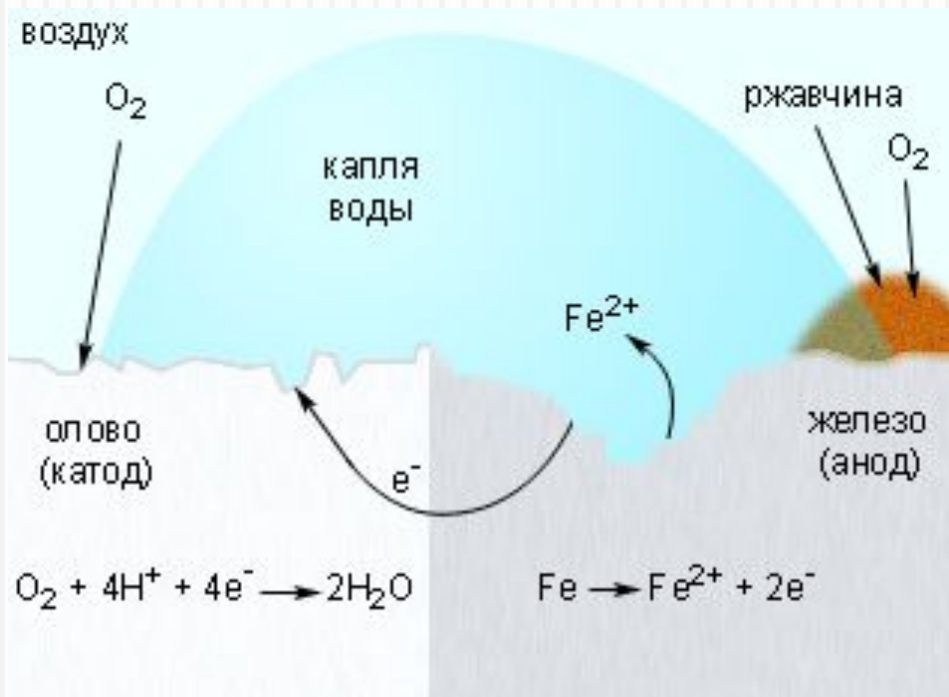
Схема электрохимического коррозионного процесса



Механизм электрохимической коррозии (образование ржавчины)



Механизм электрохимической коррозии (образование гальванической пары)



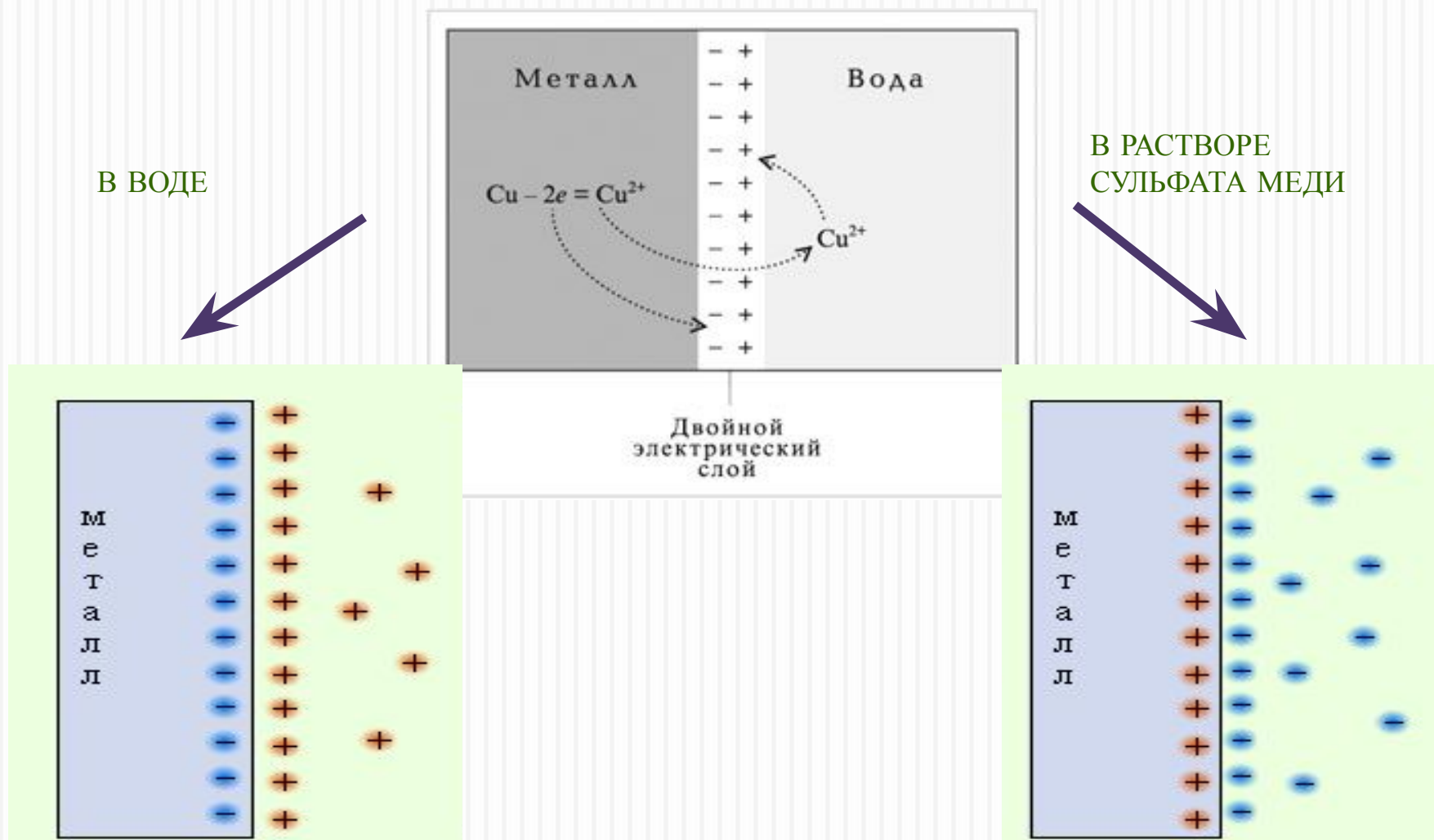
Условия, способствующие электрохимической коррозии

- Положение металла в ряду активности металлов: чем они дальше расположены друг от друга, тем быстрее происходит коррозия.
- Чистота металла: примеси ускоряют коррозию.
- Неровности поверхности металла, трещины.
- Грунтовые воды, морская вода, среда электролита.
- Повышение температуры.
- Действие микроорганизмов (грибы, бактерии и лишайники воздействуют на металл с высокой коррозионной стойкостью).

