

# РАЗДЕЛ V

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### ТЕМА 10 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

- 1 Степень окисления.
- 2 Общие представления.
- 3 Восстановители и окислители.
- 4 Уравнения окислительно-восстановительных реакций.
- 5 Типы окислительно-восстановительных реакций.
- 6 Направление окислительно-восстановительных реакций.

*Окислительно-восстановительными называются химические реакции, при которых изменяются степени окисления у атомов одного или нескольких элементов, входящих в состав исходных веществ.*

Окислительно-восстановительные реакции, в процессе которых электроны перемещаются от одних взаимодействующих частиц к другим, имеют чрезвычайно важное значение в природе и технике. В качестве примеров природных окислительно-восстановительных реакций можно привести процессы фотосинтеза в растениях, дыхание и метаболические процессы, протекающие в организмах человека и животных.

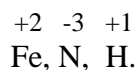
В технике на основе окислительно-восстановительных процессов базируются многие технологические операции при получении металлов, кислот, щелочей, солей и других неорганических и органических соединений. Окислительно-восстановительные реакции являются неотъемлемой составной частью электрохимических процессов, что будет рассматриваться отдельно.

Однако, кроме конструктивной роли, окислительно-восстановительные реакции могут иногда иметь негативное значение и быть причиной огромного ущерба. Например, коррозия металлов, лесные пожары, образование вредных и токсичных веществ при сжигании топлива или при работе ТЭЦ и при производстве многих жизненно важных веществ.

#### 10.1 СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

*Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, который определяется исходя из предположения, что молекула состоит из одноатомных ионов.*

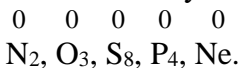
При этом знак заряда гипотетического иона устанавливается с учетом полярности ковалентной связи и смещения общих электронных пар в сторону атома более электроотрицательного элемента, который при этом приобретает отрицательную степень окисления, а атом с меньшей электроотрицательностью – положительную. Степень окисления записывается арабскими цифрами сверху над символом химического элемента с предшествующим знаком “+” или “-”, например:



Следует отметить, что заряды ионов в соединениях в отличие от степени окисления записываются арабскими цифрами со знаком “ + ” или “ - ” после цифры и размещаются вверху справа от символов химических элементов, например,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

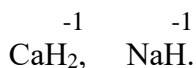
Рассчитываются степени окисления атомов в соединениях на основании **определённых правил**.

- 1 Атомы элементов в простом соединении имеют нулевую степень окисления:



- 2 Степень окисления кислорода в сложных соединениях равна  $-2$ , за исключением пероксидов ( $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ ), озонидов ( $\text{KO}_3^{-1/3}$ ), надпероксидов ( $\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$ ), фторидов кислорода ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ).

- 3 Водород в сложных соединениях имеет степень окисления  $+1$ , кроме гидридов активных металлов:



- 4 Фтор как наиболее электроотрицательный элемент в сложных соединениях проявляет степень окисления  $-1$ .

- 5 Степень окисления атомов щелочных металлов (Li, Na, K и др.) в сложных соединениях равна  $+1$ , а щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) –  $+2$ .

- 6 В нейтральных молекулах и кристаллах алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов равна нулю, а в ионе – заряду иона. Благодаря этому можно определить степень окисления атомов любого элемента в молекуле или ионе, например:

$$+2 \quad x-2$$

$$\text{BaSO}_4 \quad +2 + x + 4 \cdot (-2) = 0, \quad x = -2 - 4 \cdot (-2) = +6,$$

$$2x-2$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2, \quad x = 1/2 (-2 - 7 \cdot (-2)) = +6.$$

- 7 Высшая (максимальная) степень окисления для большинства элементов определяется по номеру группы периодической системы. Так, марганец находится в седьмой группе, поэтому его высшая степень окисления равна  $+7$ . Исключением из этого правила являются элементы (в скобках отмечена их высшая степень окисления): кислород ( $+2$ ), фтор ( $0$ ), бром ( $+5$ ), подгруппа купрума ( $+3$ ), феррум ( $+6$ ), кобальт ( $+4$ ), никель ( $+3$ ), рутений ( $+7$ ), палладий ( $+4$ ), иридий ( $+6$ ), платина ( $+6$ ), криптон ( $+2$ ).

- 8 Низшая (минимальная) степень окисления для атомов элементов IVA-VIIA-подгрупп рассчитывается из соотношения (№ группы – 8), например, для элемента VIA-подгруппы селена Se низшая степень окисления равна  $6-8 = -2$ . Для большинства других элементов низшая степень окисления равняется нулю.

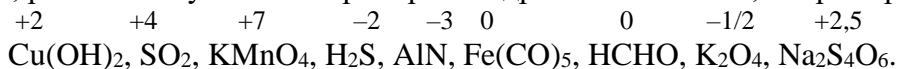
Рассмотрим некоторые особенности определения степени окисления на примере азота в соединениях  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2$ . В аммиаке азот как атом более электроотрицательный по сравнению с водородом элемента (значения их электроотрицательностей составляют:  $\chi_{\text{N}} = 3,0$  и  $\chi_{\text{H}} = 2,1$ ) приобретает отрицательную степень окисления, равную по величине сумме степеней окисления трех атомов водорода, но противоположную ей по знаку заряда:



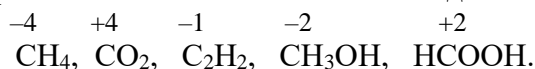
В оксиде азота (IV) более электроотрицательным является кислород ( $\chi = 3,5$ ), поэтому атом азота в этом случае приобретает уже положительную степень окисления:



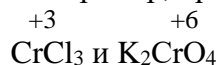
Степень окисления атомов в соединениях может быть положительной, отрицательной, равняться нулю или приобретать дробные значения, например:



Степень окисления не следует отождествлять с валентностью атомов даже тогда, когда их абсолютные значения случайно совпадают. Валентность определяется количеством связей, посредством которых данный атом соединяется с другими атомами, поэтому она не может иметь отрицательных значений или равняться нулю. Например, четырехвалентный атом углерода проявляет разные степени окисления в соединениях:



Степень окисления также не имеет ничего общего с реальными, эффективными зарядами атомов в соединениях. Например, хром в соединениях



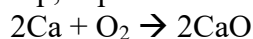
имеет эффективные заряды соответственно +1,2 и 0,2.

Необходимо помнить, что понятие степени окисления условно и формально, однако, несмотря на это, оно широко используется при изучении окислительно-восстановительных способностей веществ и при расчетах коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

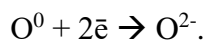
## 10.2 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Большинство химических реакций сопровождается изменением электронных конфигураций атомов реагирующих веществ, что проявляется в изменении степеней окисления элементов.

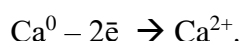
В окислительно-восстановительных реакциях изменение степеней окисления может быть обусловлено **смещением** или **полным переходом электронов** от атомов одного элемента к атомам другого. Например, горение кальция согласно уравнению



можно рассматривать как переход двух электронов от атома кальция к атому кислорода, вследствие чего образуются отрицательно заряженные ионы кислорода, которые приобретают стабильную электронную конфигурацию  $2s^2 2p^6$ :



У атома кальция, который отдает два 4s-электрона, превращаясь в положительный ион, тоже появляется стабильная электронная конфигурация ( $3s^2 3p^6$ ):



*Процесс отдачи атомом электронов, который сопровождается повышением степени окисления, называется **окислением**, а процесс присоединения электронов, при котором степень окисления уменьшается, – **восстановлением**.*

Эти же названия сохраняются и в том случае, если электроны лишь смещаются от какого-либо атома (процесс окисления) или к нему (процесс восстановления). Оба процесса являются обязательными и взаимозависимыми составляющими одной общей реакции и

происходят одновременно, поэтому невозможно протекание восстановления без окисления и наоборот.

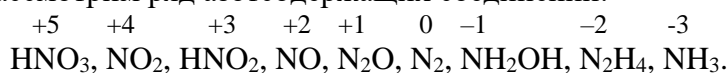
*Вещество, содержащее атомы элемента, которые присоединяют электроны и понижают свою степень окисления, называется **окислителем**, а вещество, атомы элемента которого отдают электроны и повышают свою степень окисления, называется **восстановителем**.*

### 10.3 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

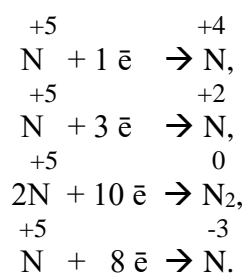
Окислительно-восстановительные свойства веществ зависят от строения атомов и положения элементов в периодической системе, а также от значения степени окисления элементов, входящих в состав соединения. В малых периодах с возрастанием порядкового номера элемента уменьшается атомный радиус, а количество валентных электронов на внешнем слое увеличивается, поэтому ослабляется способность атома отдавать электроны и, наоборот, усиливается способность присоединять их, т.е. восстановительные свойства уменьшаются, а окислительные – возрастают.

В главных подгруппах по мере увеличения заряда ядра возрастает как количество электронных слоев, так и радиус атома, внешние электроны размещаются все дальше от ядра и сильнее экранируются внутренними электронными слоями. По этой причине облегчается отдача электронов (следовательно, усиливается восстановительная активность) и затрудняется их присоединение (ослабляются окислительные свойства атомов элементов).

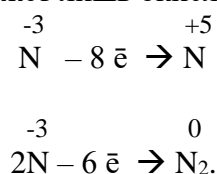
Степень окисления, которую проявляют атомы элемента в конкретном соединении, тоже существенным образом влияет на окислительно-восстановительные свойства. С повышением степени окисления увеличивается окислительная способность атомов элемента, а с понижением - наоборот, усиливаются их восстановительные свойства. Для примера рассмотрим ряд азотсодержащих соединений:



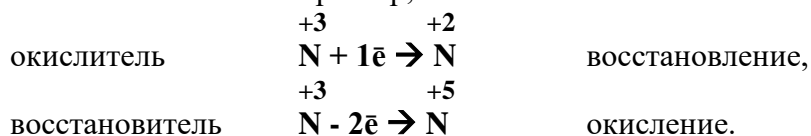
Азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , в которой азот(+5) находится в максимальной степени окисления, проявляет только окислительные свойства и может только восстанавливаться по одной из схем:



Аммиак  $\text{NH}_3$  содержит Азот (-3) в минимальной степени окисления, поэтому он является только восстановителем и может лишь окисляться, например:



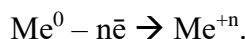
Соединения, в которых азот находится в промежуточных степенях окисления (от +4 до -2), в зависимости от условий могут проявлять как окислительный, так и восстановительный характер, т.е. **окислительно-восстановительную двойственность**:



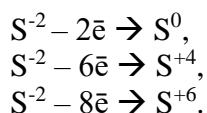
### 10.3.1 ТИПИЧНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

К типичным восстановителям относятся такие группы соединений:

- 1 Нейтральные атомы**, на внешнем уровне которых находится небольшое количество электронов (1-4): металлы и некоторые неметаллы (H<sub>2</sub>, B, C, Si). В этой группе восстановителей особенно важны металлы IA-, IIA-подгрупп, Al, Zn, Fe, а также лантаноиды и актиноиды. Восстановительные свойства металлов в реакциях, протекающих в водных растворах, уменьшаются от начала к концу ряда напряжений металлов: Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Hg, Ag, Pb, Au. В химических реакциях металлы отдают электроны и окисляются по схеме

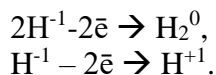


- 2 Отрицательно заряженные ионы неметаллов E<sup>n-</sup>**, способные отдавать не только избыточные электроны, но и собственные электроны со своего внешнего электронного слоя. Например, сульфид-ион может окисляться до свободной серы и до более высоких степеней окисления:

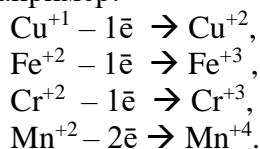


При одинаковом отрицательном заряде восстановительные свойства ионов возрастают с увеличением атомного радиуса. Так, среди галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются в ряду: Cl<sup>-1</sup>, Br<sup>-1</sup>, I<sup>-1</sup>. Фторид-ион F<sup>-1</sup> восстановительных свойств вообще не проявляет.

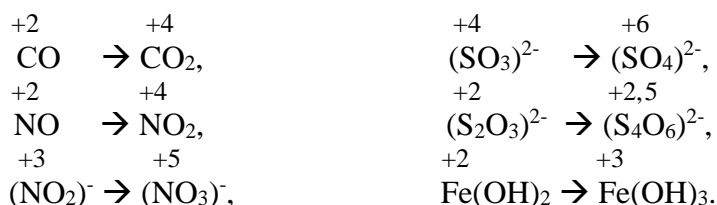
К этой же группе восстановителей относятся также гидриды щелочных и щелочноземельных металлов (NaNH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>), содержащие гидрид-ион H<sup>-</sup>, который легко окисляется:



- 3 Ионы некоторых металлов в низких степенях окисления**, способные приобретать и более высокие степени окисления, например:



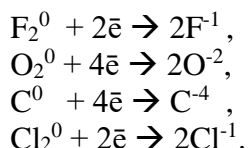
- 4 Сложные ионы или молекулы**, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, тоже проявляют восстановительные свойства, например:



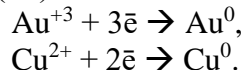
### 10.3.2 ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ

Типичные окислители представлены такими группами соединений:

- 1 Нейтральные атомы и молекулы неметаллов.** Самые сильные окислители среди простых веществ размещаются в VIIA- и VI A- подгруппах (атомы этих элементов могут присоединять соответственно один или два электрона), а наиболее слабые – атомы элементов IVA- подгруппы. В пределах одной подгруппы с возрастанием порядкового номера окислительные свойства убывают, поэтому наиболее активным окислителем является фтор:

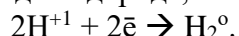


- 2 Положительно заряженные ионы металлов,** способные присоединять электроны и восстанавливаться. Окислительные свойства ионов металлов в реакциях уменьшаются от конца ряда напряжений к его началу, т.е. самый сильный окислитель среди положительно заряженных ионов металлов – золото(+3):

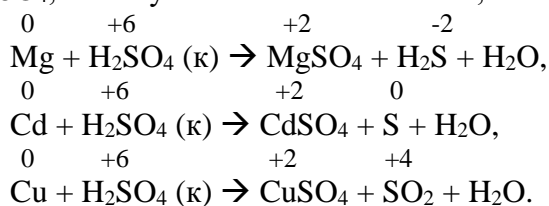


Если для металла возможны переменные степени окисления, то его окислительные свойства тем сильнее, чем более высокую степень окисления проявляют атомы металла. Например,  $\text{Cu}^{3+}$  более сильный окислитель, чем  $\text{Cu}^{2+}$ .

- 3 Положительно заряженные ионы водорода,** которые находятся в растворах кислот (за исключением азотной), проявляют окислительные свойства, поэтому могут окислять металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, а сами при этом восстанавливаются:



- 4 Сложные молекулы или ионы,** содержащие атомы элементов в максимальной (или достаточно высокой) степени окисления: концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  и их соли; кислотные остатки  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и т.п. При этом глубина и характер восстановления зависят от условий реакции, а именно: типа восстановителя, концентрации реагента, среды, растворителя, температуры. Например, концентрированная серная кислота может восстанавливаться по-разному в зависимости от положения металла в ряду напряжений: чем активнее металл и выше концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тем глубже ее восстановление, которое может протекать по одной из схем:



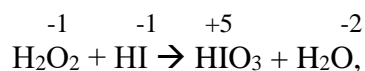
Разбавленная азотная кислота может восстанавливаться металлами до разных степеней окисления в зависимости от природы металла и степени разбавления кислоты:

$+2 \quad +1 \quad 0 \quad -3 \quad -3 \quad +5$   
 $\text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_3$  (или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , если  $\text{HNO}_3$  берется в избыточном количестве). В этом случае наблюдается обратная зависимость: чем активнее металл и разбавленнее кислота, тем глубже она восстанавливается.

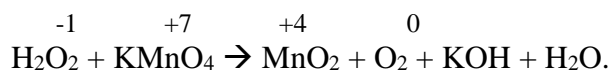
Характер восстановления перманганат-иона зависит от среды: в кислой среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{+2}$ , в нейтральный – до  $\text{Mn}^{+4}$ , в щелочной – до  $\text{Mn}^{+6}$ .

