

Химия

Для студентов I курса специальностей: 2080165 — экология, 08040165 — товароведение и экспертиза товаров, 260800 — технология, конструирование изделий и материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

Термодинамика.

1.1 НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН ГЕССА

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, а также возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Системой называется тело или группа тел, находящихся во взаимодействии с окружающей средой и мысленно обособляемых от нее.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии: $Q = \Delta U + A$

Это соотношение называется первым началом термодинамики и означает, что если к системе подводится теплота Q , то она расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A .

Под внутренней энергией системы U подразумевается общий ее запас (энергия движения молекул, электронов, внутриядерная энергия и т. д.) кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Работа обычно совершается при расширении системы против внешнего давления и при постоянном давлении равна $A=PDV$. Поэтому первое начало термодинамики можно записать в виде:

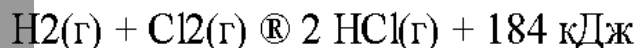
$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \\ = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величина $H=U+PV$ называется энтальпией. Таким образом, тепловой эффект процесса при постоянном давлении равен изменению энтальпии ΔH . При постоянном объеме $V_1=V_2$, поэтому $Q_v=DU$. $Q_v \neq Q_p$, т.е. тепловой эффект процесса зависит от условий его протекания.

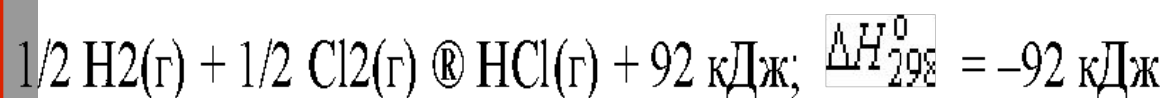
В лабораторных условиях реакции обычно проводятся при постоянном давлении (например, в колбе). Тепловые эффекты, измеренные при атмосферном давлении (101325 Па) называются стандартными и обозначаются ΔH° . В обозначении может указываться абсолютная температура, при которой определен тепловой эффект, например ΔH_{298}° (при 1 атм и 25°C).

Реакции могут протекать с выделением тепла (экзотермические) и с его поглощением (эндотермические). Уравнения реакций, в которых указан тепловой эффект, называются термохимическими. В них приводятся агрегатные состояния веществ (г – газ, ж – жидкость, т – твердое вещество, к – кристаллы), а коэффициенты имеют смысл молей.

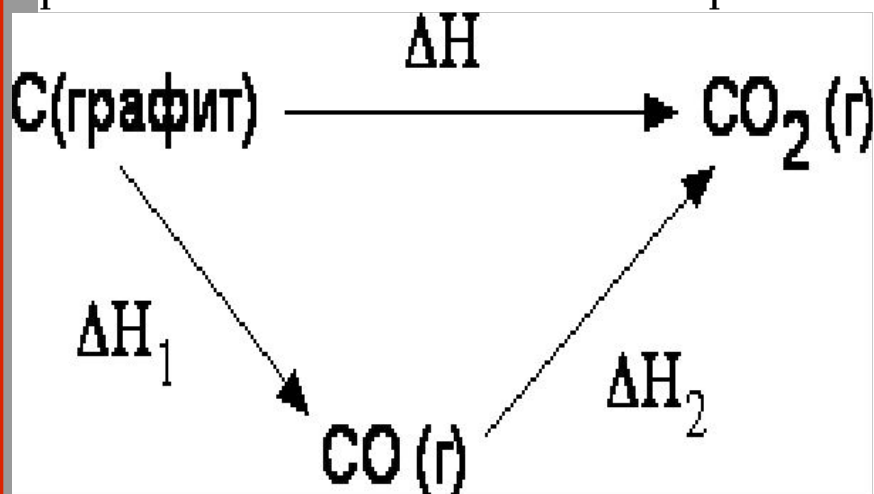
Например:



Реакция экзотермическая, поэтому тепловой эффект указан со знаком “плюс”. Однако $\Delta H_{298}^{\circ} = -184$ кДж, т.к. система теряет теплоту, отдавая ее в окружающую среду. То же уравнение можно записать по-другому:



Закон Гесса: Тепловой эффект процесса зависит только от состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от способа его проведения. Проиллюстрируем применение закона Гесса схемой образования углекислого газа при окислении графита:



Углекислый газ может быть получен в одну стадию; тепловой эффект этой стадии равен ΔH . Двухстадийный путь состоит в окислении графита сначала до CO (тепловой эффект стадии равен ΔH_1), а затем до CO₂ (тепловой эффект ΔH_2). При обоих способах проведения процесса система переходит из одного и того же начального состояния (графит) в одно и то же конечное (углекислый газ), поэтому, согласно закону Гесса, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

В химических справочниках невозможно привести тепловые эффекты всех реакций. Но из закона Гесса можно получить важные следствия, позволяющие вычислить ΔH почти всех процессов. Для этого введем определения.

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции получения 1 моля этого вещества из простых веществ (обозначается, ΔH_f° кДж/моль). Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект сгорания 1 моля этого вещества ($\Delta H_{сг}^\circ$ кДж/моль). Для многих веществ ΔH_f° и $\Delta H_{сг}^\circ$ приведены в справочниках (см., например, подробный on-line справочник или краткую таблицу 1 приложения). Рассмотрим схему:



Исходные вещества и продукты некоторой реакции, имеющей искомый тепловой эффект ΔH , можно получить из одних и тех же простых веществ (тепловые эффекты ΔH_1 и ΔH_2 равны суммарным теплотам образования исходных веществ и продуктов соответственно).