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДЭС

- ▣ Переход ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация). Примером может служить диссоциация поверхностных функциональных групп, принадлежащих одной из фаз (как правило, твердой). Для определения знака заряда поверхности используется правило Фаянса — Пескова — Панета (*на поверхности твердого вещества преимущественно адсорбируются ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку, то есть входят в ее состав, изоморфны или образуют труднорастворимое соединение с ионами, составляющими кристаллическую решетку*).
- ▣ Преимущественная адсорбция в межфазном слое ионов одного знака.
- ▣ Ориентирование полярных молекул в поверхностном слое. По этому механизму ДЭС образуется в случае, если вещества, составляющие фазы системы не могут обмениваться зарядами. Для определения знака заряда поверхности используют правило Кёна (*Правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость*).

ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

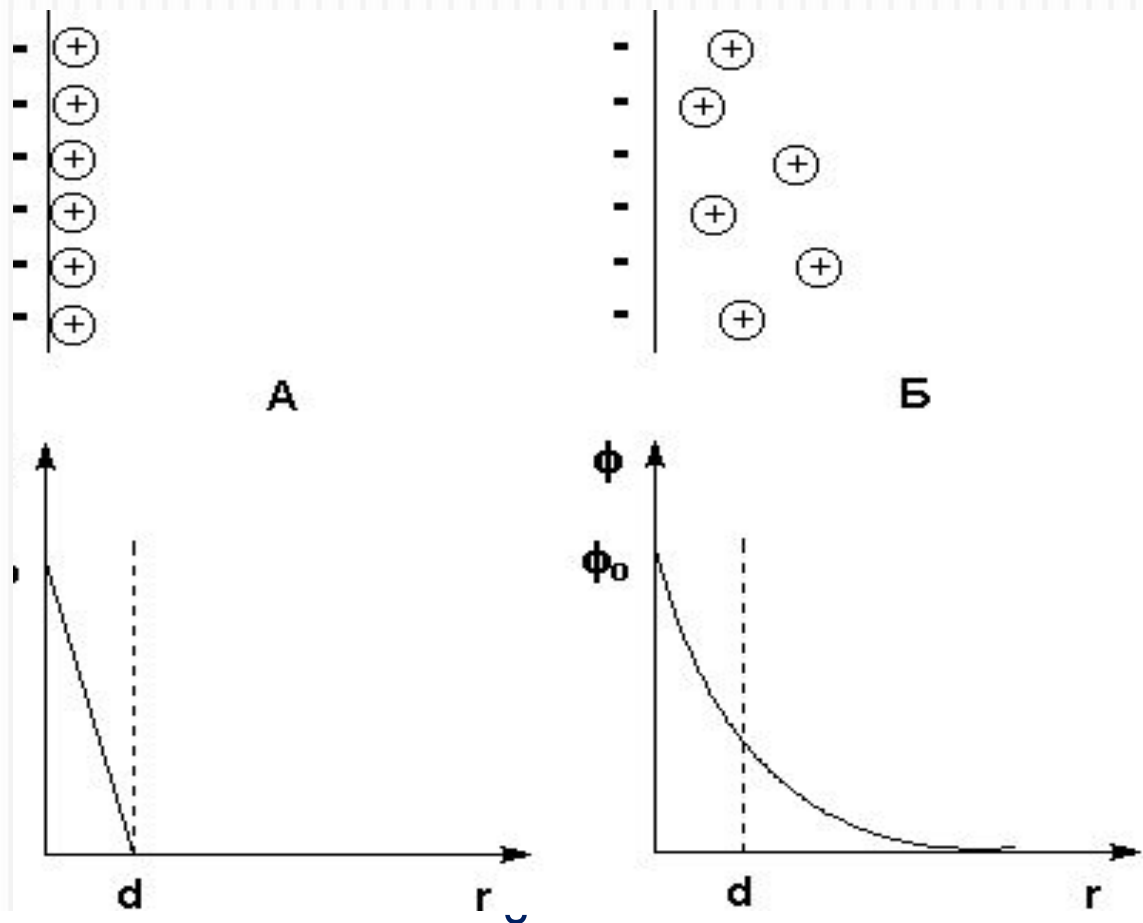


При погружении медного электрода в раствор CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:

1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов.