### 10.3.3 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

Некоторые вещества, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, в зависимости от условий реакции могут проявлять либо восстановительные, либо окислительные свойства. Например,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и другие пероксиды с более сильными восстановителями ведут себя как окислители:

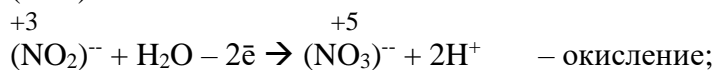
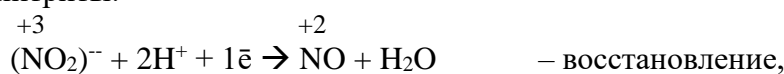


а с более сильными окислителями – как восстановители:

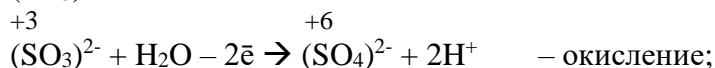
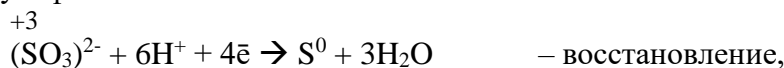


Аналогичные свойства характерны и для многих других соединений:

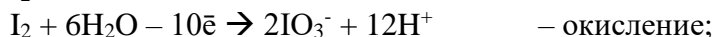
– нитриты:



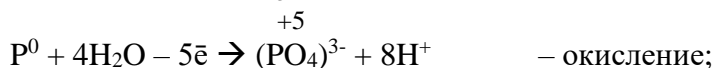
– сульфиты:



– свободные хлор, бром, йод:



– фосфор:



– сера:



## 10.4 УРАВНЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

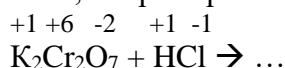
Любой окислительно-восстановительный процесс можно условно разделить на две полуреакции: окисления и восстановления. Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо оценить окислительно-восстановительные свойства веществ и определить вещество-окислитель, в состав которого входят атомы элемента в максимальной (или достаточно высокой) степени окисления, и вещество-восстановитель, содержащее атомы элемента в низкой степени окисления. Затем, исходя из химического характера каждого из этих элементов, следует спрогнозировать состав соединений, образующихся в результате полуреакций окисления и восстановления, а также состав побочных продуктов, и расставить коэффициенты.

При составлении окислительно-восстановительных реакций применяют два метода: электронного баланса и ионно-электронный. Оба метода базируются на условии:

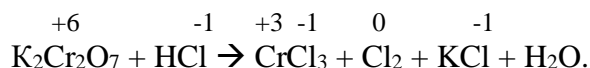
*в окислительно-восстановительных реакциях общее количество электронов, которое отдает восстановитель, должно равняться общему количеству электронов, которые принимает окислитель.*

Ионно-электронный метод выходит за рамки настоящей программы, а суть **метода электронного баланса** сводится к следующему алгоритму.

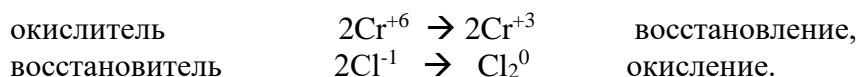
- 1 Записывают в молекулярной форме реагирующие вещества, указывая степени окисления всех элементов, например:



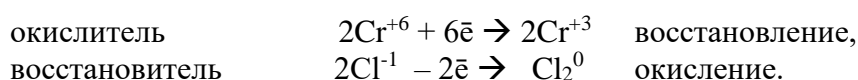
- 2 Определяют, какое соединение будет выступать в роли окислителя, а какое – в роли восстановителя. В приведенном примере  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  содержит хром(+6) в максимальной степени окисления, поэтому он может быть только окислителем, который в кислой среде восстанавливается до  $\text{Cr}^{+3}$ . А соляная кислота  $\text{HCl}$ , в которой хлор(-1) проявляет минимальную степень окисления, будет восстановителем. Наиболее вероятно окисление хлора (-1) до свободного хлора. Очевидно, что продуктами реакции будут такие вещества:



- 3 Отмечают элементы с изменяющимися степенями окисления, указывая элемент-окислитель и элемент-восстановитель. При этом необходимо учитывать количество атомов каждого элемента в соединении. Поскольку в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  содержится два атома хрома(+6), то согласно закону сохранения массы и образовываться будут два атома хрома, но уже в другой степени окисления, что обязательно отражается с помощью коэффициентов. Удваивать количество атомов с использованием индексов допускается только в случае простого вещества, как это показано на примере  $\text{Cl}_2$ :

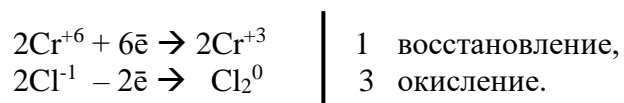


- 4 Рассчитывают количества электронов, которые принимает окислитель и отдает восстановитель:

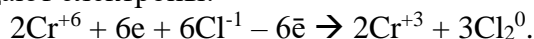




- 5 Подбирают множители (основные коэффициенты) для обеих полуреакций так, чтобы после умножения на них количество электронов, присоединенных окислителем, равнялось количеству электронов, которые отдает восстановитель. В схеме электронного баланса эти множители записываются за вертикальной чертой напротив соответствующих полуреакций:



- 6 Суммируют левые и правые части полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов и сокращают электроны:



- 7 Переносят полученные коэффициенты в схему окислительно-восстановительной реакции:



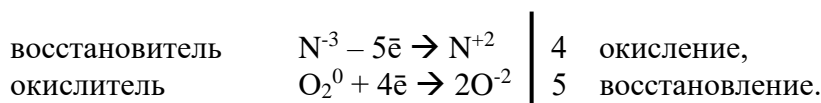
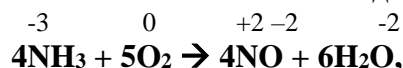
- 8 Подсчитывают коэффициенты для тех веществ, атомы которых не изменили своих степеней окисления. Следует обратить внимание, что не вся соляная кислота восстанавливается до  $\text{Cl}_2$ , часть ее используется для образования солей  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{KCl}$ , поэтому коэффициент перед  $\text{HCl}$  должен учитывать и те атомы хлора, которые не изменили степени окисления:



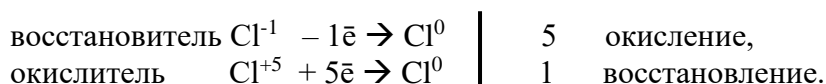
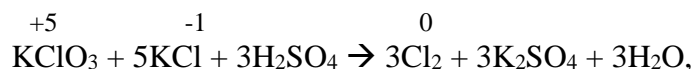
## 10.5 ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительные реакции разделяют на три типа.

- 1 **Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции**, в которых элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав разных соединений, например:

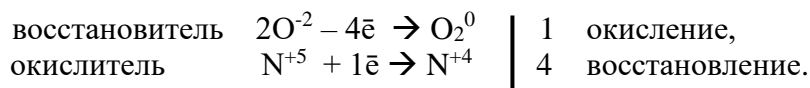


К этому типу относятся также реакции между разными веществами, содержащими атомы одного и того же элемента, но в разных степенях окисления:

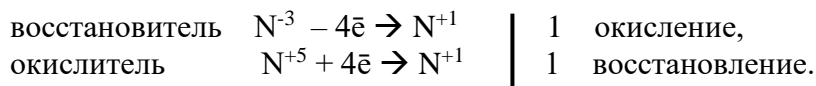
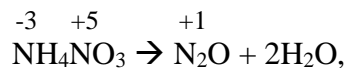


- 2 **Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции**, в которых элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав одного соединения:

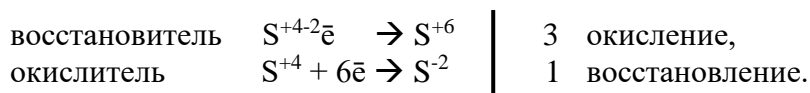




К этому типу относятся и реакции разложения веществ, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления:



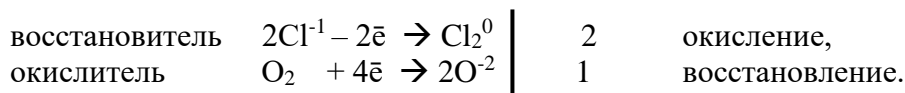
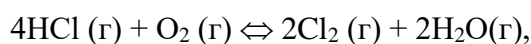
**3 Диспропорционирование** – это такие окислительно-восстановительные реакции, при которых происходит одновременное уменьшение и увеличение степени окисления атомов одного и того же элемента, входящего в состав молекул одного соединения. В реакции диспропорционирования вступают лишь те вещества, которые содержат элемент в промежуточной степени окисления, например:



## 10.6 НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

До сих пор мы принимали во внимание только сущность окислительно-восстановительных реакций и стехиометрические соотношения веществ на основе метода электронного баланса, а возможность протекания той или иной реакции как бы выносили за скобки. Установить направление протекания реакции можно с помощью уже известных термодинамических функций.

Для примера рассмотрим реакцию в газовой фазе:



Используя справочные данные, рассчитаем тепловой эффект прямой реакции, изменение энтропии и энергию Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta\text{H}^0 &= 2\Delta\text{H}_{\text{f,Cl}_2}^0 + 2\Delta\text{H}_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 - 4\Delta\text{H}_{\text{f,HCl}}^0 - 2\Delta\text{H}_{\text{f,O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 0 + 2 \cdot (-241,83) - 4 \cdot (-92,31) - 0 = -114,42 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\text{S}^0 &= 2\text{S}_{\text{f,Cl}_2}^0 + \Delta\text{S}_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 - \Delta\text{S}_{\text{f,HCl}}^0 - \Delta\text{S}_{\text{f,O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 222,95 + 2 \cdot 188,72 - 4 \cdot 186,68 - 205,03 = -128,41 \text{ Дж/К} = -0,128 \text{ кДж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S = -114,42 - 298 \cdot (-0,128) = -76,28 \text{ кДж.}$$

Поскольку  $\Delta G^0 < 0$ , можно сделать вывод, что окисление хлороводорода кислородом при стандартной температуре (298 К) возможно.

Но для определения направления протекания окислительно-восстановительных реакций удобнее пользоваться электрохимическим методом. Суть его заключается в том, что каждая окислительно-восстановительная система характеризуется собственным значением электродного потенциала  $\varphi^0$ , значение которых приводятся в специальной справочной литературе.

Так, в нашем примере при протекании прямой реакции окислителем является  $O_2$ . Если же идет обратная реакция, то окислитель – уже  $Cl_2$ . Справочные данные по электродным потенциалам записываются таким образом:

$$\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,358 \text{ В}; \quad \varphi^0_{O_2 + 4H^+/2H_2O} = 1,229 \text{ В.}$$

С позиций электрохимии возможно протекание такой реакции, для которой электродвижущая сила положительна, т.е.  $E > 0$ . А ЭДС рассчитывается по разности электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

Учитывая это, для прямой реакции, в которой роль окислителя выполняет  $O_2$ , ЭДС равна

$$E_{\text{прям}} = \varphi^0_{O_2 + 4H^+/2H_2O} - \varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,229 - 1,358 = -0,129 \text{ В,}$$

а для обратной реакции, в которой окислитель  $Cl_2$ :

$$E_{\text{обр}} = \varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} - \varphi^0_{O_2 + 4H^+/2H_2O} = 1,358 - 1,229 = 0,129 \text{ В.}$$

Из сравнения  $E_{\text{прям}}$  и  $E_{\text{обр}}$ , можно заключить, что будет протекать обратная реакция, а это явно противоречит выводам на основе термодинамических расчетов.

На самом деле противоречия нет, поскольку электрохимические расчеты относятся к реакциям в водных растворах, а вычисления энергии Гиббса производились для газовой фазы.

Таким образом, при определении направления реакции в той или иной окислительно-восстановительной системе необходимо помнить, что термодинамика ( $\Delta G^0 < 0$ ) только указывает на возможное направление процесса, электрохимические вычисления ( $E > 0$ ) справедливы для реакций в водных средах, а окончательный вывод о реальном протекании реакции можно сделать только принимая во внимание кинетические закономерности.

## 10.7 ВЫВОДЫ

Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степени окисления атомов одного или нескольких элементов. Степень окисления – это не реальный, а гипотетический заряд атома, определенный на основании допущения, что каждый атом в молекуле находится в виде самостоятельного иона. Для расчета степеней окисления пользуются специальными правилами, важнейшее из которых состоит в том, что степень окисления индивидуальных атомов и простых веществ всегда равна нулю. В сложных соединениях некоторые элементы могут проявлять постоянные степени окисления: щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), алюминий (+3). Но для большинства элементов характерны переменные степени окисления.

Окислительно-восстановительные реакции – это неразрывное сочетание процессов окисления (отдачи электронов) и восстановления (присоединения электронов). Одно невозможно без другого.

Окислительные и восстановительные способности элементов находятся в прямой зависимости от строения атома и величины степени окисления. Атомы одного и того же элемента, находясь в максимальной степени окисления, могут быть только окислителями, в минимальной – только восстановителями, а в промежуточной – проявлять окислительно-восстановительную двойственность и способность к диспропорционированию.

Для расстановки коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительной реакции наиболее часто применяют метод электронного баланса, суть которого сводится к уравниванию количества электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем.

В зависимости от того, в состав молекул каких соединений входят атомы элемента-восстановителя и элемента-окислителя, все окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционированные.

Направление протекания окислительно-восстановительной реакции можно определить на основании термодинамических расчетов или при сравнении стандартных электродных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных систем.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 10 «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	Как называется условный заряд на атоме в молекуле, который определяется на основании допущения, что все связи между атомами являются ионными: а) заряд иона; б) степень окисления; в) ковалентность; г) стехиометрическая валентность?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
2	Какой основной признак характерен для окислительно-восстановительных реакций: а) образование нескольких веществ из одного, имеющего более сложный состав; б) образование одного сложного вещества в результате соединения нескольких простых; в) изменение степеней окисления атомов одного или нескольких элементов; г) укрепление связей между атомами?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
3	Рассчитайте степени окисления фосфора в соединениях $K_3HP_2O_7$ ; $Ca_3P_2$	1) +2 и +2	
		2) +5 и -3	+
		3) +5 и +3	
		4) +4 и +3	
4	Рассчитайте степени окисления марганца в ионах $Mn(OH)_2^{2+}$ и $MnO_4^{2-}$	1) +2 и -2	
		2) +3 и +4	
		3) +7 и +4	
		4) +4 и +6	+
5	В каком соединении сера проявляет свою высшую степень окисления +6?	1) $Fe_2(SO_4)_3$	+
		2) $SOCl_2$	
		3) $Na_2S_2O_3$	
		4) $(NH_4)_2S$	
6	В каком соединении сера проявляет свою низшую степень окисления -2?	1) $Fe_2(SO_4)_3$	
		2) $SOCl_2$	
		3) $Na_2S_2O_3$	
		4) $(NH_4)_2S$	+
7	Среди перечисленных соединений выберите те, в которых азот и хлор проявляет свои высшие степени окисления: а) $KClO_4$ ; б) $Ca(ClO_2)_2$ ; в) $Pb(NO_3)_2$ ; г) $NO_2$ ; д) $PCl_5$ ; е) $KClO_3$ ; ж) $(NH_4)_2S$ ; з) $Ba(NO_2)_2$	1) б, з	
		2) г, д	
		3) а, в	+
		4) е, з	
8	Среди перечисленных соединений выберите те, в которых азот и хлор проявляют свои низшие степени окисления: а) $KClO_4$ ; б) $Ca(ClO_2)_2$ ; в) $Pb(NO_3)_2$ ; г) $NO_2$ ; д) $PCl_5$ ; е) $KClO_3$ ; ж) $(NH_4)_2S$ ; з) $Ba(NO_2)_2$	1) д, ж	+
		2) а, в	
		3) б, г	
		4) е, з	
9	Какая из перечисленных реакций относится к окислительно-восстановительным: а) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ , б) $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$ , в) $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ , г) $Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	

10	В каком из перечисленных случаев происходит процесс восстановления: а) нейтральные атомы превращаются в отрицательно заряженные ионы; б) нейтральные атомы превращаются в положительно заряженные ионы; в) положительный заряд иона увеличивается; г) степень окисления увеличивается?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
11	В каком случае происходит процесс восстановления: а) в результате реакции электронная конфигурация атомов не изменяется; б) степень окисления атомов повышается; в) степень окисления атомов понижается; г) атомы отдают свои валентные электроны?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
12	В каком превращении осуществляется процесс окисления?	1) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$	
		2) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	
		3) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$	+
		4) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$	
13	В каком превращении осуществляется процесс восстановления: а) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;      б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ;      г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
14	Какие элементы изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{Zn} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$ ?	1) Zn, N	+
		2) K, H	
		3) H, O	
		4) K, O	
15	Какие элементы изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ?	1) H, N	
		2) As, N	+
		3) H, O	
		4) N, O	
16	Какие элементы изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ?	1) K, O	
		2) H, O	
		3) S, H	
		4) Mn, C	+
17	Какие элементы изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ?	1) K, C, O	
		2) Na, K, O	
		3) Cr, S, N	+
		4) Na, C, O	
18	Атомы, какого элемента восстанавливаются в результате реакции, протекающей по схеме: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ?	1) N	
		2) H	
		3) Cr	+
		4) O	
19	Окислителем является вещество, содержащее атомы, которые: а) понижают свою степень окисления; б) отдают электроны; в) повышают свою степень окисления; г) окисляются в процессе реакции	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	

20	Среди приведенных веществ укажите те, которые в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только восстановителями: а) $\text{KNO}_2$ ; б) $\text{NH}_3$ ; в) $\text{Cl}_2$ ; г) $\text{Fe}$ ; д) $\text{FeCl}_3$ ; е) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; ж) $\text{H}_2\text{O}_2$	1) а, д	
		2) б, г	+
		3) в, е	
		4) а, ж	
21	Среди перечисленных веществ укажите те, которые могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность и диспропорционировать: а) $\text{Cl}_2$ ; б) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; д) $\text{NH}_3$ ; е) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; ж) $\text{KMnO}_4$	1) б, д	
		2) в, е	
		3) б, ж	
		4) а, г	+
22	Какая реакция протекает по типу диспропорционирования: а) $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ ; б) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; в) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$ ; г) $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
23	Укажите реакцию диспропорционирования: а) $\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF} + \text{OF}_2$ ; б) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; г) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
24	Укажите внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию: а) $4\text{HMnO}_4 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) $3\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; г) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
25	Укажите межмолекулярную окислительно-восстановительную реакцию: а) $4\text{Cl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ ; в) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$ ; г) $2\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOCl}_2 + \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
26	Чему равна сумма коэффициентов в правой части уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ?	1) 3	
		2) 4	
		3) 5	+
		4) 6	
27	Чему равна сумма коэффициентов в левой части уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ?	1) 20	+
		2) 16	
		3) 18	
		4) 15	
28	Чему равны суммы коэффициентов в левой и правой частях уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме $\text{KCrO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ?	1) 6 и 7	
		2) 8 и 4	
		3) 6 и 6	
		4) 7 и 6	+
29	Чему равны суммы коэффициентов в левой и правой частях уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{FeI}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}$ ?	1) 6 и 7	
		2) 7 и 7	
		3) 8 и 9	+
		4) 9 и 7	

30	Чему равны суммы коэффициентов в левой и правой частях уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{HF}?$	1) 8 и 7	
		2) 7 и 8	+
		3) 6 и 9	
		4) 6 и 7	



## Тема 11 ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

- 1 Двойной электрический слой.
- 2 Электродные потенциалы.
- 3 Электрохимический ряд напряжений металлов.
- 4 Химические источники электрического тока.
- 5 Электролиз.
- 6 Напряжение разложения. Поляризация.