Поэтому, согласно закону Гесса:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \sum \Delta H_f (\text{п род}) - \sum \Delta H_f (\text{исх})$$

Это равенство выражает первое следствие из закона Гесса. Например, для реакции $\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ (\text{NO}_2, \Gamma) - [2\Delta H_f^\circ (\text{NO}, \Gamma) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \Gamma)]$

Для простых веществ $\Delta H_f^\circ = 0$, поэтому $\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ (\text{NO}_2, \Gamma) - 2\Delta H_f^\circ (\text{NO}, \Gamma)$

Рассмотрим другую схему:



Очевидно, что исходные вещества и продукты некоторой реакции всегда дают одни и те же продукты сгорания. Поэтому, согласно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2 \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \sum \Delta H_{сг} (\text{исх}) - \sum \Delta H_{сг} (\text{п род})$$

Это равенство выражает второе следствие из закона Гесса.

1.2 НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В механических системах самопроизвольно протекают процессы, в которых уменьшается потенциальная энергия, т.е. критерием самопроизвольности служит неравенство $\Delta E_{\text{п}} < 0$.

Для химических процессов имеются аналогичные критерии. В XIX веке таким критерием считали выполнимость условия $\Delta H < 0$ (принцип Бертелло). Это казалось правдоподобным, т.к. при $\Delta H < 0$ (в экзотермической реакции) система переходит в состояние с меньшей энергией. Однако впоследствии было обнаружено много нарушений принципа Бертелло (невозможность протекания некоторых экзотермических реакций и возможность – некоторых эндотермических). Поэтому принцип Бертелло в настоящее время не применяется. Его нарушение связано с влиянием энтропии.

Состояние вещества можно охарактеризовать двояко: 1) Указать значения измеряемых свойств, например, температуру и давление. Это характеристики макросостояния. 2) Указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость и направление перемещения. Это характеристики микросостояния.

Поскольку тела состоят из огромного количества частиц, то данному макросостоянию соответствует колоссальное число различных микросостояний. Это число называется термодинамической вероятностью W . С ней связано одно из фундаментальных свойств вещества – энтропия: $S = k \ln W$
где k – постоянная Больцмана.

Энтропию измеряют в Дж/К, а для одного моля – в Дж/(моль×К). По смыслу энтропия является мерой неупорядоченности системы. Так, для одного и того же вещества она имеет наибольшее значение в газообразном состоянии и наименьшее – в твердом, а для разных веществ в одном и том же агрегатном состоянии определяется сложностью структуры молекул. Любая система имеет тенденцию к самопроизвольному росту энтропии ($DS > 0$). С другой стороны, согласно принципу Бертоло, имеется тенденция к снижению энтальпии ($DH < 0$). Эти два фактора учитываются в уравнении изобарно-изотермического потенциала:

$$G = H - TS$$

где T – абсолютная температура.

Величина G называется также энергией Гиббса и является одним из важнейших термодинамических потенциалов. При постоянных температуре и давлении изменение энергии Гиббса в процессе определяет возможность его самопроизвольного протекания:

$$DG = DH - TDS$$

Если для некоторой реакции $DG < 0$, то она может протекать самопроизвольно, при $DG > 0$ реакция принципиально неосуществима; $DG = 0$ отвечает состоянию равновесия.

График зависимости ΔG от температуры может иметь различный вид в зависимости от знаков ΔH и ΔS (рисунок 1.1).