2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-}

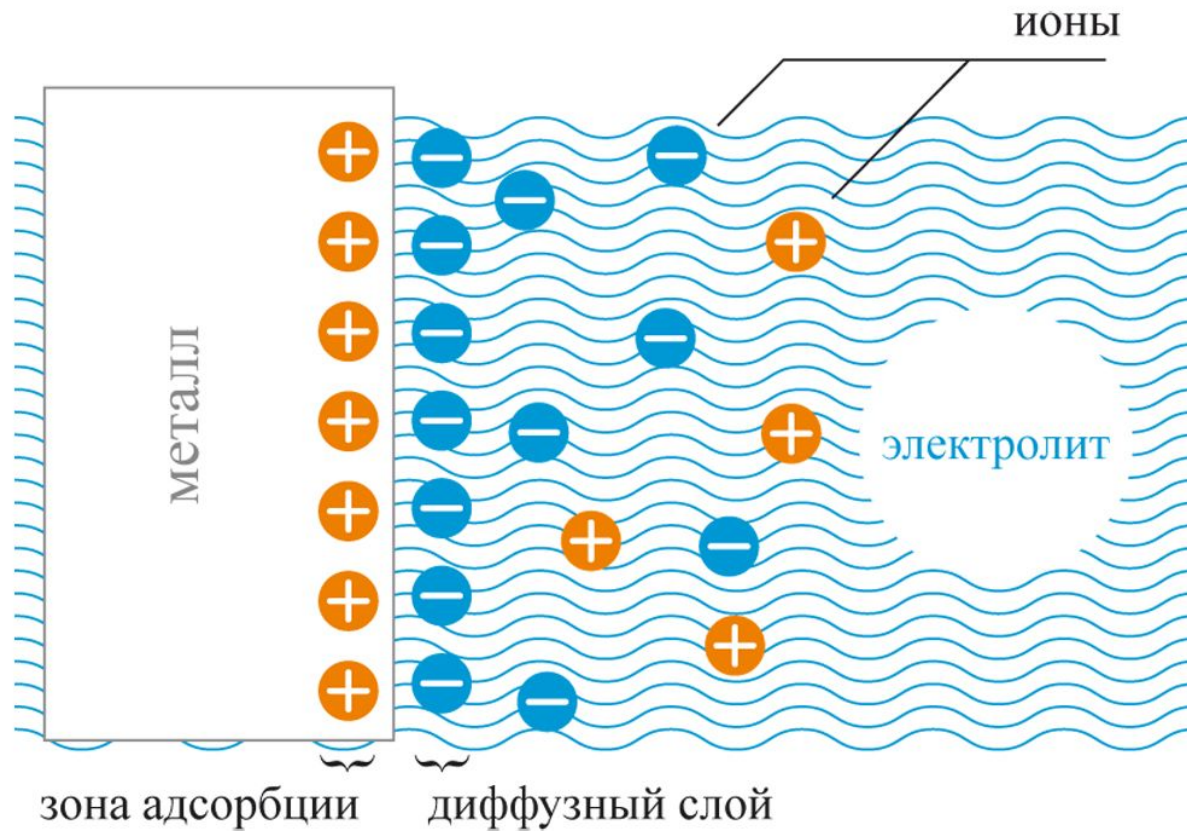
3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.



СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

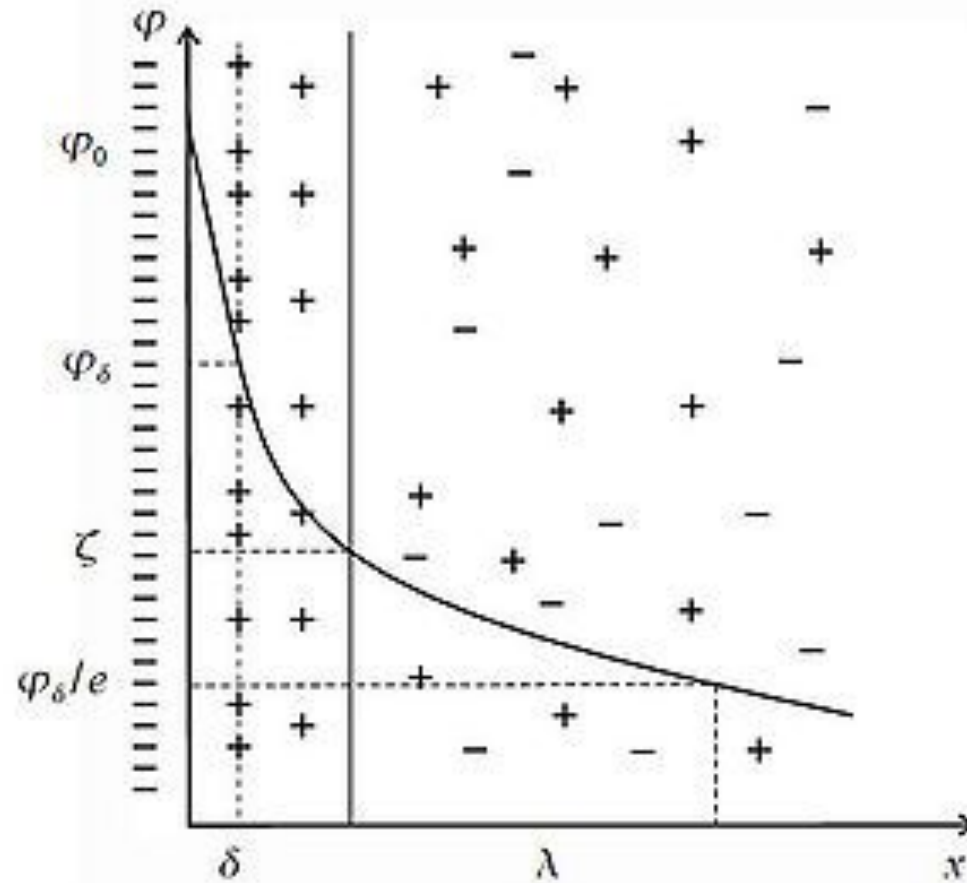
А) по Гельмгольцу и Перрену

Б) по Гуи и Чепмену



ОБРАЗОВАНИЕ ДИФFUЗНОГО СЛОЯ

В 1905 г. французский физик Луи Гюи (1854-1926), установивший тепловую природу броуновского движения, указал, что принятое в модели Гельмгольца строго фиксированное расположение ионов в двойном слое в реальности невозможно, так как, кроме электростатических, на ионы действуют силы, обусловленные тепловым движением молекул.



СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

по Штерну

ПОЛУЭЛЕМЕНТ — электрод, погруженный в электролит.

Полный электролитический элемент состоит из двух соединенных полуэлементов, в которых растворы разделены мембраной или управляющим мостиком, пропускающим электричество и предотвращающим смешивание растворов.