**Электрохимия** – это наука, которая изучает электрохимические процессы и физико-химические свойства ионных систем (растворов, расплавов и твердых электролитов).

**Электрохимическими процессами** называются явления, протекающие на границе раздела фаз с участием заряженных частиц.

Электрохимические процессы условно делятся на две основные группы по таким отличительным признакам:

- преобразование химической энергии в электрическую, при котором за счет химической окислительно-восстановительной реакции возникает разность потенциалов и выполняется работа;
- преобразование электрической энергии в химическую.

*Совокупность всех веществ, принимающих участие в конкретном электрохимическом процессе, называется электрохимической системой.*

Электрохимическая система обязательно содержит окисленную (Ox) и восстановленную (Red) формы. Для условной записи электрохимической системы сначала указывают окисленную форму, а затем через косую черту – восстановленную (Ox/Red), например:  $Zn^{2+}/Zn$ ;  $NO_3^- + 2H^+/NO_2^- + H_2O$ .

Поскольку электрохимические процессы имеют окислительно-восстановительную природу, они всегда сопровождаются перемещением электронов от одних частей системы к другим. Однако в отличие от обычного окислительно-восстановительного взаимодействия, которое происходит одновременно во всем реакционном объеме, электрохимические процессы протекают на границе раздела двух контактирующих фаз – электронного и ионного проводников (т.е. проводников соответственно первого и второго рода).

*Электрохимическая система, возникающая при контакте электронного и ионного проводников, называется электродом.*

*Электрод, на котором протекает окисление, называется **анодом**, а тот электрод, на котором происходит восстановление, – **катодом**.*

### 11.1 ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

При контакте электропроводящей и ионнопроводящей фаз (например, система металл – раствор его соли) происходит переход заряженных частиц через границу раздела. Даже при погружении металлической пластинки в дистиллированную воду ионы металла под действием полярных молекул воды тоже могут увлекаться с поверхности и гидратированными переходить в жидкость. Движущей силой этого явления служит

стремление электрохимической системы к состоянию термодинамического равновесия и возрастанию энтропии при растворении ( $S > 0$ ).

Переход заряженных частиц из одной фазы в другую сопровождается нарушением баланса зарядов в каждой фазе и вызывает возникновение двойного электрического слоя.

**Двойной электрический слой (ДЭС)** – это тонкий слой пространственно разделенных электрических зарядов противоположных знаков, образование которых на границе раздела фаз сопровождается возникновением разности потенциалов.

Как вытекает из определения, ДЭС в определенной степени подобен обкладкам конденсатора. Он состоит из двух частей:

– *адсорбционный слой* - плотная внутренняя плоскость толщиной  $10^{-10}$  м, которая непосредственно прилегает к поверхности металла и характеризуется меньшей диэлектрической проницаемостью, чем в объеме раствора. В адсорбционном слое локализуются жестко ориентированные диполи растворителя, а также те ионы, которые частично десольватировались вследствие химического взаимодействия с поверхностью металла;

– *диффузный слой* – толщиной  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  м, в котором концентрация ионов постепенно уменьшается, но при этом сохраняется их определенная ориентация относительно металла. Распределение сольватированных ионов на поверхности металла обусловлено противодействием теплового движения и кулоновских сил. Степень диффузионности возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрации раствора и заряда металла.

Механизм возникновения ДЭС обуславливается совокупностью многих отдельных процессов, каждый из которых зависит от влияния определенных факторов: природы металла и состояния его поверхности, состава и концентрации электролита, температуры, скорости диффузии, количества растворенного в жидкой фазе газа и т.п. В реальных условиях ДЭС возникает одновременно по нескольким параллельным схемам, но наиболее часто реализуется ионногенный механизм возникновения ДЭС.

Суть **ионногенного механизма** заключается в следующем. После погружения металлической пластинки в раствор электролита начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важна реакция ионов и атомов, находящихся на поверхности металла, с ионами и полярными молекулами растворителя, имеющимися в растворе.

В результате этого взаимодействия может происходить как окисление металла и переход его гидратированных ионов в раствор, так и обратный процесс – восстановление катионов металла из раствора и осаждение их на пластинке. При выравнивании скоростей обоих процессов устанавливается динамическое равновесие



уравнение которого иногда записывают в упрощенном виде:



Смещение равновесия в ту или иную сторону зависит, в первую очередь, от природы металла и концентрации раствора. Для активных металлов (Mg, Al, Fe, Zn) с сильными восстановительными свойствами преобладает процесс окисления атомов металла, находящихся на поверхности. Электроны, которые при этом освобождаются, остаются на пластинке, а катионы, покинувшие металл, накапливаются в приэлектродном пространстве, причем их концентрация значительно больше, чем в объеме раствора. Суммарный заряд электронов на пластинке не компенсируется положительно заряженными ионами в узлах кристаллической решетки, поэтому поверхность металла приобретает отрицательный заряд, а приэлектродный слой – отрицательный. Совместно они образуют ДЭС, между обкладками которого возникает разность потенциалов (рис. 11.1а).

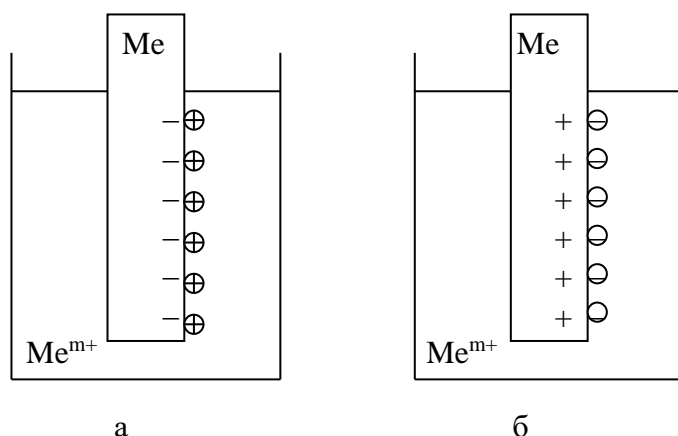


Рисунок 11.1 – Схема возникновения ДЭС по ионогенному механизму

Для малоактивных металлов (Cu, Ag, Bi, Hg), катионы которых проявляют заметную окислительную способность, более характерен обратный процесс: наблюдается не переход ионов металла в раствор, а наоборот, часть катионов из раствора переходит на пластинку, восстанавливаясь и осаждаясь на ней. В результате пластинка заряжается положительно, а концентрация ионов вблизи нее становится намного меньшей, чем в объеме раствора. Поэтому приэлектродный слой раствора заряжается отрицательно. Таким образом, на границе раздела фаз металл–раствор возникает ДЭС (рис. 11.1б). Следует знать, что малоактивные металлы способны извлекать свои катионы даже из очень разбавленных растворов, поэтому они всегда заряжаются положительно.

## 11.2 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

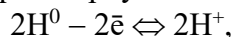
Количественной характеристикой двойного электрического слоя является электродный потенциал  $\varepsilon$ , который может приобретать положительные или отрицательные значения.

**Электродным потенциалом** называется разность электростатических потенциалов, возникающая между электродом и электролитом при их контакте.

Абсолютное значение электродного потенциала  $\varepsilon$  измерить невозможно, поскольку введение любых измерительных приборов неминуемо приводит к появлению новой контактной разности потенциалов. Поэтому необходимо иметь эталонный электрод, чтобы относительно него измерять электродные потенциалы всех электрохимических систем. С этой целью созданы **электроды сравнения**, в качестве которых наиболее часто применяются водородный, хлорсеребряный или каломельный электроды. Важнейший среди них – водородный электрод, который отличается довольно простой конструкцией (рис.11.2).

Платиновую пластину (или проволоку), покрытую губчатой платиной с целью увеличения площади поверхности и лучшей адсорбции водорода, погружают в раствор серной кислоты концентрации 1моль/л, через который под давлением 101325Па при 298К пропускают водород. Активность ионов водорода в таком растворе равна 1моль/л.

Платина катализирует расщепление молекул водорода на атомы ( $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ), поэтому на границе раздела металл–раствор устанавливается равновесие



которому отвечает потенциал водородного электрода  $\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2}$ .

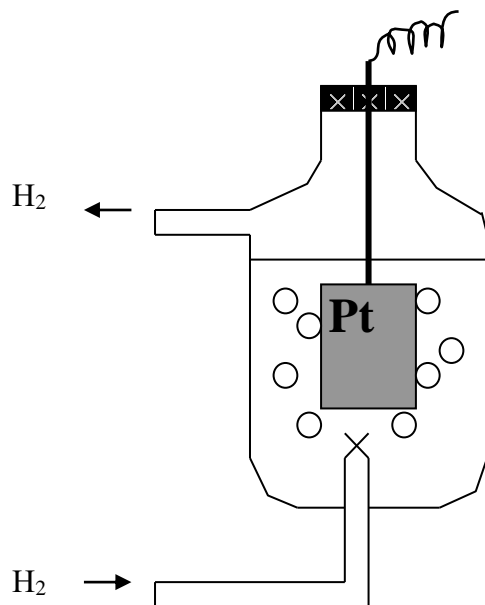


Рисунок 11.2 – Стандартный водородный электрод

*При стандартных условиях (298К, 101325 Па,  $a_{H^+} = 1$  моль/л) потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю:*

$$\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2} = 0.$$

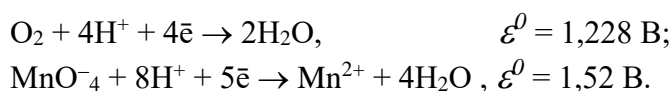
В паре со стандартным водородным электродом металл относительно него может заряжаться отрицательно или положительно. В зависимости от этого электродному потенциалу металла приписывают знак минус или плюс соответственно.

На значение электродных потенциалов влияют разные факторы (природа металла и электролита, температура и концентрация раствора и т.п.), поэтому для сравнительной характеристики химической активности металлов необходимо знать их потенциалы, измеренные при одинаковых, стандартных, условиях.

**Стандартным электродным потенциалом  $\mathcal{E}^0$**  называется потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода при стандартных условиях при активности ионов металла в растворе 1 моль/л.

Значение стандартных электродных потенциалов для известных металлов приводятся в специальных справочниках.

Если электрохимический процесс протекает в растворах на инертных электродах с участием сложных ионов, воды и продуктов ее диссоциации (ионов  $H^+$  в кислой среде или  $OH^-$  – в щелочной), то электродный потенциал возникает по адсорбционному механизму. Для таких электрохимических систем тоже определены стандартные электродные потенциалы, например:



Значение стандартных электродных потенциалов характеризуют силу окислителей и восстановителей: чем выше величина  $\mathcal{E}^0$ , тем более активным окислителем является окисленная форма электрохимической системы, и наоборот, чем ниже значение  $\mathcal{E}^0$ , тем более активным восстановителем является восстановленная форма.

Для примера рассмотрим электрохимические системы  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $\mathcal{E}^0 = + 0,80 \text{ В}$ ) и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $\mathcal{E}^0 = - 0,44 \text{ В}$ ). Из сравнения значений стандартных электродных потенциалов видно, что более сильным окислителем является окисленная форма серебра  $\text{Ag}^+$ , а более активным восстановителем – восстановленная форма железа  $\text{Fe}^0$ .

На практике электрохимические процессы очень редко происходят при стандартных условиях. Поэтому при реальных условиях числовое значение электродного потенциала рассчитывают по **уравнению Нернста**:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (11.1)$$

где  $\mathcal{E}^0$  – стандартный электродный потенциал;  $R$  – универсальная молярная постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $F$  – постоянная Фарадея,  $F = 96500 \text{ Кл}$ ;  $z$  – количество электронов, которые принимают участие в элементарном акте электрохимического процесса;  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  – концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм. Для точных расчетов с использованием уравнения Нернста вместо концентраций необходимо брать активности, однако в разбавленных растворах погрешность, которая вносится изменением активности на концентрацию, очень незначительна, поэтому ею можно пренебречь.

Подстановка значений  $R$ ,  $F$  и  $T = 298 \text{ К}$  и переход от натурального логарифма к десятичному упрощает уравнение Нернста:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (11.2)$$

Для металлического электрода, погруженного в раствор собственной соли, концентрация восстановленной формы остается постоянной ( $[\text{Me}^0] = \text{const}$ ), поэтому уравнение Нернста приобретает вид

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]. \quad (11.3)$$

А для водородного электрода, которому отвечает равновесие  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2^0$ , уравнение Нернста можно записать так:

$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}. \quad (11.4)$$

Учитывая, что  $\mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ ,  $[\text{H}_2] = \text{const}$  и  $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$ , имеем

$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = - 0,059 \text{ pH}. \quad (11.5)$$

Уравнение (11.5) доказывает, что значение водородного электродного потенциала зависит от реакции среды. Рассмотрим крайние случаи:

1) сильноокислая среда,  $[H^+] = 1$  моль/л,  $pH = 0$ , тогда

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = 0; \quad (11.6)$$

2) нейтральная среда,  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л,  $pH = 7$ , тогда

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413В; \quad (11.7)$$

3) сильнощелочная среда,  $[H^+] = 10^{-14}$  моль/л,  $pH = 14$ , тогда

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826В. \quad (11.8)$$

### 11.3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

*Последовательность размещения металлов в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, которому отвечает уменьшение электрохимической активности металлов, называется электрохимическим рядом напряжений металлов.*

Мерой электрохимической активности металла служит энергия, необходимая для выполнения работы по преобразованию металла из твердого кристаллического состояния в состояние гидратированных ионов в растворе. Эта энергия определяется суммой трех составных:

- **энергия атомизации**, которая расходуется для перевода металла из кристаллической структуры в состояние изолированных атомов и зависит от прочности кристаллической решетки;
- **энергия ионизации**, которая затрачивается для отрыва валентных электронов от свободных атомов металла и зависит от его положения в периодической системе элементов;
- **энергия сольватации**, которая выделяется при сольватации ионов металла и обуславливается электронной структурой, радиусом и зарядом иона, а также природой растворителя.

Общая энергия преобразования металла из кристаллического состояния в гидратированные ионы в растворе зависит от соотношения отдельных составляющих. Чем меньше эта энергия, тем более отрицателен стандартный электродный потенциал и соответственно тем активнее проявляет себя металл в электрохимических процессах.

Принимая во внимание суть электрохимической активности, можно объяснить, почему взаимное размещение металлов в ряду напряжений не всегда согласовывается с их положением в периодической системе. Например, справедливо было бы ожидать, что в соответствии с размещением в периодической системе калий будет проявлять более высокую химическую активность, чем литий, а медь и цинк должны иметь сходные свойства. Однако в электрохимическом ряду напряжений литий стоит перед калием, а цинк – перед медью. Причина этого кажущегося противоречия объясняется так. Несмотря на то, что энергия атомизации и энергия ионизации лития выше, чем соответствующие величины для калия, меньший по размерам ион  $Li^+$  создает вокруг себя более сильное электрическое поле, поэтому и гидратируется с выделением большей энергии. Вследствие этого общая энергия преобразования лития из кристаллического состояния в гидратированные ионы оказывается меньшей, а стандартный электродный потенциал – более отрицательным, чем у калия.

Медь и цинк не очень отличаются по значениям как энергии ионизации, так и энергии гидратации. Однако благодаря более прочной кристаллической решетке медь характеризуется более высокой энергией атомизации, поэтому и общая энергия преобразования меди из кристаллического состояния в гидратированные

ионы в растворе будет намного большей, а ее стандартный электродный потенциал – более положительным, чем у цинка.

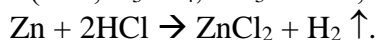
В отличие от периодической системы элементов ряд напряжений не дает всесторонней характеристики свойств металлов, а определяет лишь окислительно-восстановительную способность системы “металл–ион металла” при стандартных условиях. Однако из анализа электрохимического ряда напряжений металлов вытекает несколько важных выводов.