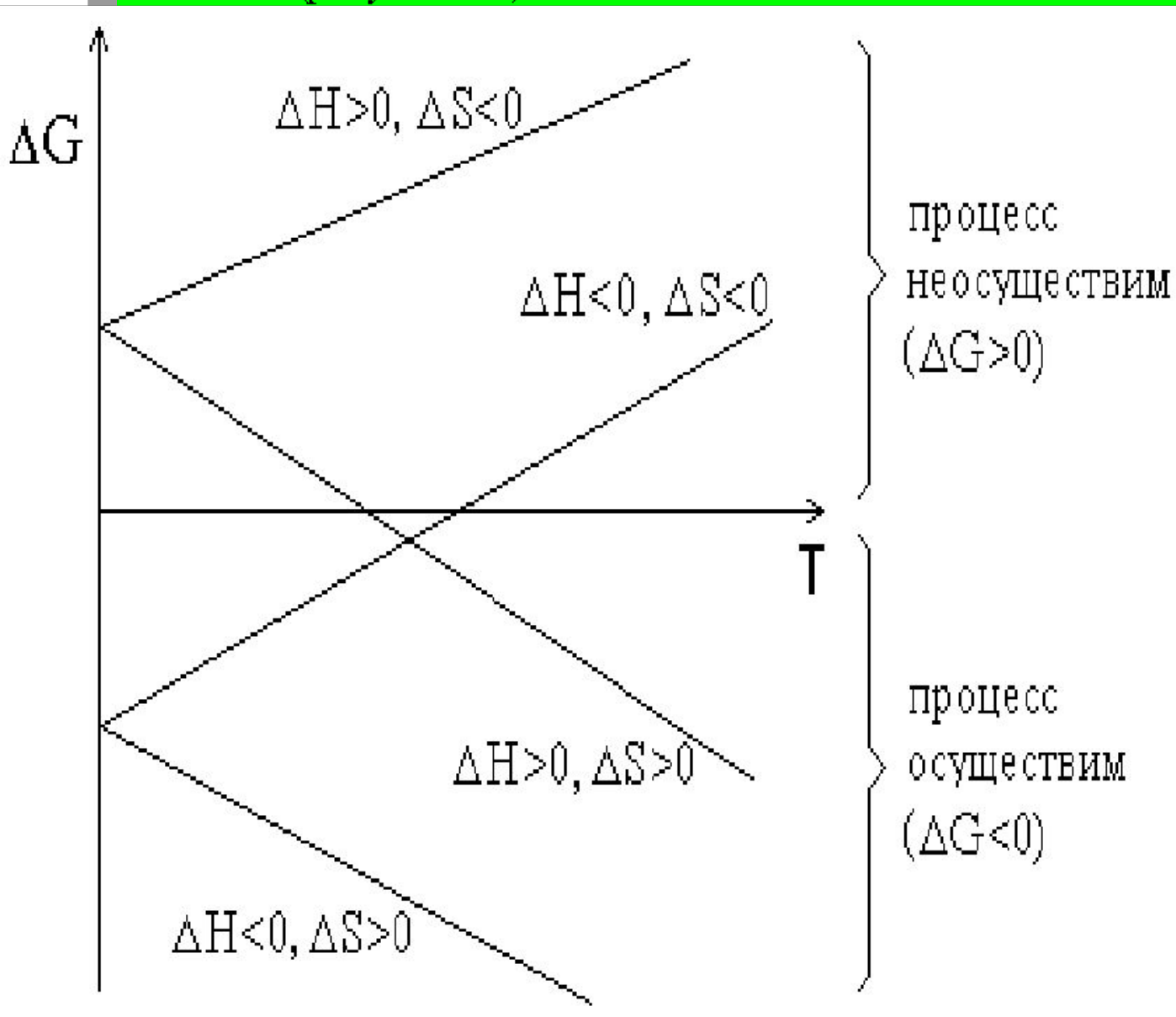


Рисунок 1.1 – Графики зависимостей ΔG от температуры.

Из рисунка 1.1 видно, что при $DH < 0$ и $DS > 0$ процесс протекает самопроизвольно при любых температурах. Напротив, при $DH > 0$ и $DS < 0$ процесс принципиально неосуществим. Если же знаки DH и DS совпадают, то реакция может протекать самопроизвольно в некотором интервале температур. Если $DH = 0$ (реакция не сопровождается тепловым эффектом), то возможность протекания процесса полностью определяется энтропией. В случае, когда $DS = 0$ определяющую роль играет энтальпийный фактор (соблюдается принцип Бертло).

Значение DS можно вычислить, пользуясь справочником, где приведены стандартные энтропии многих веществ (см. также таблицу 1 приложения).

$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ} (\text{прод}) - \sum S^{\circ} (\text{исх})$$

Знак DS можно легко определить, не пользуясь справочником, если неупорядоченность системы резко изменяется в ходе реакции:



В продуктах реакции имеется газообразное вещество, а исходное вещество твердое, поэтому энтропия продуктов выше, чем исходных веществ. Следовательно, $DS > 0$.

Существует также способ расчета ΔG° реакции через энергии Гиббса образования веществ ΔG_f° приводимые в справочниках

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{исх})$$

Гальванический элемент

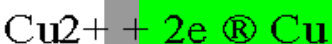
1 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим реакцию:



Сущность этой реакции вытеснения сводится к восстановлению одним металлом иона второго. Например, в ряду металлов Zn, Fe, Cu, Ag каждый предыдущий вытесняет последующий из его солей, тогда как обратное вытеснение не наблюдается.

Процесс взаимодействия цинка с ионом меди по приведенной выше схеме можно разбить на две полуреакции:



Очевидно, что если бы удалось осуществить передачу электронов не непосредственно, а через металлический проводник, то по нему потек бы от цинка к меди поток электронов, т.е. электрический ток. На рисунке 6.1 показана схема гальванического элемента, т.е. установки, делающей возможной такую передачу электронов по проводу. В гальваническом элементе происходит непосредственное преобразование энергии химической реакции в электрическую энергию.

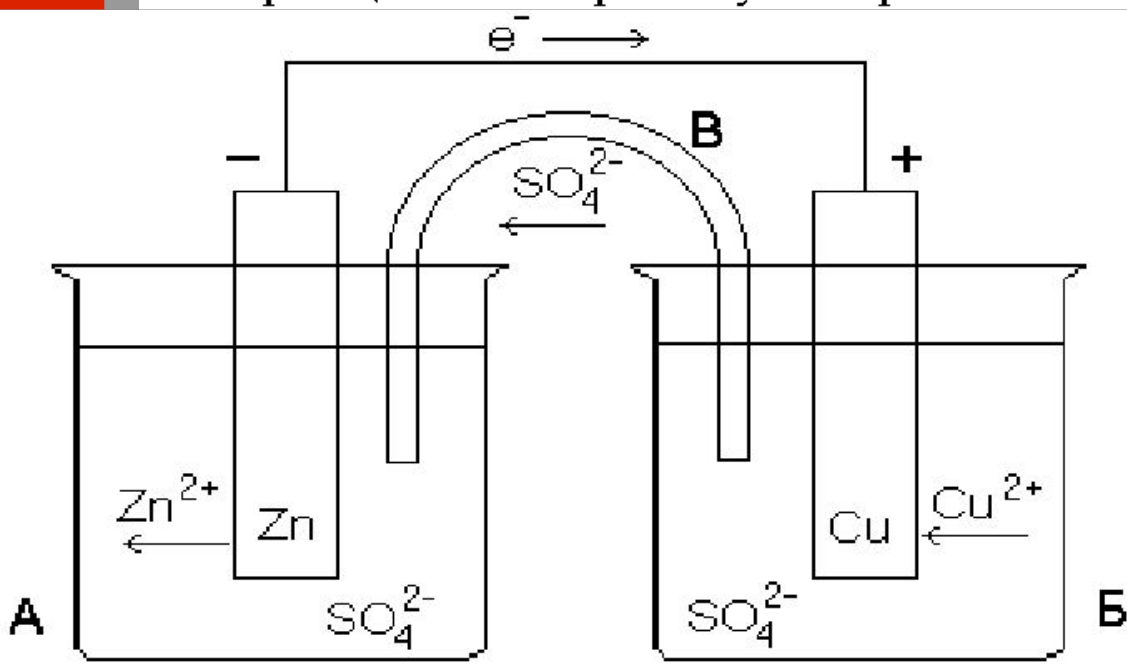
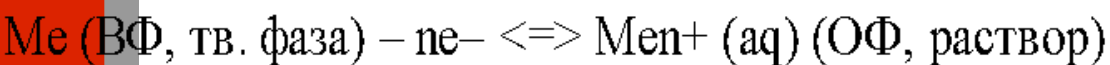