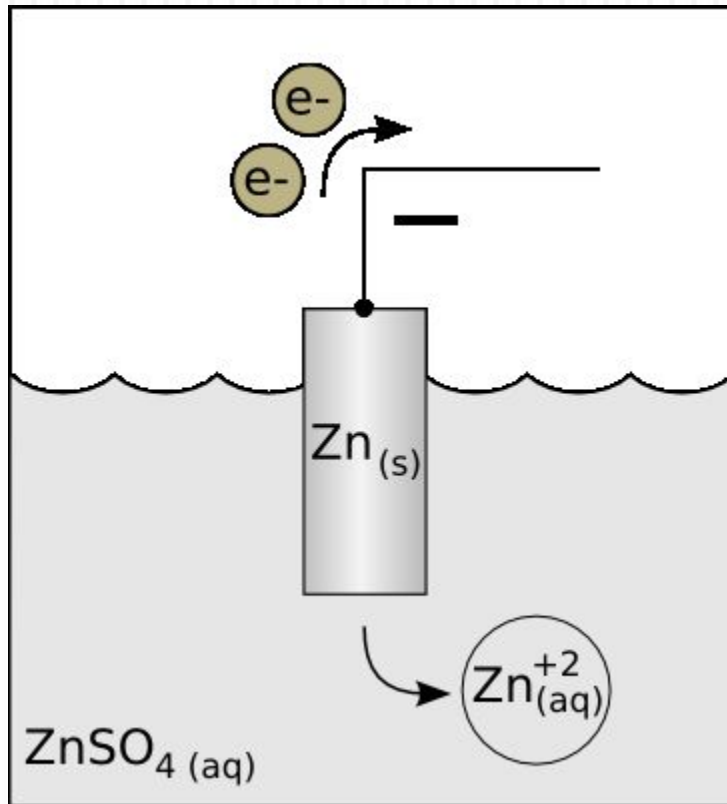
ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД — электрод, использующийся в качестве электрода сравнения при различных электрохимических измерениях и в гальванических элементах.

Водородный электрод, платиновая пластинка, электролитически покрытая платиновой чернью, погружённая в раствор кислоты с определённой концентрацией ионов водорода H^+ и омываемая током газообразного водорода.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ — химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакцией.

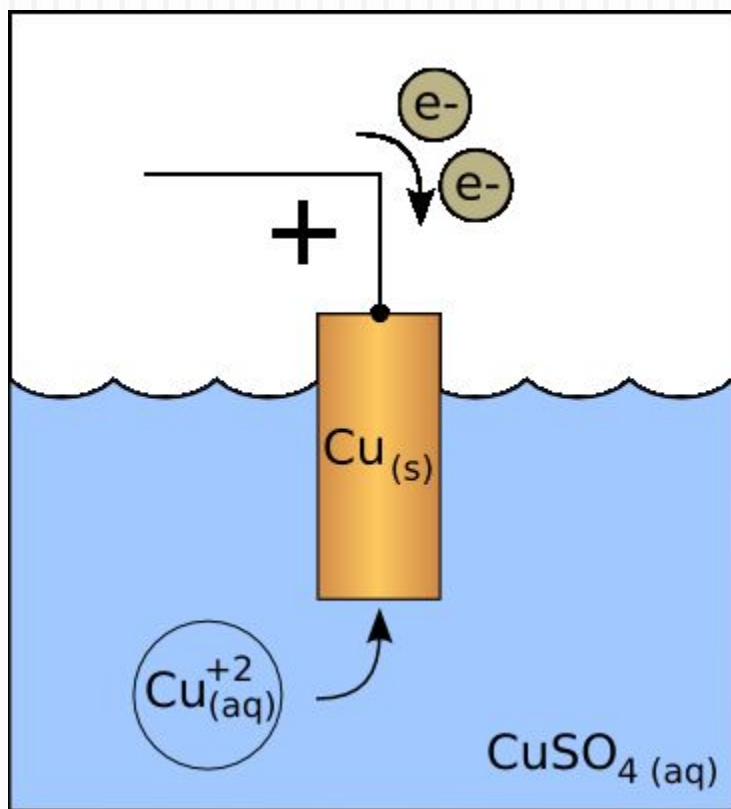
В состав гальванического элемента входят два разнородных электрода (один - содержащий окислитель, другой - восстановитель), контактирующие с электролитом.

ЦИНКОВЫЙ ЭЛЕКТРОД



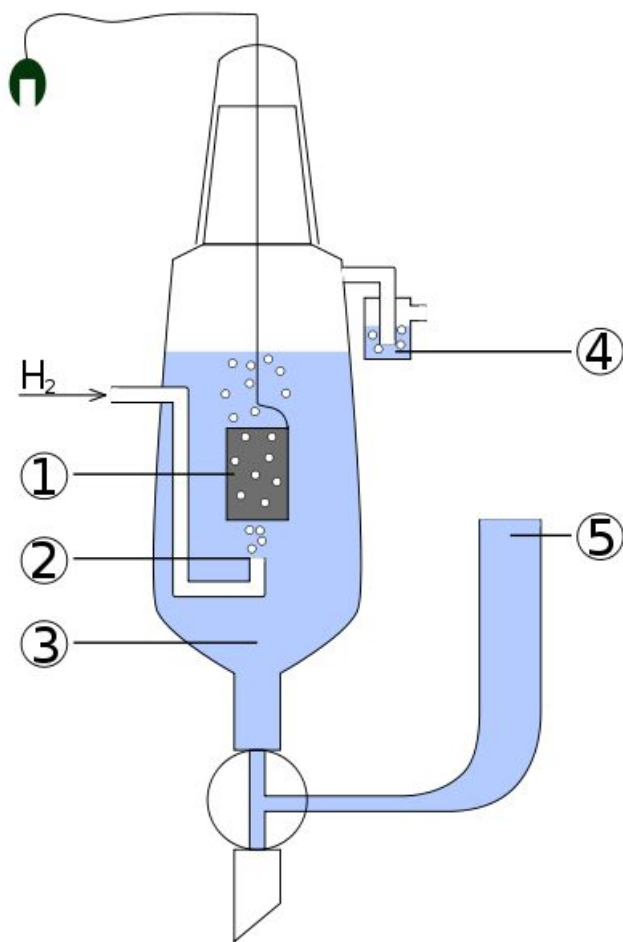
$$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon^0_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

МЕДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

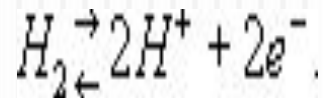


$$\epsilon_{\text{Cu}} = \epsilon^0_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

СХЕМА СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

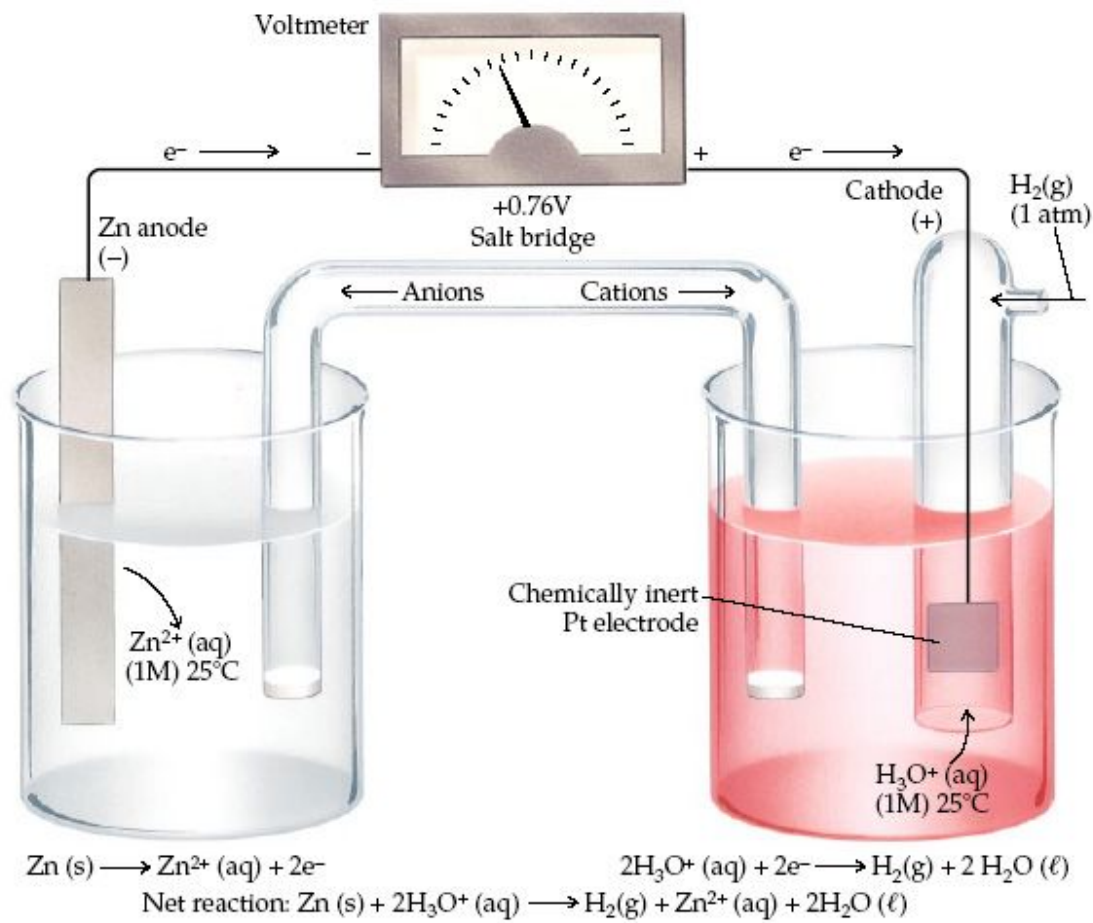


- 1 - Платиновый электрод.
- 2 - Подводимый газообразный водород.
- 3 - Раствор кислоты (обычно HCl), в котором концентрация $H^+ = 1$ моль/л.
- 4 - Водяной затвор, препятствующий попаданию кислорода воздуха.
- 5 - Электролитический мост (состоящий из концентрированного р-ра KCl), позволяющий присоединить вторую половину гальванического элемента.



$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p} = E^\circ + 0,0001984 T \lg \frac{a_{H^+}}{p}$$

СХЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНО ПОТЕНЦИАЛА



ЭДС электрохимического элемента

ЭДС электрохимического элемента φ равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

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

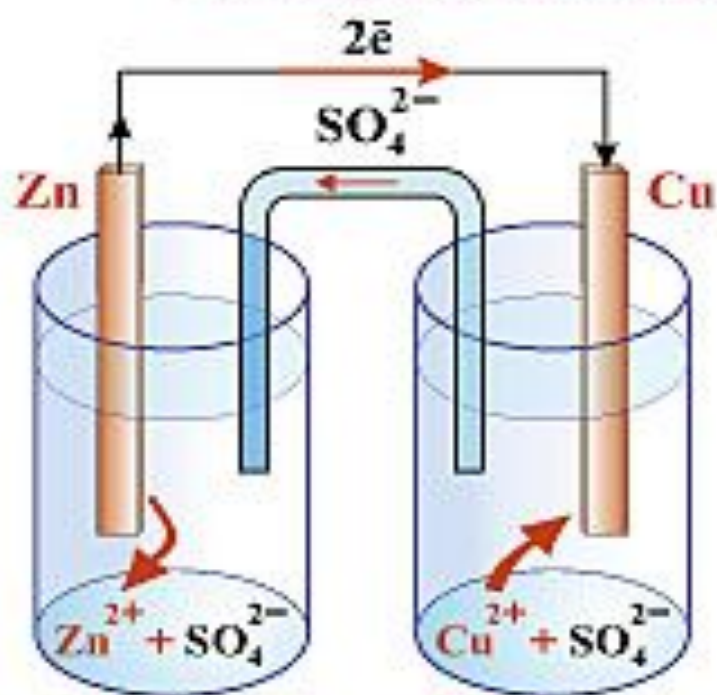
$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