**1** Металлы, стандартные электродные потенциалы которых ниже, чем  $-0,413\text{В}$ , термодинамически способны вытеснить водород из воды, например:

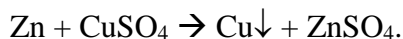


Но те металлы, которые размещаются в ряду напряжений после Mg, при обычных условиях с  $\text{H}_2\text{O}$  не взаимодействуют, поскольку защищены нерастворимыми в воде оксидными пленками, покрывающими поверхность металла.

**2** Металлы, стоящие в ряду напряжений до  $\text{H}_2$ , вытесняют водород из кислот-неокислителей ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т.п.), например:



**3** Для металлов, которые размещаются в ряду напряжений после Mg, характерна закономерность: более активный металл вытесняет менее активный из раствора его соли, например:

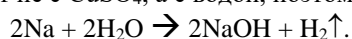


А металлы до Mg настолько активны, что в водных растворах солей взаимодействуют не с солью, а с водой.

**4** При протекании реакций в растворах электролитов восстановительные свойства металлов уменьшаются от начала ряда напряжений, а окислительные свойства катионов металлов, наоборот, – от конца ряда. Так, металлы Li, Na, Mg, Zn проявляют сильные восстановительные свойства и легко окисляются, а катионы  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  являются сильными окислителями, которые быстро восстанавливаются до свободных металлов.

**Пример 11.1** Какие процессы будут наблюдаться, если кусочек натрия поместить в раствор медного купороса?

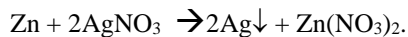
**Решение.** Сравнивая положения металлов в электрохимическом ряду напряжений, можно прийти к выводу, что натрий намного активнее меди, однако при его контакте с раствором медного купороса Na взаимодействует не с  $\text{CuSO}_4$ , а с водой, поэтому будет наблюдаться выделение водорода:



**Пример 11.2** Как изменится масса цинковой пластины при погружении ее в растворы солей: а)  $\text{AgNO}_3$ ; б)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; в)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ?

**Решение.** При взаимодействии Zn с солью пластина начнет растворяться, но одновременно на ней будет осаждаться восстановленный металл из растворенной соли, поэтому изменение массы цинковой пластины зависит от соотношения эквивалентных масс цинка и металла. Обозначим исходную массу цинковой пластины через  $m$ .

а) В соответствии с положением в электрохимическом ряду более активный цинк вытесняет малоактивное серебро из раствора его соли:



Из уравнения реакции видно, что количество вещества серебра вдвое больше, чем количество вещества цинка.

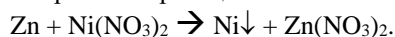
Пусть  $v(\text{Zn}) = x$ , тогда  $v(\text{Ag}) = 2v(\text{Zn}) = 2x$ , а их массы  $m(\text{Zn}) = v \cdot M = 65x$ ,  $m(\text{Ag}) = 108 \cdot 2x = 216x$ .

Конечная масса пластины

$$m_{\text{кон}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ag}) = m - 65x + 216x = m + 151x.$$

Итак, масса пластины возрастает.

б) В электрохимическом ряду напряжений цинк размещается до никеля, поэтому при погружении цинковой пластины в раствор никелевой соли протекает реакция



Пусть  $v(\text{Zn}) = x$ , тогда  $v(\text{Ni}) = v(\text{Zn}) = x$ ,  $m(\text{Zn}) = 65x$ ,  $m(\text{Ni}) = 59x$ . Конечная масса пластины

$$m_{\text{кон}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ni}) = m - 65x + 59x = m - 6x.$$

В этом случае масса пластины уменьшается.

в) Поскольку цинк в электрохимическом ряду напряжений металлов стоит до алюминия, он не может вытеснить алюминий из раствора его солей, поэтому Zn не реагирует с  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и масса пластины не изменяется.

## 11.4 ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

**Химическим источником электрического тока (ХИЭТ)** называется устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется непосредственно в электрическую.

Для преобразования химической энергии в электрическую и возникновения электрического тока необходимо, чтобы выполнялись такие условия:

- пространственное разделение процессов окисления и восстановления;
- заметная разность между значениями электродных потенциалов восстановителя и окислителя;
- наличие границы раздела между ионным и электронным проводниками;
- замкнутая цепь.

Основой любого ХИЭТ является гальваническая ячейка.

**Гальваническая ячейка** – это система, составленная из двух соединенных между собой электродов (анода и катода), которые контактируют с ионнопроводящим материалом – электролитом.

В зависимости от конструктивных особенностей ХИЭТ делятся на группы:

- *первичные, или собственно гальванические элементы*, которые могут использоваться лишь один раз;
- *аккумуляторы* – вторичные источники тока, работоспособность которых восстанавливается многократно;
- *топливные элементы*.

ХИЭТ характеризуются определенными показателями:

- разрядным напряжением;
- емкостью, которая определяется количеством электричества, образованного за время полной разрядки, и зависит от массы используемого активного материала ( $\sim 10^{-3} - 10^3 \text{А}\cdot\text{ч}$ );
- удельной энергией, которая равна энергии, выделяемой во время разрядки и отнесенной к единице массы или к единице объема ХИЭТ ( $\sim 10-500 \text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  или  $\sim 10-800 \text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ );
- удельной мощностью – максимальной разрядной мощностью, отнесенной к единице массы или к единице объема ХИЭТ (до  $500 \text{Вт}/\text{кг}$  или до  $800 \text{Вт}/\text{дм}^3$ );
- сроками эксплуатации и сохранения.

### 11.4.1 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**Гальваническими элементами** называются химические источники электрического тока, которые представлены одной гальванической ячейкой.

В общем случае гальванический элемент содержит две пластины из разных металлов, соединенных между собой проволочным проводником и погруженных в раствор электролита. Такая схема позволяет пространственно разделить полуреакции окисления и восстановления, протекающие на поверхности контакта электрода с раствором.



Чтобы определить, какой электрод в гальваническом элементе будет анодом, а какой – катодом, необходимо сравнить значения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем.

*Окислительно-восстановительная реакция самопроизвольно протекает в том направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала является окислителем.*

Итак, катодом (окислителем) служит электрод, изготовленный из менее активного металла, электродный потенциал которого более положителен, – именно поэтому катод в схемах гальванических элементов обозначается знаком плюс. И наоборот, анодом (восстановителем) является электрод, изготовленный из более активного металла, у которого электродный потенциал более отрицателен, поэтому анод обозначается знаком минус.

Для примера рассмотрим **гальванический элемент Якоби–Даниэля** (рис. 12.3). Он состоит из цинковой и медной пластин, погруженных в растворы соответственно  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  концентраций 1 моль/л. Для предотвращения перемешивания растворы отделены друг от друга пористой полупроницаемой перегородкой, через которую могут проникать ионы.

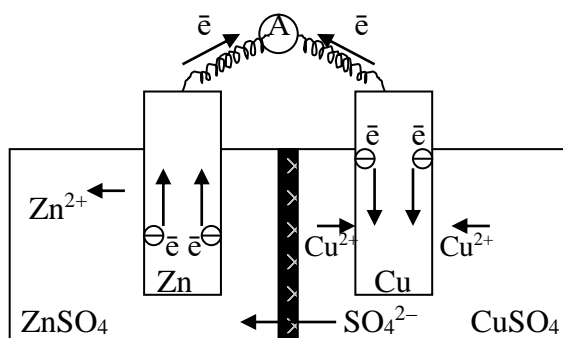
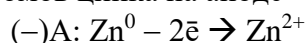
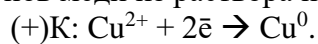


Рисунок 11.3 – Гальванический элемент Якоби–Даниэля

Если цепь замкнуть, то благодаря разности потенциалов ( $\mathcal{E}^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76B$ ,  $\mathcal{E}^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34B$ ) часть электронов переходит с более активного цинка на менее активную медь. Это способствует нарушению двойного электрического слоя одновременно и на цинковом аноде (его потенциал повышается), и на медном катоде (потенциал уменьшается). Однако обе системы  $Zn^{2+}/Zn$  и  $Cu^{2+}/Cu$  снова стремятся к состоянию равновесия, которое достигается за счет окисления атомов цинка на аноде



и восстановления ионов меди из раствора на катоде



В результате протекания этих полуреакций сохраняется разность потенциалов между электродами и возникает постоянный электрический ток – направленное движение электронов во внешней цепи от анода к катоду.

Атомы цинка с поверхности электрода вследствие окисления превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в прианодный раствор, который должен заряжаться положительно. С другой стороны, катионы  $Cu^{2+}$ , находящиеся в прикатодном растворе, перемещаются к катоду и восстанавливаются на нем, поэтому за счет избыточного, нескомпенсированного, количества ионов  $SO_4^{2-}$  этот раствор может заряжаться отрицательно. Однако электронейтральность растворов обеспечивается переходом ионов  $SO_4^{2-}$  через пористую

перегородку из прикатодного пространства в прианодное, т.е. в направлении, противоположном движению катионов  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Схема гальванического элемента Якоби–Даниэля изображается так:



где одной вертикальной чертой обозначается граница раздела между электродом и электролитом, а двумя – между растворами солей. Иногда на таких схемах указываются концентрации растворов электролитов.

Электрический ток, проходящий по внешней цепи гальванического элемента, может выполнять работу, которая приобретает максимальное значение при обратимом протекании процесса. Для одного моля вещества максимальная полезная работа  $A_{max}$  зависит от электродвижущей силы (ЭДС):

$$A_{max} = z F E, \quad (11.6)$$

где  $E$  – электродвижущая сила, т.е. максимальное значение напряжения гальванического элемента, отвечающее обратимому ходу реакции.

При постоянных температуре и давлении максимальная полезная работа равна взятой с противоположным знаком энергии Гиббса, поэтому

$$\Delta G = -z F E. \quad (11.7)$$

Если концентрации (точнее, активности) всех веществ, принимающих участие в электрохимическом процессе, равны 1 моль/л, то при стандартных условиях ЭДС элемента называется *стандартной электродвижущей силой*. Тогда

$$\Delta G^0 = -z F E^0. \quad (11.8)$$

Учитывая, что стандартная энергия Гиббса реакции связана с константой равновесия соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (11.9)$$

и сопоставляя уравнения (11.8) и (11.9), получим связь между стандартной ЭДС гальванического элемента и константой равновесия электрохимического процесса:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \quad (11.10)$$

Электродвижущая сила гальванического элемента всегда положительна, ее можно рассчитать по формуле

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A. \quad (11.11)$$

Зависимость значения электродного потенциала от концентрации электролита служит основой концентрационных гальванических элементов.

*Гальванический элемент, составленный из электродов одного и того же металла, погруженных в растворы соли этого металла разных концентраций, называется **концентрационным гальваническим элементом**.*

В концентрационном гальваническом элементе роль анода выполняет электрод, погруженный в более разбавленный раствор, а катода – тот, что находится в более концентрированном растворе. В схемах таких элементов обязательно отмечаются концентрации (моль/л) растворов солей, например:



Выведем формулу для вычисления ЭДС концентрационного гальванического элемента с учетом уравнения Нернста (11.3):

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg[\text{Me}^{m+}]_K - \varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \lg[\text{Me}^{m+}]_A =$$

$$= \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_K}{[\text{Me}^{m+}]_A}. \quad (11.12)$$

**Пример 11.3** Составить схемы гальванических элементов, в одном из которых никель является анодом, а в другом – катодом. Написать для каждого из этих элементов электронные уравнения электродных процессов. Вычислить стандартную ЭДС.

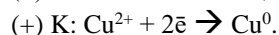
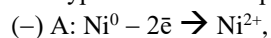
**Решение.** В гальваническом элементе с никелевым анодом катодом может служить металл с большим значением стандартного электродного потенциала, например медь:

$$(\varepsilon^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}, \quad \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}).$$

В качестве электролитов можно взять растворимые соли  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  с концентрациями 1 моль/л, поскольку речь идет о стандартной ЭДС. Схема гальванического элемента



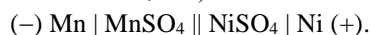
Электронные уравнения электродных процессов:



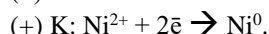
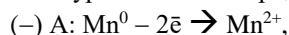
Стандартная электродвижущая сила этого гальванического элемента

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59\text{В}.$$

Если никель будет катодом, то в качестве анода необходимо взять более активный металл, например, марганец ( $\varepsilon^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18\text{В}$ ):



Электронные уравнения электродных процессов:

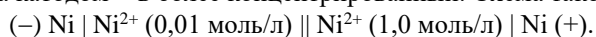


Стандартная электродвижущая сила

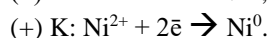
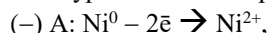
$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93\text{В}.$$

**Пример 11.4** Составить схему и вычислить ЭДС концентрационного гальванического элемента, составленного из никелевых электродов, если концентрации солей равны (моль/л):  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0$ . При какой концентрации электролитов гальванический элемент прекратит свою работу?

**Решение.** Анодом в концентрационном гальваническом элементе является электрод, погруженный в более разбавленный раствор, а катодом – в более концентрированный. Схема такого гальванического элемента



Электронные уравнения электродных процессов:



Электродвижущую силу вычислим по формуле (11.12):

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В}.$$

Гальванический элемент прекратит свою работу, когда концентрации электролитов возле анода и катода станут одинаковыми, т.е.  $[\text{Ni}^{2+}]_K = [\text{Ni}^{2+}]_A$ .

Пусть в катодном пространстве концентрация соли уменьшилась на  $x$  моль/л, а в анодном – увеличилась на такую же величину. Тогда  $[\text{Ni}^{2+}]_K = 1,0 - x$ ,  $[\text{Ni}^{2+}]_A = 0,01 + x$ ,

$$1,0 - x = 0,01 + x,$$

$$x = 0,495,$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_K = 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_A = 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}.$$

## 11.4.2 АККУМУЛЯТОРЫ

**Аккумуляторы** – это приборы длительного многократного использования, в которых под действием внешнего источника тока накапливается химическая энергия, способная превращаться в электрическую.

В принципе, электрическая энергия может возникать благодаря протеканию в растворе любого окислительно-восстановительного процесса. Однако для создания аккумулятора удастся применить только те окислительно-восстановительные реакции, которые отвечают определенным требованиям: обратимость, большая скорость, образование электрического тока значительной силы. К этому добавляются и жесткие технические ограничения: удовлетворительные габариты, масса, емкость, стоимость и т.п.

*Процесс преобразования химической энергии в электрическую при работе аккумулятора называется **разрядкой**; при этом аккумулятор ведет себя как гальванический элемент.*

***Зарядкой** аккумулятора называется накопление химической энергии при пропускании через систему внешнего электрического тока.*

При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а реагенты в нем подвергаются регенерации. Способность к регенерации обеспечивается подбором таких веществ, которые в окисленной и восстановленной формах фактически не растворяются в электролите, поэтому продукты регенерации осаждаются на тех электродах, на которых они образовались. По этой причине в аккумуляторе продукты реакции не смешиваются и целостность электродов не нарушается.

Наибольшее практическое значение получили **свинцовые аккумуляторы**, которые иногда называют **кислотными**, поскольку в них используется серная кислота.

При работе этого типа аккумуляторов роль анода выполняет отрицательно заряженный электрод из свинцовых перфорированных пластин, заполненных губчатым свинцом, а катода – положительно заряженный электрод, выполненный из  $PbO_2$ :



При работе аккумулятора, т.е. при **разрядке**, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление:



Как видно из уравнения разрядки, и анод, и катод покрываются пленкой сульфата свинца (II).

ЭДС аккумулятора определяется разностью между потенциалами катода и анода:

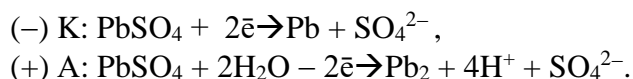
$$\begin{aligned} E &= \mathcal{E}_{PbO_2/PbSO_4} - \mathcal{E}_{PbSO_4/Pb} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4(H^+) \cdot a^2(SO_4^{2-})}{a^2(H_2O)}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

где  $E^0$  – стандартная ЭДС, которая равна

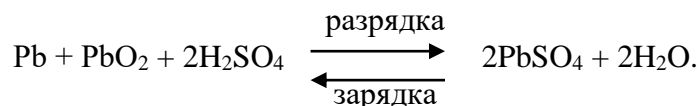
$$E^0 = \mathcal{E}^0_{PbO_2/PbSO_4} - \mathcal{E}^0_{PbSO_4/Pb} = 1,68 - (-0,36) = 2,02B.$$

Если напряжение на электродах падает до 1,8В, аккумулятор считается разряженным. При его зарядке полярность электродов не изменяется, но реакции протекают в обратном направлении: отрицательный электрод, который при разрядке был анодом, теперь становится

катодом, на нем происходит реакция восстановления. И наоборот, положительный электрод, который был катодом, во время **зарядки** играет роль анода и окисляется:



Суммарная реакция в аккумуляторе



Как видно из схемы, при зарядке аккумулятора постепенно растет концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и потому увеличивается ЭДС, значение которой зависит от концентрации в соответствии с уравнением (19).