Рисунок 1.0 – Конструкция медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля-Якоби)

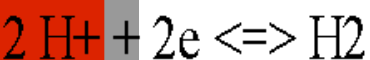
Сосуд А и соединяющая оба сосуда трубка В заполнены раствором $ZnSO_4$, сосуд Б – раствором $CuSO_4$. В первый из них опущена цинковая пластинка, во второй – медная. Если соединить обе пластинки проводом, то по нему в указанном стрелкой направлении начнут перемещаться электроны (потечет электрический ток). Трубка В обеспечивает замкнутость цепи, по ней перемещаются ионы SO_4^{2-} . Электрод, на котором происходит процесс восстановления (на рисунке 6.1 – медный) называется катодом, а электрод, на котором осуществляется окисление (в рассмотренном примере – цинковый) – анодом.

В данном случае электродные процессы являются гетерогенными, т.к. окисленная и восстановленная формы находятся в разных фазах *. В более общем виде гетерогенный электродный процесс можно записать в виде:



На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из катионов Me^{n+} (в растворе) и электронов (в металле), что приводит к появлению потенциала $E(Me^{n+}/Me)$. Его абсолютная величина определению не поддается, однако легко измеряется разность потенциалов катода и анода, которая называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента $DE = E_k - E_a$. Если в таких устройствах условно считать потенциал какого-то электрода равным нулю, то измерением ЭДС можно получить относительные значения других электродных потенциалов, что важно для сравнительной количественной характеристики электродов.

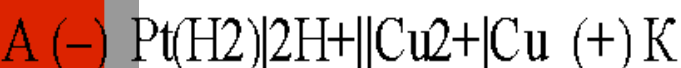
Условно за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода, который состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью и частично погруженной в раствор кислоты с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л. Электрод омывается газообразным водородом под давлением $1,013 \times 10^5$ Па (1 атмосфера), что приводит к образованию системы:



Для измерения электродных потенциалов металлов, например меди, составляют гальванический элемент, в котором вторым электродом служит стандартный водородный электрод. В основе работы составленного гальванического элемента лежит реакция



На схеме гальванического элемента границы раздела фаз показывают одной вертикальной чертой, а электроды отделяют друг от друга двумя вертикальными чертами. Анод на схеме указывают слева, а катод – справа:



Катодом в этом случае является медный электрод. ЭДС гальванического элемента, измеренная при концентрации (активности) ионов меди 1 моль/л, равна 0,34 В и может быть выражена как $DE = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$. Так как $E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$ принят за нуль, то $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = DE = 0,34\text{В}$ при стандартных условиях. Если медь заменить цинком, то катодом будет водородный электрод. Тогда $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -DE = -0,76\text{В}$.

Электродные потенциалы металлов, измеренные по отношению к водородному электроду при стандартных условиях, т.е. активной концентрации ионов металла в растворе, равной 1 моль/л, и температуре 25°C (298 К), называют стандартными и обозначают E° . Так, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$. Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, называется рядом напряжений. В основных чертах он имеет следующий вид:

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Ниже приведены основные следствия из ряда напряжений:

а) Каждый металл вытесняет из солей все другие, расположенные в ряду напряжений правее него.

б) Все металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот, расположенные правее – не вытесняют.

в) Чем дальше друг от друга стоят два металла, тем большую ЭДС имеет построенный из них гальванический элемент.

Величина электродного потенциала зависит от концентрации ионов металла в растворе его соли $[Me^{n+}]$, их заряда (n) и температуры (T), что выражается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}]$$

здесь F – число Фарадея ($F=96485 \sim 96500$ Кл/моль).

При $T=298$ К можно применять упрощенную форму уравнения Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$$

Значения стандартных электродных потенциалов можно найти в справочнике *.

Величина ЭДС и изменение энергии Гиббса * для химического процесса, лежащего в основе работы гальванического элемента, связаны соотношением $DG = -nFE$, где n – количество электронов, передаваемых от восстановителя к окислителю. Необходимо иметь в виду, что реакцию необязательно проводить в гальваническом элементе. Она может быть проведена, например, в пробирке. Единственным отличием будет то, что полуреакции окисления и восстановления не разделены по электродам, а происходят в одной области пространства. Следовательно, DG может вычисляться точно так же, т.е. через ЭДС гипотетического гальванического элемента, найденную из электродных потенциалов полуреакций. В качестве примера рассмотрим реакцию:



Здесь $n=2$, т.к. молекула хлора принимает два электрона (по одному от каждого иона Fe^{2+}). Соотношение $DG = -nFE$ находит применение для определения DG окислительно-восстановительных реакций * в растворах по измеренной величине ЭДС гальванических элементов, в которых они могут протекать, а также для выяснения возможности работы гальванического элемента на той или иной химической реакции, если для нее изменение энергии Гиббса DG известно.

Коррозия металлов и методы защиты

1.1 ВВЕДЕНИЕ

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

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с сухими газами и жидкими неэлектролитами в условиях, когда влага на поверхности металла отсутствует, и электродные процессы на границе раздела фаз * не возникают. Практически очень важной разновидностью химической коррозии является газовая – взаимодействие металлов при повышенных температурах с такими активными газообразными веществами, как O₂, H₂S, SO₂, галогены, водяные пары и др.