F – постоянная Фарадея

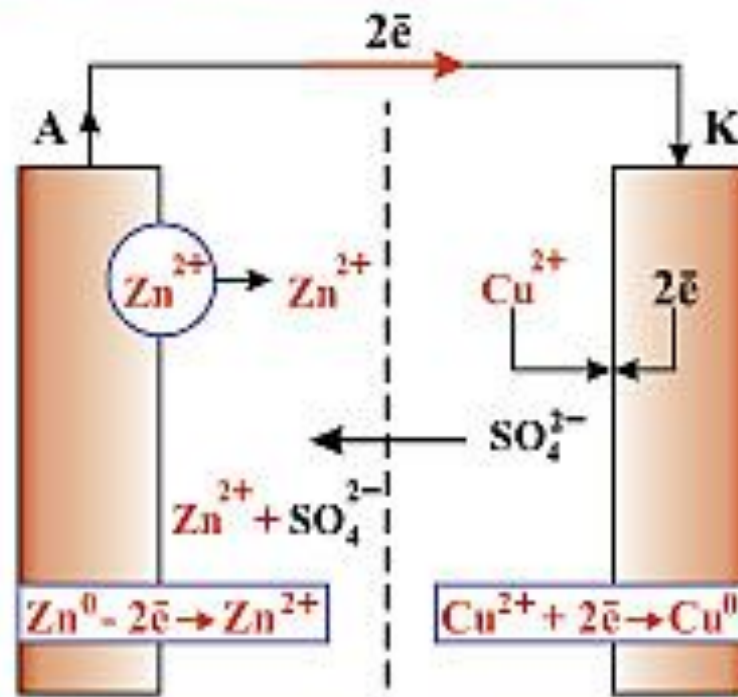
z – заряд иона

ε° – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



а



б

анод(-) **Cu|Zn| ZnSO₄ || CuSO₄| Cu** катод(+)



Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\Phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества **q**:

$$dA = \Delta\Phi \cdot dq$$

Если отсчитывать абсолютный электродный потенциал, полагая положительным переход от раствора к металлу, то для электродвижущей силы ЭДС данного гальванического элемента можно написать равенство:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_{\text{к}}$$

а для гальванического элемента, содержащего металлы **1** и **2**:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{12}$$

φ_{Cu} - абсолютный электродный потенциал меди

φ_{Zn} - абсолютный электродный потенциал цинка

$\varphi_{\text{к}}$ - контактный потенциал в месте соприкосновения меди и цинка

φ_1 - абсолютный электродный потенциал **1**-го металла

φ_2 - абсолютный электродный потенциал **2**-го металла

φ_{12} - контактный потенциал в месте соприкосновения металлов

ЭДС элемента ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ

$$E = \epsilon_{\text{Cu}} - \epsilon_{\text{Zn}}$$

$$\epsilon_{\text{Cu}} = \epsilon^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

$$\epsilon_{\text{Zn}} = \epsilon^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

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

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

Электродный потенциал любой окислительно-восстановительной системы, находящейся в нестандартных условиях, можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ок.}}}{a_{\text{восст.}}} \quad [\text{В}],$$

φ - электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, В;

φ° - стандартный электродный потенциал этого электрода, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная **8,314** Дж/моль · К

T - температура, **K**;

n - число электронов в уравнении электродной реакции;

F - число Фарадея, равное **96500** Кл/моль ;

a_{ок.}, **a_{восст.}** - активности окисленной формы восстановителя (Me^{n+}) и восстановленной формы окислителя (Me) в электродной реакции.

Подставив в уравнение Нернста **T = 298 К, R, F** и введя множитель **2,3** (переход к десятичным логарифмам), получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{восст.}}}$$

Уравнение Нернста для металлического электрода имеет вид:

$$\varphi_{\text{Me/Me}^{n+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me/Me}^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентрации (**a ≈ C**):