Во время зарядки на аккумулятор подается напряжение, превышающее ЭДС. По мере протекания процесса оно постепенно увеличивается, достигая значений, достаточных для электролиза воды, что сопровождается резким скачком напряжения на зажимах (до 2,5–2,7В) и выделением пузырьков газа ( $\text{H}_2$  на катоде и  $\text{O}_2$  на аноде). Это и свидетельствует об окончании зарядки.

Казалось бы, что повысить ЕДС свинцового аккумулятора можно, используя более концентрированные растворы серной кислоты. Однако при увеличении концентрации кислоты уменьшается ее электрическая проводимость и одновременно улучшается растворимость свинца, поэтому оптимальными признаны 32–39% растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,24 - 1,30\text{г/мл}$ ).

Свинцовый аккумулятор имеет значительные преимущества благодаря высокому коэффициенту полезного действия (ККД ~ 80%), довольно большой электродвижущей силе (ЕРС ~ 2В) и относительно медленному понижению ее в процессе разрядки, удобствам и простоте эксплуатации, небольшой стоимости. Свинцовые аккумуляторы используются как источники тока для стартеров двигателей внутреннего сгорания, для аварийного освещения на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

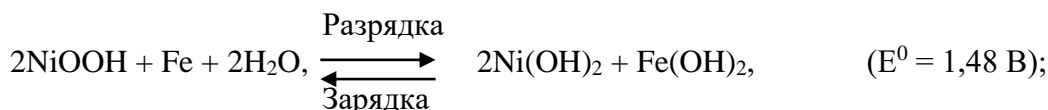
Следует отметить, что свинец относится к очень токсичным элементам, поэтому при производстве аккумуляторов необходимо использовать герметичную аппаратуру и обеспечивать полную автоматизацию процессов, а при работе с ними – придерживаться правил безопасности.

**В щелочных аккумуляторах** в качестве электролита применяют раствор КОН. Наиболее распространены такие щелочные аккумуляторы:

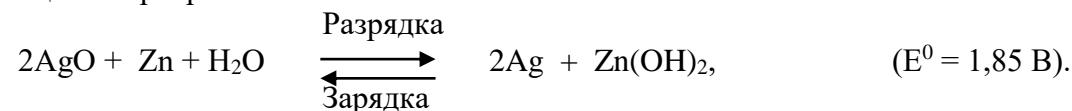
– никель-кадмиевые



– железо-никелевые



– цинк-серебряные



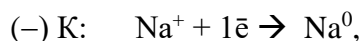
Они используются для питания автокар, аппаратуры связи, радиоприемников, магнитофонов и электронных приборов. Однако в последнее время из-за большой токсичности кадмия никель-кадмиевые аккумуляторы применяются реже.

## 11.5 ЭЛЕКТРОЛИЗ

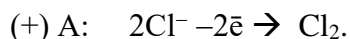
**Электролиз** – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока.

Электролиз, в сущности, – это процесс, обратный работе гальванического элемента, направление которого изменяется под действием внешнего потенциала. Если электроды, погруженные в раствор электролита, соединить с источником постоянного электрического тока, то движение ионов становится направленным: катионы перемещаются к отрицательно заряженному электроду и восстанавливаются на нем, а анионы – к положительно заряженному электроду и окисляются. Как и в гальванических элементах, при электролизе на катоде идет процесс восстановления, а на аноде – окисления, однако знаки зарядов на электродах противоположны тем, которые имеются в гальваническом элементе, т.е. катод заряжен отрицательно, а анод – положительно.

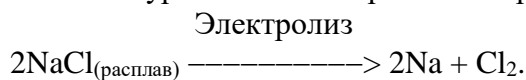
Для примера рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия. Под действием электрического поля катионы натрия передвигаются к катоду и присоединяют электроны из внешней цепи:



а анионы хлора перемещаются к положительно заряженному аноду и отдают избыточные электроны:



Итоговое уравнение электролиза хлорида натрия можно записать так:



### 11.5.1 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При электролизе водных растворов электролитов на электродах наряду с ионами электролитов могут разряжаться молекулы воды и ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующиеся вследствие диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  под действием электрического тока. Характер электролитических процессов зависит, прежде всего, от соотношения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем.

*Среди нескольких возможных электродных процессов при электролизе происходит тот, который требует затраты наименьшей работы и определяется минимальной энергией. Поэтому на катоде, в первую очередь, восстанавливается окисленная форма системы с большим значением электродного потенциала, а на аноде окисляется восстановленная форма системы с меньшим электродным потенциалом.*

**Катодные процессы** при электролизе водных растворов электролитов подчиняются определенным **правилам разрядки**.

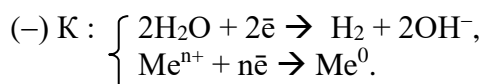
**1** При наличии в растворе катионов металлов, стоящих в начале ряда напряжений и имеющих значение электродных потенциалов намного меньше, чем  $-0,413\text{В}$ , на катоде выделяется только водород вследствие восстановления воды (из нейтральных или щелочных растворов) или водородных ионов (из кислой среды):



**2** Если катион электролита имеет более положительный электродный потенциал, чем  $-0,413\text{В}$  (приблизительно от Sn до Au), то на катоде разряжаются только катионы металла:



**3** Если потенциал металла близок к величине  $-0,413\text{В}$  (металлы средней части ряда напряжений, от Te до Ni), то на катоде могут одновременно восстанавливаться и молекулы воды, и катионы металла:

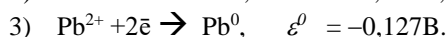
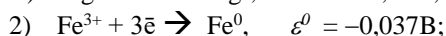
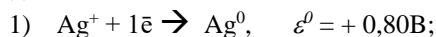


Приоритетное направление процесса в этом случае зависит от условий проведения электролиза: плотности тока (отношение силы тока к рабочей поверхности электрода), температуры, состава раствора, концентрации электролита, реакции среды и т.п. Так, в кислых растворах чаще всего происходит выделение водорода.

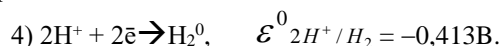
*При наличии в электролите нескольких видов катионов, в первую очередь, восстанавливаются те, у которых значение электродного потенциала больше.*

**Пример 11.5** Какие продукты и в какой последовательности выделяются на катоде при электролизе водного раствора, содержащего смесь солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ?

**Решение.** Сравнивая стандартные электродные потенциалы соответствующих систем, можно определить последовательность разрядки катионов:



После выделения перечисленных металлов раствор, который и сначала имел кислую среду вследствие гидролиза солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , становится еще более кислым, поэтому последующим процессом будет восстановление ионов водорода по схеме



Катионы натрия, электродный потенциал которого равен  $-2,714\text{В}$ , из водных растворов восстанавливаться не будут.

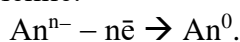
**Анодные процессы** при электролизе водных растворов электролитов определяются, в первую очередь, материалом анода. Аноды разделяют на две группы:

- *инертные*, или нерастворимые (графит, Au, Pt, Ir, Ta), которые не подвергаются окислению во время электролиза;
- *активные*, или растворимые, которые окисляются в ходе электролиза.

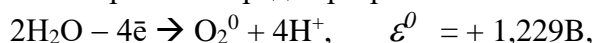
**Инертные аноды** не принимают участия в электрохимических процессах благодаря химической стойкости по отношению к раствору электролита и продуктам электролиза, поэтому их используют для электролиза солей тех металлов, которые размещаются от начала ряда напряжений до Al включительно.

В зависимости от природы аниона на инертных электродах при электролизе могут протекать разные процессы:

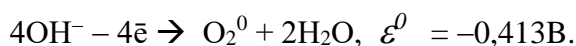
**1** Если в растворе присутствуют анионы безкислородных кислот ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , за исключением  $\text{F}^-$ ), то происходит их окисление:



**2** При наличии в электролите кислородосодержащих анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) и фтора  $\text{F}^-$  в кислой и нейтральной средах разряжаются молекулы воды:



а в щелочной среде – гидроксильные ионы:



Если раствор или расплав электролита содержит несколько видов анионов, то, в первую очередь, окисляются те, у которых значение электродного потенциала меньше.

В случае **растворимых анодов** происходит растворение металла, из которого изготовлен анод, если его стандартный электродный потенциал меньше, чем стандартный электродный потенциал кислородного электрода (+1,229В), например: Cu, Ag, Ni, Sn, Zn.

При электролизе с растворимым анодом материал анода растворяется в результате окисления



и переходит в раствор в виде катионов, которые перемещаются к катоду, где восстанавливаются и осаждаются. Для предотвращения загрязнения электролита посторонними ионами при электролизе с растворимым анодом используют раствор с одноименным катионом, например, для серебряного анода применяют раствор  $\text{AgNO}_3$ .

**Пример 11.6** Какие процессы будут протекать на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди (II) с инертным и медным анодами?

**Решение.** Поскольку  $\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В} > \varepsilon^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,413\text{В}$ ,

на катоде будут восстанавливаться катионы меди (II): (-) К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ ,

а на инертном аноде – окисляться молекулы воды: (+) А:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

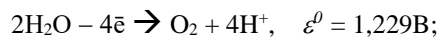
Суммарное уравнение электролиза

Электролиз



Итак, при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  с инертным анодом на катоде выделяется чистая медь, на аноде – кислород, а в растворе остается серная кислота.

Чтобы определить, какой процесс происходит на медном аноде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$ , необходимо сравнить значения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем:



Окислению меди отвечает наименьшее значение электродного потенциала, поэтому будет протекать именно этот процесс. Значит, электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  с медным анодом сводится к анодному растворению металла, перемещению образующихся катионов меди к катоду и их восстановлению до чистой меди.

## 11.5.2 ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электрохимические процессы при электролизе количественно описываются законами, сформулированными М. Фарадеем (1833г.).

**Первый закон Фарадея:**

*Масса вещества  $m$ , которое подвергается электрохимическому превращению на электроде при электролизе, пропорциональна количеству электричества  $q$ , проходящего через электролит, и не зависит от других факторов:*

$$m = A_e \cdot q, \quad (11.14)$$

где  $A_e$  – электрохимическая эквивалентная масса, которая определяется массой вещества, выделенной на электроде при прохождении через него 1Кл электричества:



$$A_e = \frac{m}{q}. \quad (11.15)$$

Однако электрохимическую эквивалентную массу удобнее рассматривать как отношение эквивалентной массы  $m_{\text{ЭКВ}}$  к постоянной Фарадея  $F$ :

$$A_e = \frac{m_{\text{ЭКВ}}}{F} = \frac{M}{zF}. \quad (11.16)$$

*Физический смысл постоянной Фарадея* состоит в том, что  $F$  характеризует заряд одного моля эквивалентов вещества, которое подвергается электрохимическому преобразованию. Это становится понятно, если учесть, что один моль эквивалентов вещества несет  $6,022 \cdot 10^{23}$  элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд равен  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Отсюда

$$F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

Количество электричества  $q$  (Кл) определяется произведением силы тока  $I$  (А) на продолжительность электролиза  $\tau$  (с), поэтому первый закон Фарадея можно записать в виде

$$m = A_e \cdot I \cdot \tau \quad (11.17)$$

или с учетом (11.16):

$$m = \frac{m_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{F}. \quad (11.18)$$

Если вещество выделяется на электроде в газообразном состоянии, то его объем вычисляют по уравнению

$$V_{\text{газа}} = \frac{V_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{F}. \quad (11.19)$$

Для практических расчетов уравнения (11.18) уточняют, используя коэффициент выхода по току  $\omega$ :

$$m = \frac{\omega m_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{F}. \quad (11.20)$$

*Коэффициент выхода по току  $\omega$  показывает отношение массы вещества, которое фактически выделилось при электролизе, к теоретически возможной:*

$$\omega = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}. \quad (11.21)$$

### Второй закон Фарадея:

*Массы веществ, которые выделяются на электродах под действием одинакового количества электричества, пропорциональны эквивалентным массам этих веществ:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{ЭКВ.1}}}{m_{\text{ЭКВ.2}}}, \quad \text{если } q_1 = q_2. \quad (11.22)$$

Из второго закона Фарадея вытекает, что в последовательно подключенных электролизерах ( $I = \text{const}$ ,  $\tau = \text{const}$ ) массы веществ, образующихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}. \quad (11.23)$$

## 11.6 НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Для практического осуществления электролиза с конкретным электролитом необходимо определенное минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах анионы и катионы.

**Напряжение разложения электролита** – это наименьшая разность между электродными потенциалами анода и катода, при которой начинает протекать электролиз:

$$U_{\text{разл}} = \varepsilon_A - \varepsilon_K. \quad (11.24)$$

Напряжение разложения при стандартных условиях называется **стандартным напряжением разложения**:

$$U_{\text{разл}}^0 = \varepsilon_A^0 - \varepsilon_K^0. \quad (11.25)$$

Фактическое напряжение разложения всегда больше, чем рассчитанное  $U_{\text{разл}}$ . Это связано с тем, что равновесные электродные потенциалы характеризуют скачек потенциала на границе раздела фаз металл-раствор электролита при отсутствии электрического тока. А при наличии электрического тока происходят разнообразные дополнительные процессы, вызывающие изменение электродных потенциалов.

*Отклонение фактического электродного потенциала  $\varepsilon_i$  от равновесного  $\varepsilon$ , которое возникает вследствие протекания электрохимических процессов под действием внешнего электрического тока, называется **поляризацией**  $\eta$ :*

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon. \quad (11.26)$$

Поляризация происходит как на аноде, так и на катоде. *Анодная поляризация  $\eta_A$  смещает потенциал анода в сторону более положительных значений, а катодная поляризация  $\eta_K$  смещает потенциал катода в сторону более отрицательных значений.*

*Следует отметить, что явление поляризации возникает не только при электролизе, но и при любых электрохимических процессах, в том числе при работе гальванического элемента и в случае электрохимической коррозии.*

С учетом поляризации напряжение разложения электролита, при котором реально начинается выделение конечных продуктов электролиза, будет больше, чем теоретически вычисленное:

$$U_{\text{разл}} = (\varepsilon_A + \eta_A) - (\varepsilon_K - \eta_K). \quad (11.26)$$

На поляризацию влияют определенные факторы: плотность тока, природа и состояние поверхности электрода, состав и концентрация электролита, температура, скорость перемешивания и т.п. В зависимости от того, влияние какого фактора преобладает, различают несколько видов поляризации:

**1 Концентрационная поляризация** обусловлена разностью между концентрацией электролита в объеме раствора и концентрацией в непосредственной близости от электрода. Изменение приэлектродной концентрации происходит за счет протекания электрохимических процессов и замедления диффузии, вызывающего снижение скорости подведения реагирующих веществ к электроду и отвода от него продуктов реакции.

Концентрационная поляризация пропорциональна разности логарифмов активностей (или концентраций) ионов в приэлектродном слое  $a_s$  и в объеме раствора  $a_v$ :

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_s}{a_v} \sim \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_v}. \quad (11.27)$$

Установлено, что концентрационная поляризация возрастает при увеличении плотности тока, замедлении диффузии, понижении концентрации реагента или увеличении размера диффузного слоя – тонкого слоя вблизи поверхности электрода, где перемешивания не происходит (конвекция отсутствует), а молекулы перемещаются лишь благодаря диффузии.

Концентрационная поляризация при электролизе – вредное явление, приводящее к непроизводительной затрате электроэнергии. До определенной степени ее можно уменьшить, перемешивая электролит и повышая температуру, но полностью устранить не удастся.

**2 Химическая поляризация** возникает при изменении поверхности электрода вследствие его реакции со средой или электролитом при пропускании электрического тока.

**3 Газовая поляризация** наблюдается в тех случаях, когда при электрохимических процессах выделяются газообразные продукты и покрывают поверхность электрода слоем адсорбированного газа, что вызывает изменение электродного потенциала. При высокой плотности тока количество газа может быть настолько значительным, что электрод полностью изолируется и процесс прекращается.

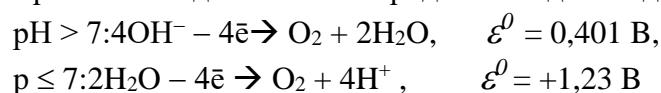
Газовую поляризацию уменьшают с помощью *деполяризаторов* – веществ, которые реагируют с атомарными газами, с образованием жидкого вещества. Например, катодными деполяризаторами для атомарного водорода могут быть сильные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ ), окисляющие  $\text{H}^0$  до воды, а анодными деполяризаторами для атомарного кислорода – сильные восстановители ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ), связывающие атомы кислорода в момент их разрядки.

**4 Электрохимическая поляризация**, которую чаще называют **перенапряжением**, обусловлена замедлением собственно электрохимических стадий электродного процесса – окисления и восстановления. Т.е. перенапряжение связано лишь с медленной кинетикой электрохимических реакций и зависит от плотности тока.

Перенапряжение выделения большинства металлов на катоде, как правило, невелико. При минимальной плотности тока она колеблется в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-1}$ В, а некоторые металлы (Au, Hg, Sn, Pb) выделяются из водных растворов солей почти совсем без перенапряжения.

Наиболее высоких значений перенапряжение достигает при выделении водорода и кислорода. Водород на катоде выделяется при потенциале, существенно более отрицательном, чем равновесный потенциал, отвечающий рН данного раствора. Перенапряжение выделения водорода зависит от природы катода и состояния его поверхности. Наименьшим является перенапряжение выделения водорода на золоте и гладкой платине, а на губчатой платине оно вообще отсутствует. Далее по увеличению перенапряжения выделения водорода металлы можно расположить в ряд: Ag, Ni, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn, Hg.