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

1.2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

В тонком слое влаги, обычно покрывающем металл, растворяются кислород, углекислый, сернистый и другие газы, присутствующие в атмосферном воздухе. Это создает условия соприкосновения металла с электролитом *. Различные участки поверхности любого металла обладают разными потенциалами. Причинами этого могут быть наличие примесей в металле, различная обработка отдельных его участков, неодинаковые условия (окружающая среда), в которых находятся различные участки поверхности металла. При этом участки поверхности металла с более электроотрицательным потенциалом становятся анодами и растворяются.

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

1.2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

В тонком слое влаги, обычно покрывающем металл, растворяются кислород, углекислый, сернистый и другие газы, присутствующие в атмосферном воздухе. Это создает условия соприкосновения металла с электролитом *. Различные участки поверхности любого металла обладают разными потенциалами. Причинами этого могут быть наличие примесей в металле, различная обработка отдельных его участков, неодинаковые условия (окружающая среда), в которых находятся различные участки поверхности металла. При этом участки поверхности металла с более электроотрицательным потенциалом становятся анодами и растворяются.

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

Представим схематично работу короткозамкнутого гальванического элемента *, возникающего на поверхности металла, подверженного коррозии в электролите * (рисунок 1.1). Анодный участок имеет более электроотрицательный потенциал, поэтому на нем идет процесс окисления металла. Образовавшиеся в процессе окисления ионы переходят в электролит, а часть освободившихся при этом электронов может перемещаться к катодному участку (на рисунке 1.1 показано стрелками). Процесс коррозии будет продолжаться в том случае, если электроны, перешедшие на катодный участок, будут с него удаляться. Иначе произойдет поляризация электродов *, и работа коррозионного гальванического элемента прекратится.

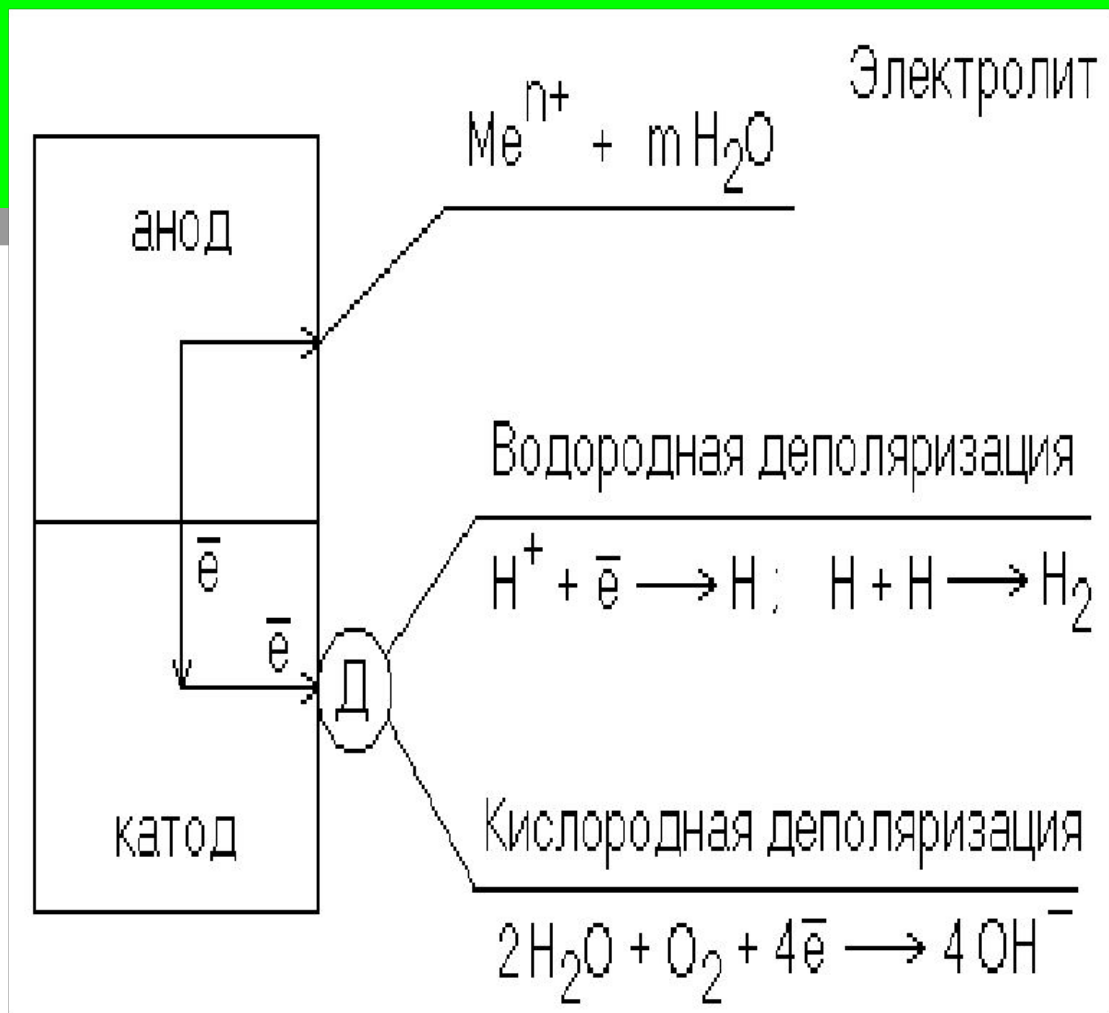


Рисунок 1.1 – Схема электрохимической коррозии. Д – депольризатор

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

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

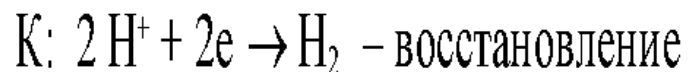
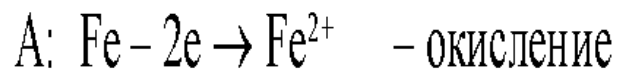