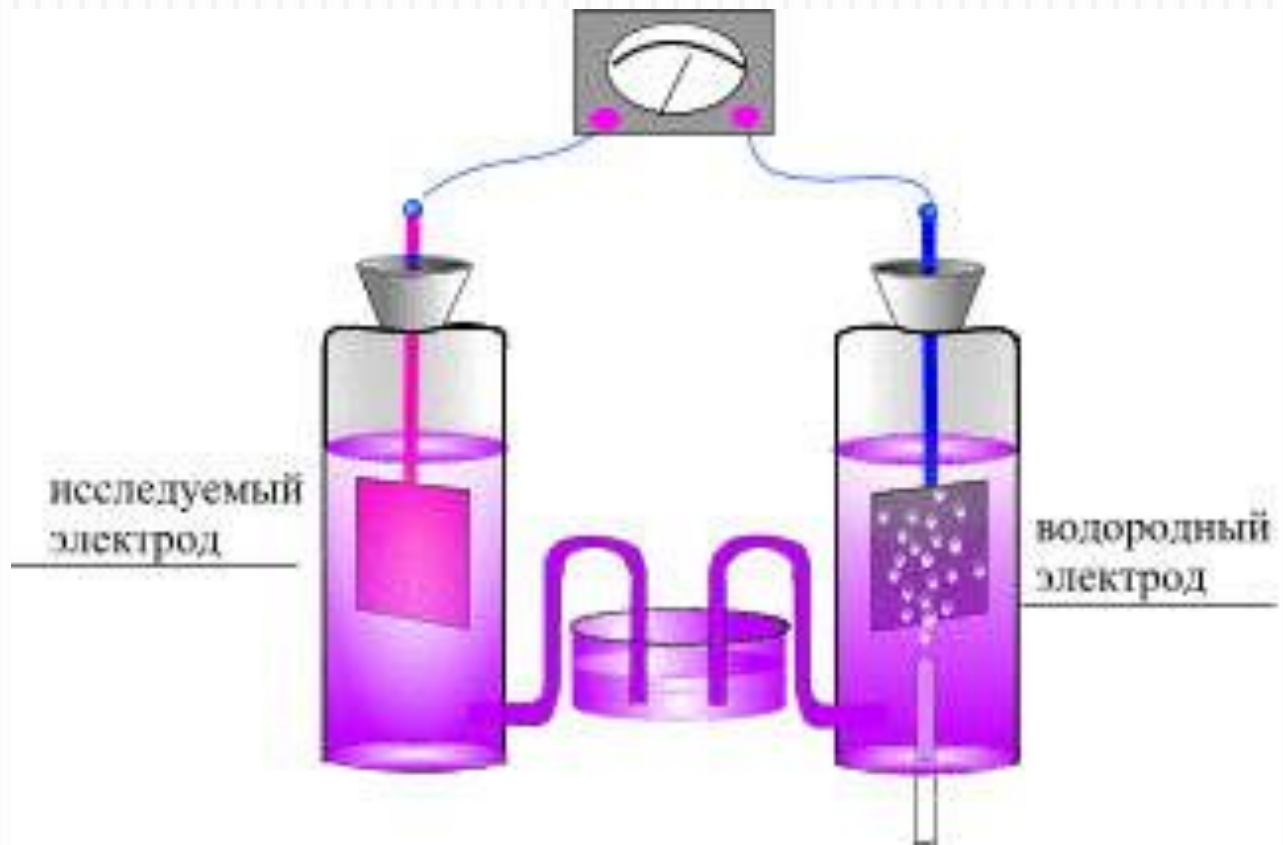
$$\varphi_{\text{Me/Me}^{n+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me/Me}^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

стандартный электродный потенциал - напряжение гальванического элемента, содержащего в качестве левого электрода стандартный водородный электрод, а в качестве правого электрода - измеряемый электрод, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет **1 атм.**

Из ряда напряжений вытекает, что каждый металл будет вытеснять все следующие за ним металлы из водного раствора их солей. Например,



Металлы, находящиеся в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из растворов кислот, металлы, расположенные после - не вытесняют.



Гальванический элемент для определения стандартных электродных потенциалов

в качестве левого электрода стандартный водородный электрод, а в качестве правого электрода - измеряемый электрод

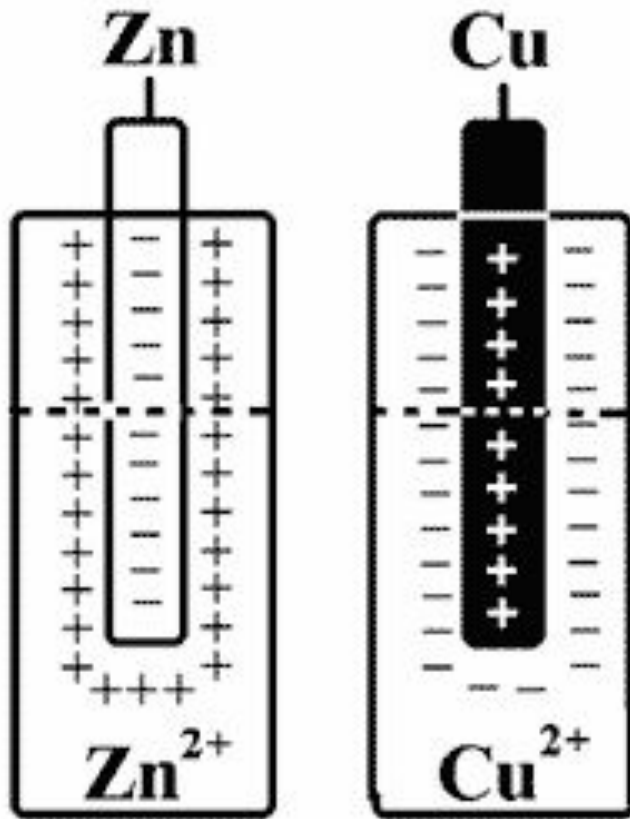
Стандартные потенциалы металлов

| Электрод | E^0 | Электрод | E^0 | Электрод | E^0 |
|---------------------------|---------------|--|---------------|---------------------------|--------------|
| Li/Li⁺ | -3,045 | Zn/Zn²⁺ | -0,76 | Ag/Ag⁺ | +0,97 |
| K/K⁺ | -2,92 | Cr/Cr³⁺ | -0,74 | Hg/Hg²⁺ | +0,85 |
| Ca/Ca²⁺ | -2,90 | Fe/Fe²⁺ | -0,44 | Pt/Pt²⁺ | +1,19 |
| Na/Na⁺ | -2,71 | Cd/Cd²⁺ | -0,40 | Au/Au³⁺ | +1,50 |
| Mg/Mg²⁺ | -2,36 | Ni/Ni²⁺ | -0,25 | | |
| Al/Al³⁺ | -1,66 | Pb/Pb²⁺ | -0,126 | | |
| Mn/Mn²⁺ | -1,18 | 1/2 H₂/H⁺ | -0,00 | | |
| | | Cu/Cu²⁺ | +0,34 | | |

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

- электроды первого рода
- электроды второго рода
- окислительно-восстановительные электроды
- амальгамные электроды
- ион-селективные электроды
- газовые электроды и т.д.