Перенапряжение выделения кислорода на аноде по одной из схем



проявляется в смещении анодного потенциала от равновесного потенциала кислородного электрода в сторону положительных значений при соответствующем рН. При этом потенциал анодного выделения кислорода становится настолько значительным, что задолго до его достижения большинство металлических анодов начинают растворяться.

Водородное и кислородное перенапряжения играют двойственную роль в электрохимических процессах. Их отрицательное действие связано с дополнительной затратой электроэнергии при промышленном получении  $H_2$  и  $O_2$  электролитическим способом. Однако в некоторых случаях перенапряжение оказывается полезным, поскольку позволяет проводить такие электрохимические процессы, которые без него были бы невозможны. Например, благодаря перенапряжению выделения водорода удается осаждать из водных растворов не только Pb, Sn, Ni, но и более активные металлы (Fe, Cr, Zn). Способность анионов к разрядке тоже в заметной мере зависит от перенапряжения. Так, благодаря большому перенапряжению выделения кислорода при электролизе растворов, содержащих ионы хлора или брома, на платиновом аноде выделяется соответственно  $Cl_2$  ( $\mathcal{E}_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36V$ ) и  $Br_2$  ( $\mathcal{E}_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,06V$ ), а не  $O_2$ , хотя в нейтральной и кислой средах равновесный потенциал кислородного электрода ниже, чем у хлора и брома.

## 11.7 ВЫВОДЫ

Электрохимическими принято называть процессы, протекающие на границе раздела фаз с участием заряженных частиц, а электродом – электрохимическую систему, которая образуется при контакте электронного и ионного проводников.

Вследствие перехода заряженных частиц через границу раздела фаз появляется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов – электродный потенциал, который зависит от активности металла, природы и концентрации электролита, температуры и других факторов. Для сравнения электрохимической активности металлов используют их стандартные электродные потенциалы, измеренные при стандартных условиях относительно электрода сравнения – чаще всего стандартного водородного электрода. Если условия отличаются от стандартных, значение электродного потенциала рассчитывают по уравнению Нернста.

Последовательность металлов, расположенных в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, представляет собой электрохимический ряд напряжений, в котором электрохимическая активность металлов убывает от начала ряда к концу, т.е. положение металла в ряду напряжений позволяет прогнозировать его поведение в электрохимических процессах.

Свойства электрохимических систем нашли применение в химических источниках электрического тока, в частности, в гальванических элементах и аккумуляторах, преобразующих энергию химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Обратный процесс – протекание химических реакций под воздействием постоянного электрического тока при пропускании его через раствор или расплав электролита происходит при электролизе, в процессе которого восстановление положительно заряженных ионов на катоде и окисление отрицательно заряженных ионов на аноде подчиняются определенным правилам разрядки. Количественные расчеты электролиза выполняются на основании законов Фарадея.

При наличии электрического тока значения электродных потенциалов отличаются от равновесных, теоретически рассчитанных величин, что обусловлено поляризацией электродов вследствие протекания электрохимических процессов. Причем анодная поляризация отклоняет электродный потенциал в сторону больших значений, а катодная поляризация – в сторону меньших значений. Известно несколько видов поляризации: концентрационная, химическая, газовая, электрохимическая (перенапряжение).

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 11 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	Каким термином обозначают тонкий слой пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, между которыми возникает разность потенциалов: а) электрод; б) двойной электрический слой; в) анод; г) катод?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
2	По какому преимущественно механизму возникает двойной электрический слой при погружении никелевой пластинки в раствор соли NiSO <sub>4</sub> а) по адсорбционному; б) по диффузионному; в) по ионогенному; г) по лиоигенному?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
3	Относительно какого стандартного электрода принято определять стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем?	1) водородного	+
		2) хлорсеребряного	
		3) каломельного	
		4) хингидронного	
4	Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определите, катион какого металла проявляет окислительные свойства в наибольшей степени: $\mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$ ; $\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B$ ; $\mathcal{E}_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28B$ ; $\mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,70B$	1) Fe <sup>2+</sup>	
		2) Cu <sup>2+</sup>	
		3) Co <sup>2+</sup>	
		4) Au <sup>3+</sup>	+
5	Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, выберите металл с наибольшей восстановительной активностью: $\mathcal{E}_{Ti^{2+}/Ti}^0 = +1,70B$ ; $\mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,70B$ ; $\mathcal{E}_{Hg^{2+}/Hg}^0 = +0,80B$ ; $\mathcal{E}_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -1,71B$	1) Ti	
		2) Au	
		3) Hg	
		4) Mg	+
6	Медные пластинки одинаковой массы опущены в растворы солей: а) NaNO <sub>3</sub> ; б) Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; в) AgNO <sub>3</sub> ; г) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . В каком случае масса пластинки увеличится, если стандартные электродные потенциалы равны: $\mathcal{E}_{Na^+/Na}^0 = -2,71B$ ; $\mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$ ; $\mathcal{E}_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80B$ ; $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$ ; $\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
7	По уравнению Нернста рассчитайте электродный потенциал цинка при 298К и концентрации ионов в растворе [Zn <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-2</sup> моль/л, если стандартный электродный потенциал цинка равен -0,76В	1) -0,059В	
		2) -0,76В	
		3) -0,70В	
		4) -0,819В	+
8	Чему равен электродный потенциал водородного электрода при 298К и [H <sup>+</sup> ] = 10 <sup>-2</sup> моль/л, если $\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 = 0$ ?	1) 2В	
		2) -0,059В	
		3) -0,118В	+
		4) -2В	

9	<p>В каждый из четырех стаканов с голубым раствором медного купороса поместили по кусочку металла: в первый – натрия, во второй – золота, в третий – цинка, в четвертый – платины. В каком стакане произойдет обесцвечивание раствора? Стандартные электродные потенциалы равны:</p> $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,50\text{В};$ $\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^0 = +1,19\text{В}$	1) 1	
		2) 2	
		3) 3	+
		4) 4	
10	<p>В раствор <math>\text{FeCl}_3</math> бурого цвета поместили по кусочку металла: в первый стакан – <math>\text{Zn}</math>, во второй – <math>\text{Na}</math>, в третий – <math>\text{Cu}</math>, в четвертый – <math>\text{Au}</math>. В каком стакане наблюдается постепенное обесцвечивание раствора <math>\text{FeCl}_3</math>? <math>\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = +0,04\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71\text{В};</math>  <math>\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,50\text{В}</math></p>	1) 1	+
		2) 2	
		3) 3	
		4) 4	
11	<p>Электрохимический ряд напряжений металлов – это последовательное размещение металлов в порядке :</p> <p>а) увеличения из атомных масс;  б) уменьшения порядкового номера;  в) уменьшения окислительной активности катионов;  г) уменьшения восстановительной активности?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
12	<p>Как называется устройство, которое преобразует энергию химической реакции в электрическую и представляет собой систему, составленную из двух соединенных между собой электродов, погруженных в раствор электролита:</p> <p>а) электролизер;                      б) гальванический элемент;  в) аккумулятор;                        г) топливный элемент?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
13	<p>Какой процесс протекает на аноде?</p>	1) окисление	+
		2) восстановление	
		3) нейтрализации	
		4) конденсации	
14	<p>Схема гальванического элемента имеет вид <math>\text{Al}   \text{Al}(\text{NO}_3)_3(1\text{М})    \text{AgNO}_3(1\text{М})   \text{Ag}</math>.  Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298К, если <math>\mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,70\text{В}; \quad \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}</math></p>	1) $-0,90\text{В}$	
		2) $-2,70\text{В}$	
		3) $+0,90\text{В}$	
		4) $+2,70\text{В}$	+
15	<p>Схема концентрационного гальванического элемента имеет вид <math>\text{Fe}   \text{FeCl}_2(10^{-2}\text{моль/л})    (\text{X}\text{моль/л})   \text{Fe}</math>.  Какое из предложенных значений может иметь концентрация <math>\text{X}</math>(моль/л)?</p>	1) $10^{-2}$	
		2) $10^{-4}$	
		3) $10^{-1}$	+
		4) $10^{-3}$	
16	<p>В концентрационном гальваническом элементе, составленном из двух кадмиевых пластин, погруженных в растворы <math>\text{CdSO}_4</math>, концентрация электролита у катода равна <math>10^{-2}\text{моль/л}</math>. Какое значение может иметь концентрация электролита в прианодном пространстве 9 моль/л?</p>	1) $10^{-3}$	
		2) $10^{-4}$	+
		3) $10^{-1}$	
		4) 10	
17	<p>В гальваническом элементе, состоящем из железной пластины, погруженной в раствор <math>\text{FeSO}_4</math>, и медной пластины, погруженной в раствор <math>\text{CuSO}_4</math>, происходит окислительно-восстановительная реакция:</p> <p>а) <math>\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0</math>; б) <math>\text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0</math>;  в) <math>\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4</math>; г) <math>\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CuSO}_4</math></p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	

18	Какая химическая реакция протекает при разрядке свинцового аккумулятора: а) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ ; в) $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; г) $\text{Pb} + 2\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ ?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
19	Каким термином обозначают совокупность процессов, протекающих на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита, при пропускании постоянного электрического тока: а) окисление; б) восстановление; в) электролитическая диссоциация; г) электролиз?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
20	В какой очередности будут происходить процессы восстановления на катоде при электролизе водного раствора, содержащего смесь солей $\text{NaNO}_3$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : а) $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ ; $\epsilon^0 = -2,71\text{В}$ ; б) $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$ ; $\epsilon^0 = +0,80\text{В}$ ; в) $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$ ; $\epsilon^0 = -0,13\text{В}$ ; г) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; $\epsilon^0 = -0,83\text{В}$ ?	1) а, б, в, г	
		2) б, в, г,	+
		3) г, б, в, а	
		4) б, в, а	
21	В какой последовательности будут происходить процессы окисления на аноде при электролизе водного раствора, содержащего смесь веществ: $\text{NaBr}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{NaF}$ : а) $2\text{Br}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2^0$ ; $\epsilon^0 = +1,06\text{В}$ ; б) $2\text{F}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{F}_2^0$ ; $\epsilon^0 = +2,85\text{В}$ ; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ; $\epsilon^0 = +1,23\text{В}$ ; г) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\epsilon^0 = +0,41\text{В}$ ?	1) а, б, в	
		2) б, в, г	
		3) а, г, в	+
		4) в, г, а	
22	Какой процесс протекает на никелевом аноде при электролизе водного раствора $\text{NiSO}_4$ : а) $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ; $\epsilon^0 = -0,25\text{В}$ ; б) $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ; $\epsilon^0 = +2,01\text{В}$ ; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ; $\epsilon^0 = +1,23\text{В}$ ; г) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\epsilon^0 = +0,41\text{В}$ ?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
23	Два инертных электрода опущены в стакан, содержащий 0,1М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{AgNO}_3$ . Какой металл будет первым восстанавливаться на катоде при пропускании постоянного электрического тока?	1) Zn	
		2) Cu	
		3) Ag	+
		4) все металлы одновременно	
24	Какие вещества выделяются на электродах при электролизе водного раствора соли $\text{NaCl}$ : а) на катоде Na, на аноде $\text{Cl}_2$ ; б) на катоде $\text{H}_2$ , на аноде $\text{Cl}_2$ ; в) на катоде Na, на аноде $\text{O}_2$ ; г) на катоде $\text{H}_2$ , на аноде $\text{O}_2$ ?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	

25	<p>Какое вещество будет выделяться на катоде в первую очередь при электролизе водного раствора <math>\text{CuCl}_2</math> с растворимым цинковым анодом:</p> <p>а) <math>\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0</math>; <math>\varepsilon^0 = -0,76\text{В}</math>;          б) <math>\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0</math>; <math>\varepsilon^0 = +0,34\text{В}</math>;          в) <math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0</math>; <math>\varepsilon^0 = -0,41\text{В}</math>;          г) <math>2\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0</math>; <math>\varepsilon^0 = -0,76\text{В}</math>?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
26	<p>Какая масса вещества образуется на катоде и какой объем газа(н.у.) выделится на аноде, если при электролизе водного раствора <math>\text{FeCl}_3</math> было израсходовано количество электричества <math>q = I \tau = 96500\text{Кл}</math>:</p> <p><math>\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = +0,04\text{В}</math>, <math>M(\text{Fe}) = 56\text{ г/моль}</math>, <math>M(\text{H}_2) = 2\text{ г/моль}</math>.</p> <p>а) 56г Fe и 22,4 л <math>\text{O}_2</math>;      б) 28г Fe и 22,4л <math>\text{Cl}_2</math>;          в) 2г <math>\text{H}_2</math> и 11,2л <math>\text{O}_2</math>;      г) 18,7г Fe и 11,2л <math>\text{Cl}_2</math>?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
27	<p>Электролиз 10%-ного раствора <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> массой 200г проводили до тех пор, пока концентрация серной кислоты не увеличилась в 2 раза. Какая масса воды подверглась электролитическому превращению?</p>	1) 100 г	+
		2) 50 г	
		3) 90 г	
		4) 40 г	
28	<p>При электролизе водного раствора <math>\text{KCl}</math> среда у катода становится ...</p>	1) щелочной	+
		2) кислой	
		3) нейтральной	
		4) слабокислой	
29	<p>После пропускания постоянного электрического тока через последовательно соединенные электролизеры, в одном из которых содержится 0,1М раствор <math>\text{AgNO}_3</math>, а в другом – 0,1М раствор <math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2</math>, на первом катоде выделилось 108г Ag. Сколько меди выделилось на другом катоде: <math>M(\text{Cu}) = 64\text{ г/моль}</math>; <math>M(\text{Ag}) = 108\text{ г/моль}</math>?</p>	1) 64 г	
		2) 32 г	+
		3) 128 г	
		4) 16 г	
30	<p>При электролизе водного раствора <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> на катоде выделилось 22,4л <math>\text{H}_2</math> (н.у.). Какой объем <math>\text{O}_2</math> выделился на аноде?</p>	1) 22,4 л	
		2) 11,2 л	+
		3) 5,6 л	
		4) 16,8 л	



## Тема 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

- 1 Классификация коррозионных процессов.
- 2 Химическая коррозия.
- 3 Электрохимическая коррозия.
- 4 Защита металлов от коррозии.

### 12.1 КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

**Коррозия** – это процесс самопроизвольного разрушения металлов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой, приводящего к изменению свойств металлов.

Коррозия наносит чрезвычайно большой вред мировому хозяйству. Это связано, во-первых, с убытками, обусловленными непосредственной потерей самих металлов при их коррозионном разрушении, которое ежегодно достигает 15% от количества всего выплавленного металла и оценивается в несколько миллиардов долларов. А во-вторых – с косвенными убытками, вызванными необходимостью досрочного ремонта или даже замены разрушенного оборудования, а также стоимостью утраченных продуктов, например, при утечке масла, газа, воды из систем с прокорродировавшими трубами или антифриза через испорченный радиатор. Выход природного газа и других вредных или агрессивных веществ через отверстия, образованные в результате коррозии, может привести к пожарам, мощным взрывам с огромными материальными потерями и даже к человеческим жертвам.

Для успешной борьбы с коррозией необходимо знать ее механизм и уметь определять стойкость различных металлов и конструкционных материалов к коррозии при их эксплуатации.

В земных условиях атомы большинства металлов имеют стабильную электронную конфигурацию, поскольку в составе природных соединений они находятся в виде положительно заряженных ионов (т.е. в окисленной форме). А при получении металлов их, наоборот, принудительно переводят из химических соединений в нейтральные атомы, т.е. в термодинамически неустойчивое состояние.

Итак, основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость, для избавления от которой атомы стремятся перейти в окисленную форму.

**Коррозия** – это гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, самопроизвольно протекающий на границе раздела двух фаз: металл – газ или металл – раствор и объединяющий, как правило, химическое взаимодействие и электрохимические явления.

В зависимости от механизма протекания процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

По характеру разрушения металла выделяют такие виды коррозии:

- *сплошная*, которая может быть равномерной (рис. 12.1а) и неравномерной (рис. 12.1б);
- *местная*, которая, в свою очередь, делится, на пятнистую (рис. 12.1в), точечную (рис. 12.1г), межкристаллитную (рис. 12.1д) и питинговую (рис. 12.1е), имеющую на начальной стадии вид точек, а в развитом состоянии – коррозионных язв;
- *селективная*, при которой разрушается и растворяется только один из компонентов сплава (рис. 12.1 ж).

**Скорость коррозии** может оцениваться с помощью таких показателей:

- уменьшение массы изделия, отнесенной к единице площади за единицу времени;
- глубина разрушения металла;
- доля площади поверхности, на которой находятся продукты коррозии;
- количество коррозионных пятен и точек, возникающих на единице площади поверхности;
- объем водорода, который выделяется с единицы площади за единицу времени.