Схема возникающего короткозамкнутого гальванического элемента выглядит следующим образом:



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

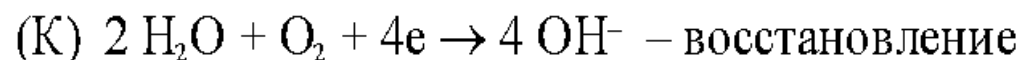
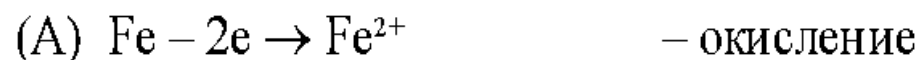
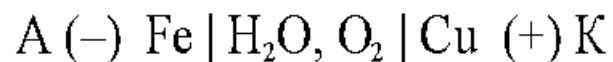
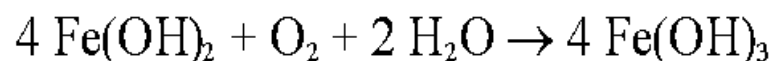
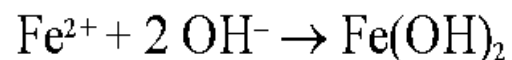


Схема короткозамкнутого гальванического элемента :



У поверхности металла в электролите протекают следующие реакции:



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

Коррозия металла в результате неравномерного доступа кислорода. Случаи электрохимической коррозии, возникающей вследствие неравномерной аэрации кислородом различных участков металла, очень часто встречаются в промышленности и в подземных сооружениях. Примером может служить коррозия стальной сваи, закопанной в речное дно (рис 1.2).

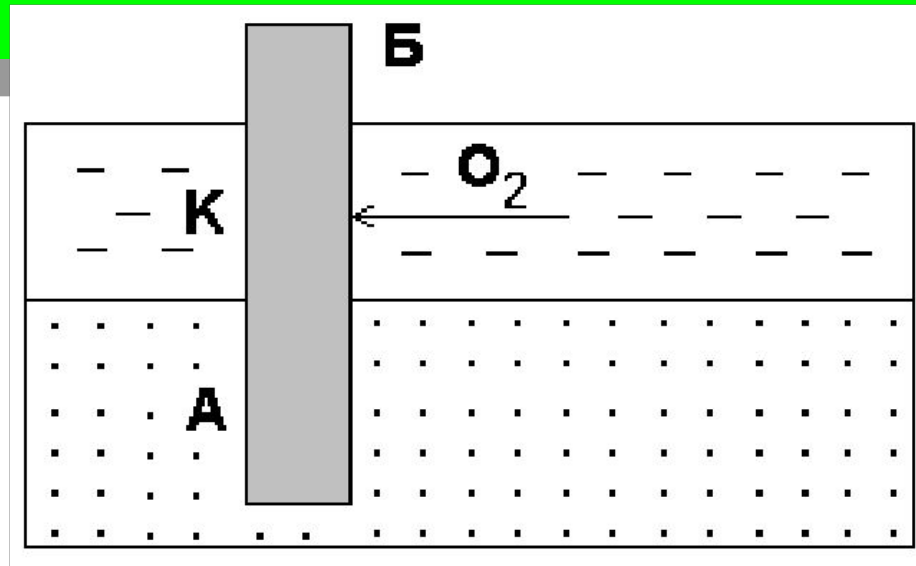


Рисунок 1.2 – Коррозия в результате неравномерного доступа кислорода. Б – техническое сооружение; А – анодный участок; К – катодный участок.

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

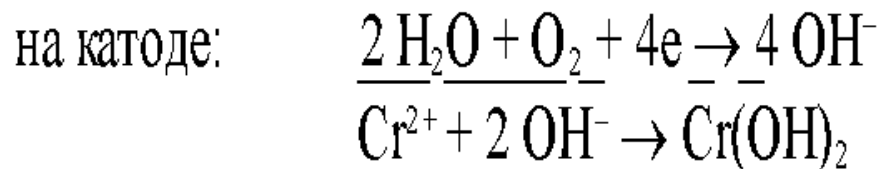
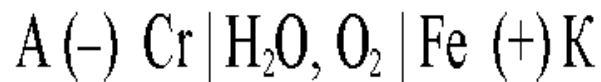
1.3 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

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

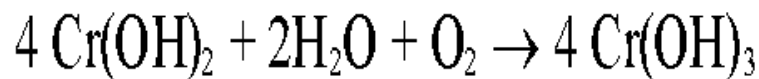
1) *Обработка внешней среды, в которой протекает коррозия.* Сущность метода заключается либо в удалении из окружающей среды тех веществ, которые выполняют роль деполяризатора, либо в изоляции металла от деполяризатора. Например, для удаления из воды кислорода используют специальные вещества или кипячение. *Удаление кислорода из коррозионной среды называется деаэрацией.* Максимально замедлить процесс коррозии можно путем введения в окружающую среду специальных веществ – ингибиторов. Широкое распространение получили летучие и парофазные ингибиторы, которые защищают от атмосферной коррозии изделия из черных и цветных металлов при хранении, транспортировке и т.д. Механизм действия ингибиторов заключается в том, что их молекулы адсорбируются на поверхности металла, препятствуя протеканию электродных процессов.

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

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

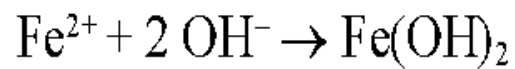
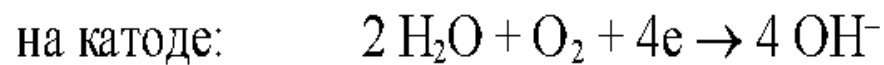
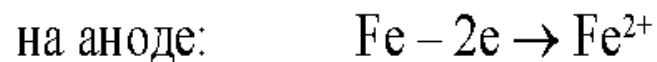
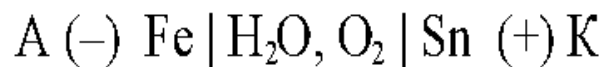


Гидроксид хрома (II) окисляется кислородом воздуха до Cr(OH)_3 :



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие.