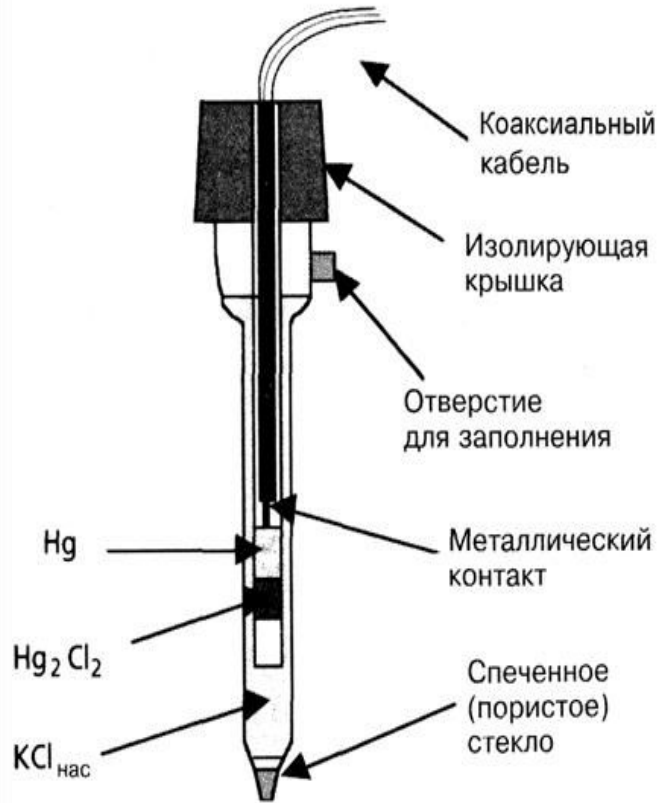
ЭЛЕКТРОДЫ ПЕРВОГО РОДА



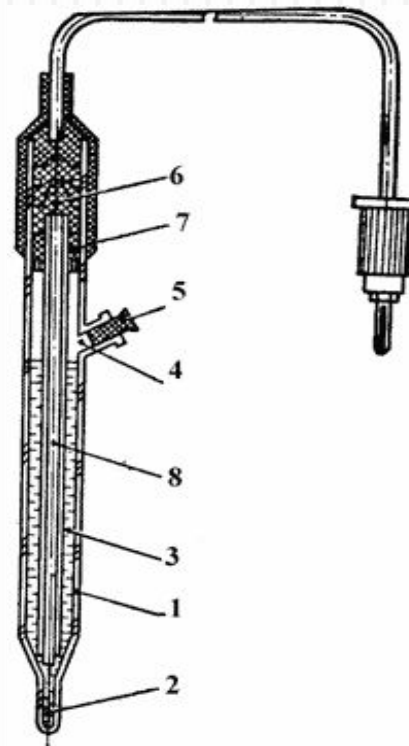
- Состоят из металла, погруженного в раствор, содержащий ионы этого металла Me^{z+}/Me^0 , например Cu^{2+}/Cu^0
- или неметалла, погруженного в раствор, содержащий его же ионы A^{z-}/A^0 , например Se^{2-}/Se^0

ЭЛЕКТРОДЫ ВТОРОГО РОДА

каломельный электрод

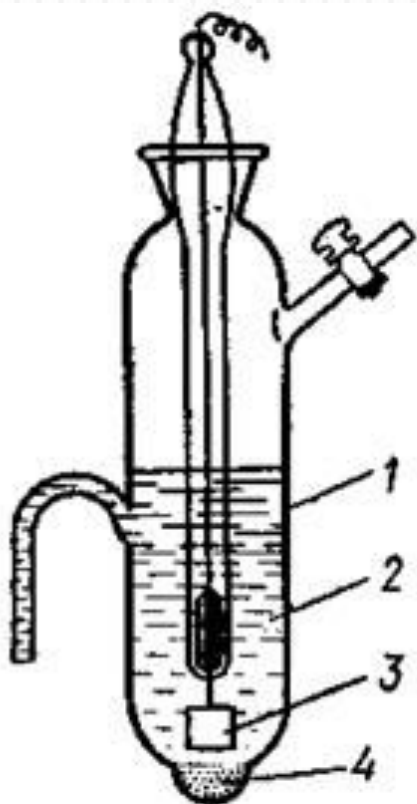


хлорсеребряный электрод



системы, в которых металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла (или оксидом), а раствор содержит анионы этой соли $A^{z-} / MeA, Me$, например $Cl^- / AgCl, Ag$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ



Хингидронный электрод:

- 1 - стеклянный сосуд;
- 2 - исследуемый раствор;
- 3 - платиновый электрод;
- 4 - хингидрон

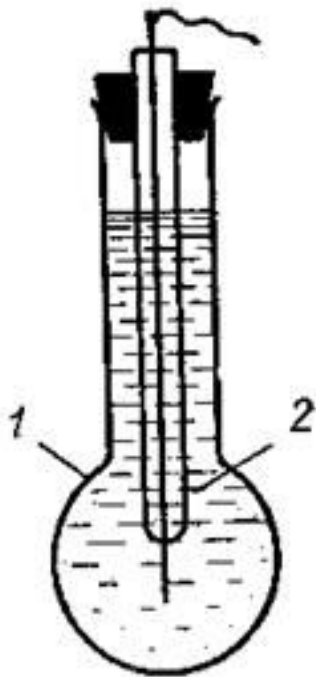


□ Процесс



□ Этот электрод пригоден для работы только в кислых средах и используется для определения рН среды.

ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ



Стекло́нный электрод:
1 - тонкостенный стеклянный шарик;
2 - раствор с известным значением pH

- Состоит из стеклянной тонкостенной ампулы, в которую налит раствор с известной концентрацией ионов H^+ .
- В результате обмена между катионами стекла и ионами H^+ раствора возникает разность потенциалов.
- При погружении ампулы в раствор с неизвестной концентрацией H^+ , за счет обменных процессов между раствором и стеклом потенциал изменится.
- Это изменение будет зависеть от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе.
- Используется стеклянный электрод в средах при pH не более 9, чтобы не происходило взаимодействие стекла с раствором.