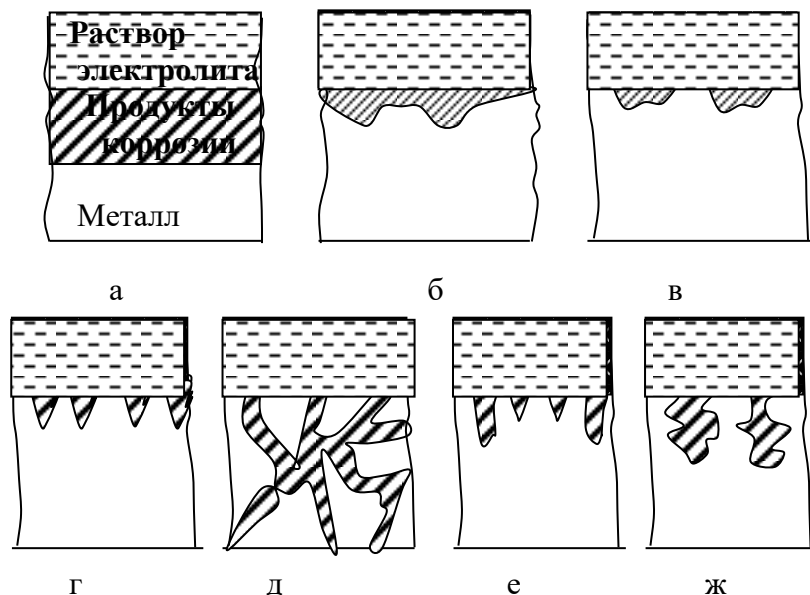


Рисунок 12.1 – Виды коррозии по характеру разрушения металлов

## 12.2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Химическая коррозия** – это процесс самопроизвольного разрушения металлов в атмосфере окислительных газов при высоких температурах или в среде жидких неэлектролитов.

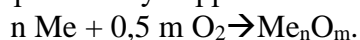
Химической коррозии присущи определенные **признаки**:

- непосредственная передача электронов атомами металлов окислителю, который находится во внешней среде;
- отсутствие в системе электрического тока.

В зависимости от условий протекания химическая коррозия делится на типы:

- *газовая*, возникающая при высоких температурах в атмосфере сухих агрессивных газов ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$  и т.п.), например, коррозия двигателей внутреннего сгорания, деталей турбин, ракетных двигателей;
- *коррозия в неэлектролитах* – токонепроводящих жидкостях ( $Br_2$ , нефть и нефтепродукты).

Для примера рассмотрим схему коррозии металла в атмосфере кислорода:



В соответствии с законами химической термодинамики этот процесс может самопроизвольно происходить только при условии уменьшения энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Для большинства металлов изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение ( $\Delta G < 0$ ), что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания коррозионных реакций при атмосферном давлении. А условие  $\Delta G > 0$ , при котором коррозия

самопроизвольно не происходит, возможно только при очень низких давлениях. Например, при 298К химическая коррозия серебра в кислороде термодинамически невозможна ( $\Delta G > 0$ ), только при очень низком давлении порядка 10Па.

Таким образом, большинство металлов могут подвергаться химической коррозии при наличии сухого  $O_2$ . Однако термодинамика, указывая на возможность самопроизвольного протекания коррозионных процессов, не дает окончательного ответа на вопрос, происходят ли они на самом деле. Для этого необходимо рассмотреть еще и кинетические закономерности.

На скорость коррозионных процессов влияют такие факторы:

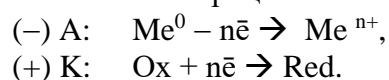
- *характер продуктов коррозии*: образование сплошных химически стойких поверхностных пленок на металле значительно замедляет, а иногда и совсем прекращает химическую коррозию, но хрупкие, малопластичные или растворимые пленки оказывают содействие быстрому разрушению металла;
- *температура*: с повышением температуры интенсивность коррозии возрастает, что связано с ускорением диффузии газов через поверхностную пленку и образованием трещин, через которые газ проникает в металл и окисляет его;
- *природа окружающей среды*: скорость коррозии увеличивается, если в воздухе содержатся значительные количества агрессивных примесей, которые при взаимодействии с металлом образуют на его поверхности растворимые соединения;
- *свойства металла*: чем активнее металл, тем скорее и легче он корродирует.

## 12.2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Электрохимическая коррозия** – это разрушение металлов в средах с ионной проводимостью, при котором происходит пространственное перенесение электронов и возникновение электрического тока.

Как вытекает из определения, процессы ионизации атомов металла и восстановление окислительного компонента из коррозионной среды протекают хотя и одновременно, но не в едином акте (на разных участках), а их скорости зависят от величин электродных потенциалов металла.

**Сущность электрохимической коррозии** состоит в анодном растворении металла на тех участках, которым отвечает более отрицательное значение электродного потенциала, и катодном восстановлении окислителя из окружающей среды на тех участках, где электродный потенциал больше, благодаря чему сами катодные участки сохраняют свою целостность. Условно этот процесс записывается с помощью полуреакций:



Окислителями при электрохимической коррозии наиболее часто выступают  $O_2$  и  $Cl_2$  во влажном воздухе, ионы  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$  и т.п. В общем случае средой электрохимической коррозии может быть:

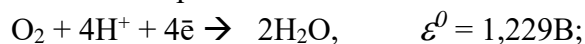
- электролит (водные растворы кислот, солей, щелочей, морская вода);
- влажный газ;
- влажная почва.

Большей частью на катодных участках наблюдается ионизация (восстановление) кислорода:

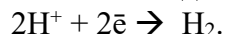
– в нейтральной или щелочной среде:



– в кислой среде:



– а также выделение водорода:



Коррозионный процесс, который сопровождается поглощением и восстановлением газообразного кислорода, называется **коррозией с кислородной деполяризацией**.

Коррозионный процесс, при котором восстанавливаются ионы водорода и выделяется газообразный водород, называется **коррозией с водородной деполяризацией**.

Схематично оба вида коррозионной деполяризации показаны на рис. 12.2.

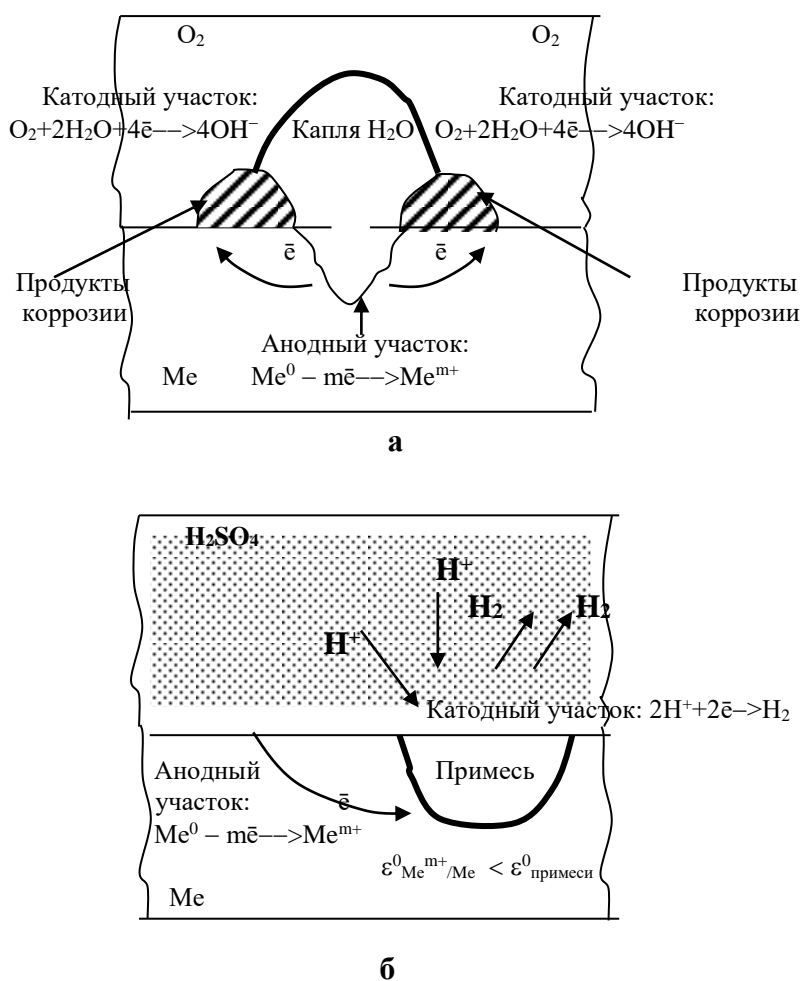
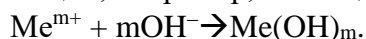


Рисунок 12.2 – Схема коррозии металла с кислородной (а) и водородной (б) деполяризациями

Наряду с электрохимическими процессами при коррозии протекают вторичные химические реакции, например, взаимодействие ионов металла с гидроксильными ионами:



Образовавшееся основание со временем может подвергаться постепенной дегидратации:



Коррозионные электрохимические процессы подобны тем, которые происходят в гальванических элементах. Однако в отличие от обычных гальванических элементов в коррозионных гальванических элементах отсутствует внешняя цепь, а электроны переходят непосредственно с анода на катод без участия соединительного электронного проводника.

Существует два основных типа **коррозионных гальванических** элементов:

- *макрогальванический коррозионный элемент*, который характеризуется наличием разделенных катодных и анодных участков, довольно больших по размерам, например, алюминиевый лист с латунными винтами, где алюминий, имеющий меньшее значение электродного потенциала ( $\varepsilon_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66\text{В}$ ), играет роль анода, а латунь, в которой основным компонентом является медь ( $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = -0,34\text{В}$ ), – катода;
- *микрогальванический коррозионный элемент*, состоящий из множества небольших неразделенных катодных и анодных участков, способных к мгновенному изменению полюсов, например, коррозия стали во влажном воздухе.

Причиной возникновения микрогальванических коррозионных элементов является энергетическая неоднородность, которая может иметь разную природу:

- неоднородность сплава по химическому или фазовому составам;
- наличие примесей в металле;
- защитные пленки переменного состава;
- наличие на отдельных участках катализирующих веществ;
- флюктуация концентрации электролита в приповерхностном слое;
- неравномерная аэрация металла;
- разные физические условия (температура, трение и т.п.) на отдельных участках поверхности.

Термодинамическим обоснованием работы коррозионного гальванического элемента считается уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), которая связана с электродвижущей силой  $E$  зависимостью

$$E = -\Delta G/zF. \quad (12.1)$$

Из уравнения (12.1) вытекает, что возможность протекания коррозии определяется знаком ЭДС. Если  $\Delta G < 0$ , то  $E > 0$  и коррозия возможна. Поскольку ЭДС определяется разностью потенциалов окислителя и восстановителя ( $E = \varepsilon_{ок} - \varepsilon_{восст}$ ), то коррозия возможна, если потенциал окислителя в коррозионной среде более положителен, чем потенциал металла

$$\varepsilon_{ок} > \varepsilon_{Me^{m+}/Me}^0. \quad (12.2)$$

Выражение (12.2) позволяет оценить возможность протекания коррозионных процессов для любых металлов в различных коррозионных средах. Если потенциал некоторого металла более положителен, чем потенциал кислородного электрода (+1,23 В), то такой металл не корродирует ни с кислородной, ни, тем более, с водородной деполяризацией при любых значениях рН (рис.12.3, область 3). Если значение потенциала металла отвечает области 2 (рис. 12.3), то металл корродирует с кислородной деполяризацией, однако сохраняет стойкость к коррозии с водородной деполяризацией. Если потенциал металла более отрицателен, чем потенциал водородного электрода, то коррозия возможна как с кислородной, так и с водородной деполяризациями (рис. 12.3, область 1). В зависимости от условий протекания различают такие виды электрохимической коррозии:

- *контактная коррозия*, которая наблюдается при продолжительном контакте двух металлов, имеющих разные электродные потенциалы;
- *атмосферная коррозия* – разрушение металлов во влажном воздухе при обычных температурах;
- *коррозия в почве*, когда металл контактирует с влагой грунта, содержащей растворенный кислород и другие вещества;
- *коррозия при неравномерной аэрации* происходит, если растворенный в воде кислород имеет неодинаковый доступ к разным участкам металла;
- *щелевая коррозия* – усиленное разрушение металлов в щелях, отверстиях, зазорах и каналах;

- *коррозия под напряжением*, которая происходит при одновременном действии на металл коррозионной среды и механической нагрузки;
- *фреттинг-коррозия*, возникающая вследствие трения коррозионной среды по металлу;
- *коррозионная кавитация* – разрушение металлов, обусловленное ударным действием коррозионной среды, например, разрушения гребных винтов судов или лопастей турбин;
- *биокоррозия*, происходящая под воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов;
- *коррозия под действием внешнего электрического тока* – разрушение подземных металлических коммуникаций и сооружений блуждающими токами. Чаще всего этот вид электрохимической коррозии наблюдается при работе электрического рельсового транспорта за счет истечения тока на стыках углубленных в грунт рельсов. В этом случае возможно разветвление тока, часть которого пойдет через влажный грунт. Если на пути прохождения тока находится подземное металлическое сооружение, то участок конструкции, где входит блуждающий ток, будет катодом, а место его выхода – анодом.

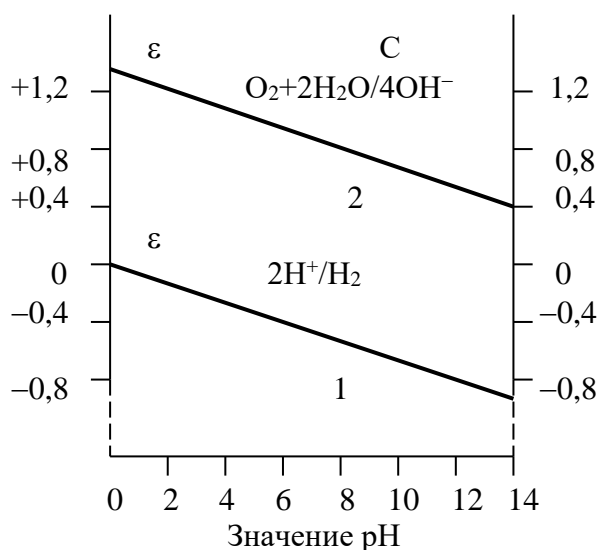


Рисунок 12.3 – Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды

## 12.3 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

В современной технике металлические изделия используются в широком диапазоне температур и давлений, а иногда и в агрессивных средах. Для предотвращения или полного устранения коррозии применяются многочисленные методы защиты металлов.

**Защита от коррозии** состоит в комплексе мероприятий по увеличению работоспособности и надежности металлов и конструкционных материалов при их эксплуатации.

Выбор конкретного метода защиты определяется ее эффективностью и экономической целесообразностью. В зависимости от специфики все методы делятся на три большие группы: действие на металл, действие на коррозионную среду и электрохимические методы.

## 12.4.1 МЕТОДЫ ДЕЙСТВИЯ НА МЕТАЛЛ

Эта группа методов исследуется и развивается в нескольких направлениях.

**1 Легирование** – получение сплавов с повышенной коррозионной стойкостью сравнительно с основным металлом. С этой целью в состав сплава вводят определенные ингредиенты:

- компоненты, способные образовывать защитные пленки на поверхности металла или переводить ее в пассивное состояние;
- благородные металлы, увеличивающие коррозионную стойкость металлических изделий в целом.

**2 Термообработка** металлов и сплавов, которая повышает коррозионную стойкость конструкции благодаря гомогенизации сплавов и снятию внутренних напряжений в металле.

**3 Нанесение защитных покрытий** – специальных искусственных слоев на поверхности металлических изделий и сооружений для предотвращения коррозии. Если наряду с защитным действием покрытие проявляет еще и украшающие функции, его называют защитно-декоративным.

Защитные покрытия делятся на *металлические* и *неметаллические*, которые, в свою очередь, могут быть неорганическими или органическими.

**3.1 Металлические покрытия** по механизму защитного действия делятся на катодные и анодные.

**Катодные покрытия** имеют в данной среде более положительное значение электродного потенциала, чем основной металл. Например, для стали катодными покрытиями могут быть тонкие слои малоактивных металлов (Cu, Ni, Ag, Sn). При нарушении покрытия этого типа возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной металл (т.е. железо) играет роль анода, а покровный – катода, поэтому основной металл окисляется и растворяется, а на покровном металле выделяется водород или поглощается кислород – в зависимости от вида деполяризации.

Катодные покрытия защищают металл лишь механически. При образовании трещин или пор разрушение основного металла ускоряется.

**Анодные покрытия** имеют более отрицательное значение электродного потенциала сравнительно с основным металлом. В коррозионном гальваническом элементе, который образуется вследствие нарушения анодного покрытия, покровный металл становится анодом, а основной – катодом, поэтому он не подвергается коррозии. Таким образом, анодные покрытия защищают металл не только механически, но и электрохимически. Это означает, что при их нарушении корродирует именно покровный металл (анод), а основной металл не разрушается.

Чтобы правильно подобрать покровный металл, необходимо учесть его механические и физико-химические свойства. Для примера рассмотрим оцинкованное и луженое (покрытое оловом) железо. Из сравнения электродных потенциалов

$$\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B, \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76B, \varepsilon^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,13B$$

вытекает, что относительно железа покрытие из цинка будет анодом, а из олова – катодом. В случае повреждения покрытия цинк разрушается сам и защищает железо от коррозии, в то время как нарушения покрытия из олова вызовет усиленную коррозию железа.