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



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

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

Протекторная защита. Защищаемое от коррозии изделие соединяют с металлическим ломом из более электроотрицательного металла (протектора). Это равносильно созданию гальванического элемента, в котором протектор является анодом и будет разрушаться. Например, для защиты подземных сооружений (трубопроводов) на некотором расстоянии от них закапывают металлолом (протектор), присоединив его к сооружению (рисунок 1.3).

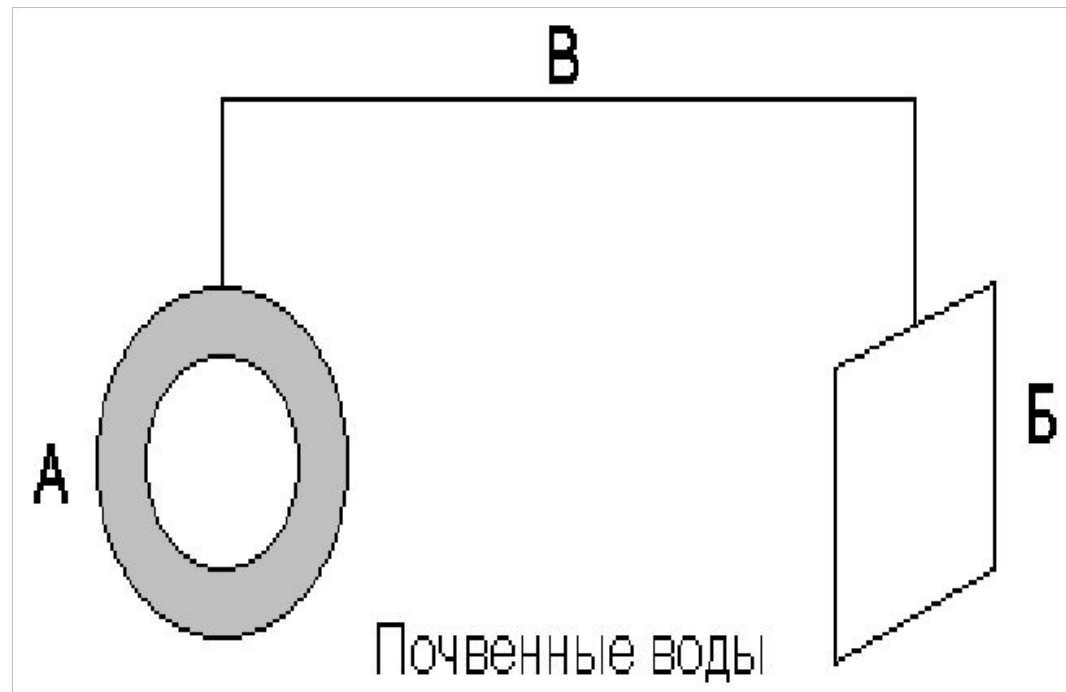


Рисунок 1.3 – Схема протекторной защиты. А – трубопровод;
Б – протектор; В – проводник

Б – протектор; В – проводник

Катодная защита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите * (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника тока. В ту же среду помещают кусок металла, который соединяют с анодом внешнего источника тока (рисунок 1.4).

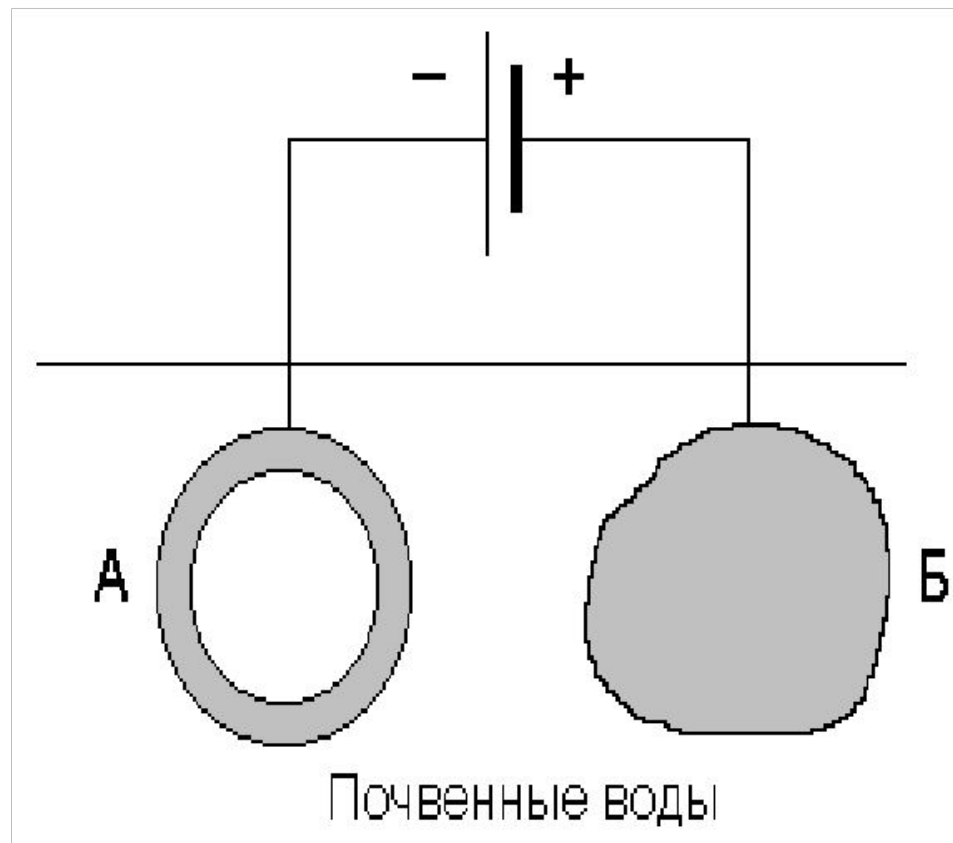


Рисунок 1.4 – Схема катодной защиты. А – конструкция; Б – протектор

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

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

Электролиз (расплавов, растворов)

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз расплавов и растворов электролитов

Химическая реакция, протекающая под действием электрического тока, называется электролизом.