Однако не всегда цинковое покрытие лучше, чем оловянное, поскольку они имеют разные механические свойства. Во время цинкования между железом и цинком образуются хрупкие прослойки интерметаллидов переменного состава ( $FeZn_7$ ,  $FeZn_3$ ), которые растрескиваются при перегибании стального листа, что приводит к отслаиванию и разрушению покрытия. Поскольку олово с железом образует твердый раствор, поверхностный слой не содержит интерметаллидов, поэтому оловянное покрытие пластично. Оно прочно сцепляется с железом, поэтому может выдерживать многочисленные перегибания без нарушения. Итак, в зависимости от условий дальнейшего использования стального изделия для его защиты выбирают цинковое или оловянное покрытия.

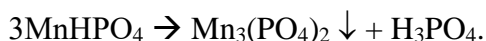
Для получения металлических покрытий существует много способов:

- *горячий способ* – погружение готового изделия в расплав покровного легкоплавкого металла (Sn, Pb, Zn);
- *металлизация* – нанесение жидкого защитного металла распылением с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа;
- *термодиффузия* – насыщение поверхностного слоя основного металла при погружении изделия в смесь, содержащую порошок покровного металла при повышенной температуре;
- *механотермический метод* (плакирование) – получение биметаллических листов при совместной горячей прокатке заготовок, составленных из металла основы и тонкой пластины покровного металла;
- *электрохимический* (гальванический) метод – нанесение металлического покрытия с помощью электролиза;
- *химический метод* – восстановление соединений металла специальными восстановителями (Na<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>). Например, медное покрытие получают при восстановлении катионов меди(II) формальдегидом:  

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCHO} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2.$$

**3.2 Неметаллические неорганические покрытия** проявляют защитное действие благодаря изоляции металла от окружающей среды и могут иметь разную природу.

- *Бетонные покрытия* используют для защиты громоздких металлических сооружений и подземных коммуникаций.
- *Неорганические эмали* по своему составу относятся к силикатным материалам. Эмалировке подвергаются черные и цветные металлы, которые применяются при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической или пищевой отраслях промышленности и при изготовлении вещей бытового употребления. Основным недостатком силикатных эмалей является хрупкость и растрескивание под действием тепловых и механических напряжений.
- *Оксидные пленки* наращивают на металлах, предрасположенных к пассивации (Al, Ti, Fe, Cr). Оксидные пленки получают двумя способами. Химический способ заключается в обработке металла раствором, содержащим анионы-окислители (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Второй способ – электрохимический – состоит в проведении электролиза в соответствующем электролите, причем, металл играет роль анода. Образование на поверхности металла искусственных оксидных пленок называется **оксидированием**, но некоторые процессы имеют еще и специальные названия, например, оксидирование стали называется воронением, а алюминия – анодированием;
- *Фосфатные пленки*, при помощи которых чаще всего защищают сталь. Процесс предусматривает обработку стальных деталей в горячем растворе гидрофосфатных солей (MnHPO<sub>4</sub>, ZnHPO<sub>4</sub>, FeHPO<sub>4</sub>). При контакте с деталью кислая соль разлагается с образованием труднорастворимых фосфатов, которые осаждаются на поверхности металла в виде пористых пленок:



Одновременно с этим образуется фосфорная кислота, которая диффундирует через пористую пленку и взаимодействует с поверхностью детали:



Нерастворимые фосфаты довольно прочно сцепляются со сталью, однако фосфатная пленка из-за своей пористости не может обеспечить достаточной защиты от коррозии, поэтому ее используют как основу под краски.

**3.3 Органические покрытия** являются средством защиты металла от низкотемпературной коррозии.

В зависимости от состава и свойств органические защитные слои наносятся разными способами:

- 1 *Смазка* – нанесение смазочных масел, устойчивых к окислению, при необходимости консервации металлических изделий.
- 2 *Лакирование* – нанесение на поверхность металла высокомолекулярных соединений, растворенных в летучем растворителе. После испарения растворителя на металле остается полимерный слой, который не пропускает окислителей из окружающей среды и имеет электроизоляционные свойства.
- 3 *Окрашивание* – образование полимера непосредственно на поверхности металла. Окрашивание относится к наиболее распространенным методам защиты металлов от коррозии, благодаря низкой стоимости,



простоте применения, легкости реставрации и возможности сочетания с другими методами защиты. Однако этот метод имеет свои недостатки: недостаточную термостойкость и невысокую механическую прочность. Лакокрасочные покрытия не могут быть абсолютным барьером для коррозионной среды, поскольку они способны только тормозить развитие коррозионного процесса, но не останавливать его.

- 4 *Футеровка (внутренняя облицовка) полимерными материалами* – нанесение на металл защитного слоя с изолирующими и декоративными свойствами. Например, нанесение резинового покрытия на поверхность стали при производстве химической аппаратуры.

## 12.4.2 МЕТОДЫ ДЕЙСТВИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СРЕДУ

Использование этой группы методов целесообразно в том случае, если имеют дело с ограниченным объемом коррозионной среды, например, с теплоносителем в системе отопления.

Наиболее распространены два метода.

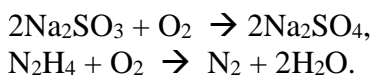
**1 Устранение агрессивного реагента или уменьшения его концентрации в коррозионной среде.** Чаще всего агрессивными реагентами являются такие деполяризаторы, как кислород в нейтральной среде или ионы водорода – в кислой.

Содержание деполяризатора в кислой среде уменьшают путем его нейтрализации известью или каустической содой:



Коррозию металлов с кислородной деполяризацией ослабляют разными способами:

- *термической обработкой* коррозионной среды острым паром (поскольку с повышением температуры растворимость газов уменьшается);
- *продувкой через среду инертных газов*, которые захватывают растворенный кислород;
- *химическим снижением кислотности* при введении в коррозионную среду восстановители для связывания кислорода:



**2 Добавление ингибиторов**, незначительные количества которых резко замедляют скорость коррозионных процессов, не изменяя при этом свойств среды.

Действие ингибиторов состоит в образовании на поверхности металла защитных пленок, которые изолируют металл от среды или так изменяют его электродный потенциал, что активность металла заметно уменьшается.

В качестве ингибиторов используют органические и неорганические смеси, например хромат циклогексиламмония  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$ , добавление которого в количестве 0,5% от массы нейтрального раствора предохраняет от коррозии стали, латуни, бронзы и даже алюминий на протяжении 420 суток. В кислой среде применяют катализатор переменного состава – катапин, замедляющий коррозию стали практически в любой кислоте приблизительно в 7000 раз. В случае коррозии с водородной деполяризацией ингибиторы имеют особенно большое значение, поскольку большинство химических реакторов работает в агрессивной кислотной среде.

### 4.3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Сущность этой группы методов заключается в уменьшении электрохимической коррозии вследствие поляризации. Это достигается при искусственном создании макрогальванических элементов, с помощью которых коррозионные процессы направляют по допустимому пути.

В зависимости от типа поляризации электрохимические методы делятся на анодные и катодные, а в зависимости от способа составления гальванического элемента различают протекторную защиту и защиту внешним электрическим током.

**1 Катодная защита** состоит в том, что металлическая конструкция принудительно выполняет роль катода в искусственно созданном гальваническом элементе.

*Катодная протекторная защита* реализуется при соединении защищаемой конструкции с более активным металлом, который относительно основного металла заряжается анодно и подвергается коррозионному разрушению. В качестве протекторов чаще всего используют бросовой металлический лом, содержащий магниевые, цинковые и алюминиевые сплавы. Например, если к корпусу корабля присоединить магниевую пластину-протектор, то возникает макрогальванический коррозионный элемент, в котором магний является анодом, а стальной корпус – катодом, как видно из сравнения значений электродных потенциалов:

$$\varepsilon^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2,34B; \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B.$$

Благодаря работе коррозионного гальванического элемента сталь не разрушается, поскольку происходит растворение протектора:



*Катодная защита внешним током* отличается тем, что металлическая конструкция подсоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока, т.е. в коррозионном макрогальваническом элементе становится катодом. Вспомогательный электрод – анод – может быть растворимым (стальной рельс, балка или металлический лом) и постепенно корродировать, защищая от разрушения основной металл, или инертным (графит, свинец, ферросилицид).

**2 Анодную защиту** применяют значительно реже. Она тоже может осуществляться двумя способами.

В случае *анодной протекторной защиты* конструкцию соединяют с малоактивным металлом, имеющим очень большое положительное значение электродного потенциала, благодаря чему основной металл поляризуется анодно.

При *анодной защите внешним электрическим током* конструкцию присоединяют к положительному полюсу источника постоянного тока. Этот метод используют только для защиты от коррозии металлов, предрасположенных к пассивации, например, нержавеющая сталь, находящаяся в окислительной среде.

Электрохимические методы применяют главным образом в тех случаях, когда металлическая конструкция находится в воде, влажном грунте или в агрессивной среде (трубопроводы, корабли, мачты морских нефтепромыслов).

## 12.5 ВЫВОДЫ

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате их физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозия подразделяется на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия наблюдается в неэлектролитах или в агрессивных газах при высокой температуре и характеризуется непосредственной передачей электронов от металла к окислителю из внешней среды и отсутствием электрического тока. Скорость химической коррозии определяется как активностью самого металла, так и активностью окислителя, температурой и природой продуктов коррозии, которые образуются на поверхности металла и могут либо предохранять его от дальнейшего разрушения, либо, наоборот, способствовать усилению коррозии.

Главным отличительным признаком электрохимической коррозии является пространственное перенесение электронов и возникновение электрического тока. Таким образом, образуется коррозионный гальванический элемент, в котором роль анода выполняет более активный металл: окисляясь, он передает электроны на катод – менее активный металл. Именно на катодных участках происходит восстановление окислителя из окружающей среды.

Особенно часто встречается коррозия с кислородной деполяризацией, при которой на катодных участках восстанавливается кислород, и водородной деполяризацией, когда в кислой среде идет восстановление ионов водорода.

Защита металлов от коррозии заключается в комплексе мероприятий по сохранению металла от разрушения, проводимых в нескольких направлениях, которые условно подразделяются на методы действия на металл, методы действия на коррозионную среду и электрохимические методы.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 12 «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОМ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	<p>Чем можно объяснить повышенную склонность большинства металлов к коррозии:</p> <p>а) тем, что коррозия является самопроизвольным процессом, для которого <math>\Delta G &lt; 0</math>;</p> <p>б) взаимодействием металлов с окружающей средой;</p> <p>в) тем, что в свободном состоянии атомы металлов, которые имеют на внешней электронной оболочке один-два электрона, стремятся перейти в термодинамически устойчивое состояние путем избавления от валентных электронов и приобретения стабильной электронной конфигурации;</p> <p>г) тем, что коррозия относится к гетерогенным окислительно-восстановительным процессам, протекающим на границе раздела фаз, и совмещает химическое взаимодействие с электрохимическими явлениями?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
2	<p>В каком случае речь идет о химической коррозии:</p> <p>а) коррозия обшивки корпуса морского судна;</p> <p>б) коррозия железнодорожных рельсов;</p> <p>в) коррозия водопроводных труб;</p> <p>г) коррозия двигателей внутреннего сгорания?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
3	<p>Для какого металла, находящегося в атмосфере сухого углекислого газа при высокой температуре, химическая коррозия протекает быстрее?</p>	1) Mg	+
		2) Cu	
		3) Ag	
		4) Mo	
4	<p>Какие значения энергии Гиббса и ЭДС коррозионного гальванического элемента свидетельствуют о возможности протекания электрохимической коррозии?</p>	1) $\Delta G > 0$ , $E < 0$	
		2) $\Delta G = 0$ , $E > 0$	
		3) $\Delta G < 0$ , $E > 0$	+
		4) $\Delta G = 0$ , $E = 0$	
5	<p>Какие процессы происходят на катодных участках при атмосферной коррозии луженого (покрытого оловом) железа при нарушении покрытия:</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>.</p> <p>а) <math>\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0</math>;      б) <math>\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0</math>;</p> <p>в) <math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}</math>;    г) <math>\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-</math>?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
6	<p>Какие процессы происходят на анодных участках при атмосферной коррозии луженого (покрытого оловом) железа при нарушении покрытия, если</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>:</p> <p>а) <math>\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}</math>;      б) <math>\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}</math>;</p> <p>в) <math>4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>;    г) <math>2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+</math>?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	

7	<p>Какие процессы протекают на катодных участках при атмосферной коррозии луженой (покрытой оловом) меди при нарушении покрытия, если</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>:</p> <p>а) <math>\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0</math>;      б) <math>\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0</math>;  в) <math>\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}</math>;    г) <math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}</math>?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
8	<p>Какие процессы протекают на анодных участках при атмосферной коррозии луженой (покрытой оловом) меди при нарушении покрытия, если</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>:</p> <p>а) <math>\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}</math>;      б) <math>2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+</math>;  в) <math>\text{Sn}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}</math>;      г) <math>4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>.</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
9	<p>В каком случае покрытие будет защищать железо от коррозии не только механически, но и электрохимически, даже при нарушении целостности покрытия, если <math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>:</p> <p>а) оцинкованное железо, <math>\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,14\text{В}</math>;  б) луженое железо, <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>;  в) никелированное железо, <math>\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}</math>;  г) покрытое свинцовой оболочкой, <math>\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}</math>?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
10	<p>Какой металл можно использовать в качестве катодного покрытия железа, исходя из значений стандартных электродных потенциалов:</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^0 = -0,91\text{В}</math>;  <math>\varepsilon_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1,60\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}</math>?</p>	1) Zn	
		2) Ni	+
		3) Ti	
		4) Cr	
11	<p>Какой металл можно использовать в качестве анодного покрытия железа, исходя из значений стандартных электродных потенциалов:</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}</math>;  <math>\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>?</p>	1) Pb	
		2) Sn	
		3) Zn	+
		4) Ni	

12	Как называется коррозионный процесс, при котором в коррозионном гальваническом элементе происходит восстановление $O_2$ на катодных участках: а) коррозия с водородной деполяризацией; б) коррозия с кислородной деполяризацией; в) химическая коррозия; г) фреттинг-коррозия?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
13	Какой вид электрической коррозии преобладает при образовании ржавчины внутри водопроводных труб?	1) контактная	
		2) щелевая	
		3) коррозия при неравномерной аэрации	
		4) фреттинг-коррозия	+
14	У железного гвоздя, вбитого в дерево, быстрее ржавеет та часть, что находится внутри дерева. Как можно объяснить это явление: а) внешняя часть гвоздя омывается атмосферными осадками, поэтому меньше подвержена коррозии; б) происходит коррозия с кислородной деполяризацией при неравномерной аэрации, когда на внешней части гвоздя (катод) восстанавливается кислород из влажного воздуха за счет электронов, поступающих из той части гвоздя, которая находится внутри дерева (анод) и окисляется; в) внутренняя часть железного гвоздя энергично взаимодействует с органическими веществами, имеющимися в древесине; г) внутренняя часть гвоздя менее подвержена температурным перепадам, чем внешняя?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
15	Что называется анодированием: а) нанесение на металл лакокрасочных покрытий; б) защита металла от коррозии с помощью силикатных эмалей; в) образование на алюминии искусственных оксидных пленок при электрохимической обработке поверхности; г) термическое оксидирование?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
16	Почему при защите от коррозии стальных изделий фосфатные пленки используются в сочетании с нанесением лакокрасочных покрытий: а) нерастворимые фосфаты, хоть и прочно сцепляются с поверхностью металла, но обладают хрупкостью, поэтому не могут обеспечить достаточной защиты от коррозии; б) фосфатные пленки неустойчивы при высоких температурах; в) фосфатные пленки могут со временем растворяться в атмосферной влаге, если она содержит агрессивные вещества; г) фосфатные пленки способствуют образованию равномерного по толщине лакокрасочного покрытия?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	

17	<p>В каком случае в качестве органического покрытия при защите металла от коррозии используется смазка:</p> <p>а) при необходимости нанесения на металл защитного слоя с изолирующими свойствами;</p> <p>б) для предохранения металлических поверхностей от механических повреждений;</p> <p>в) при консервации металлических изделий;</p> <p>г) в случае, если все другие виды защиты металлов от коррозии оказываются непригодными?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
18	<p>Что называется ингибитором коррозии:</p> <p>а) депольризатор, присутствующий в коррозионной среде;</p> <p>б) вещество, ускоряющее процесс коррозии;</p> <p>в) вещество, добавление незначительных количеств которого в коррозионную среду резко замедляют скорость коррозии;</p> <p>г) вещество, при добавлении которого в коррозионную среду коррозия прекращается?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
19	<p>Какой метод электрохимической защиты от коррозии реализуется, если изделие, изготовленное из сплава на основе алюминия, соединяют с медной пластиной, если <math>\varepsilon^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,70\text{В}</math>; <math>\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}</math>:</p> <p>а) катодная протекторная защита;</p> <p>б) анодная протекторная защита;</p> <p>в) катодная защита внешним током;</p> <p>г) анодная защита внешним током?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
20	<p>Как называется метод электрохимической защиты от коррозии, при котором изделие, изготовленное из нержавеющей стали и находящееся в окислительной среде, подсоединяют к положительному полюсу источника постоянного тока:</p> <p>а) катодная протекторная защита;</p> <p>б) анодная протекторная защита;</p> <p>в) катодная защита внешним током;</p> <p>г) анодная защита внешним током</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+