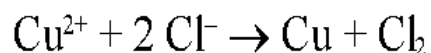
Если постоянный электрический ток пропускать через систему, состоящую из двух проводников первого рода (металлы) и проводника второго рода (раствор или расплав электролита *), в который они опущены), то на границе их раздела возникают электрохимические процессы, составляющие сущность электролиза.

Так, при электролизе расплава хлорида меди (II) электродные процессы могут быть выражены полуреакциями:

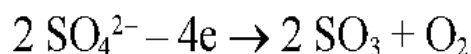
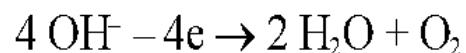
на катоде (–) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ – катодное восстановление

на аноде (+) $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ – анодное окисление

Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением:



При электролизе щелочей и солей оксокислот на аноде выделяется кислород :



В водных растворах кроме ионов самого электролита находятся также молекулы воды и ионы H^+ и OH^- , способные участвовать в электродных процессах. В этом случае при электролизе возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его электродного потенциала *. Чем выше потенциал, тем легче (при меньшей отрицательной поляризации электрода) происходит восстановление на катоде и труднее (при большей положительной поляризации электрода) осуществляется окисление на аноде.

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

При электролизе водного раствора на катоде могут восстанавливаться: 1) Ионы металлов, например Cu^{2+} ; 2) ионы водорода в кислой среде : $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ ($E^\circ=0$ при $\text{pH}=0$ и $E^\circ= -0,41\text{В}$ при $\text{pH}=7$); 3) молекулы воды в нейтральной и щелочной среде : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($E^\circ= -0,41\text{В}$ при $\text{pH}=0$ и $E^\circ= -0,83\text{В}$ при $\text{pH}=14$). Из этих значений электродных потенциалов следует, что при электролизе растворов солей меди, как и всех металлов, стоящих после водорода в ряду напряжений *, на катоде выделяются эти металлы. В нейтральных растворах возможно также выделение и тех металлов, потенциал которых имеет отрицательное значение, но не ниже, чем $-0,41\text{В}$.

При электролизе водного раствора на аноде могут окисляться: 1) Анионы электролита; 2) молекулы воды в нейтральной и кислой среде : $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ ($E^\circ=1,23\text{В}$); 3) ионы OH^- в щелочной среде : $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($E^\circ=0,40\text{В}$); 4) материал анода (например, медь).

Из растворов, содержащих смесь катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов *. Если в растворе находятся ионы металлов, стоящих в начале ряда напряжений * примерно до Ti ($E^\circ= -1,63\text{В}$), то на катоде выделяется водород. Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от водородного, выделяются на катоде одновременно с водородом (приблизительно от цинка до олова). В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до фактического выделения только одного металла. Такая затрудненность выделения водорода называется водородным перенапряжением, Это явление играет большую роль во многих электрохимических процессах. Водородное перенапряжение увеличивается с повышением плотности тока i (сила тока на 1 см^2 площади электрода), уменьшается с повышением температуры и зависит от материала катода. Наименьшим оно будет на платине и при небольшой плотности тока практически равно нулю, наибольшим – на ртути и свинце (при $i=1\text{А/см}^2$ 1,41 и 1,56В соответственно). В результате на свинцовом катоде практически выделяется только свинец, что позволяет проводить его очистку электролизом. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удается восстанавливать даже натрий. Его выделению способствует также образование амальгамы, равновесный потенциал которой значительно менее отрицателен, чем электродный потенциал металлического натрия.

Среди процессов, протекание которых возможно на аноде, в первую очередь осуществляется тот, электродный потенциал которого имеет наиболее низкое значение.

Так, окисление анионов кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и т.п.) в водном растворе невозможно, т.к. полуреакции окисления воды или ионов OH^- с выделением кислорода характеризуются более низкими значениями потенциалов. Окисление галогенид-ионов (кроме F^-) в водном растворе происходит с образованием свободных галогенов.

Из-за кислородного перенапряжения при электролизе водных растворов хлоридов на аноде выделяется не кислород, а хлор, хотя его стандартный электродный потенциал (1,36В) имеет большее значение по сравнению с кислородным $E^\circ(\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O})=1,23\text{В}$.

Законы электролиза

Количественные характеристики электролиза * выражаются двумя законами Фарадея:

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

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

Эти два закона можно объединить в одном уравнении:

$$m = \frac{M}{nF} I t$$

где m – масса выделяющегося вещества, г;
 n – количество электронов , переносимых в электродном процессе;
 F – число Фарадея ($F=96485$ Кл/моль)
 I – сила тока, А;
 t – время, с;
 M – молярная масса выделяющегося вещества, г/моль.

Величина $\frac{M}{nF}$ называется электрохимическим эквивалентом вещества. Если продолжительность электролиза измерять в часах, то число Фарадея должно быть выражено в ампер-часах. В этом случае $F=26,8$ А·ч/моль.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе , оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы вещества, реально выделенного на электроде, к теоретической и умноженное на 100%, называют выходом по току: $\eta = \frac{m_{\text{реальное}}}{m_{\text{теоретическое}}} \cdot 100\%$.

Рекомендуемая литература

~~Пример списка литературы~~
Игорь Владимирович Васильев. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. -

М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.