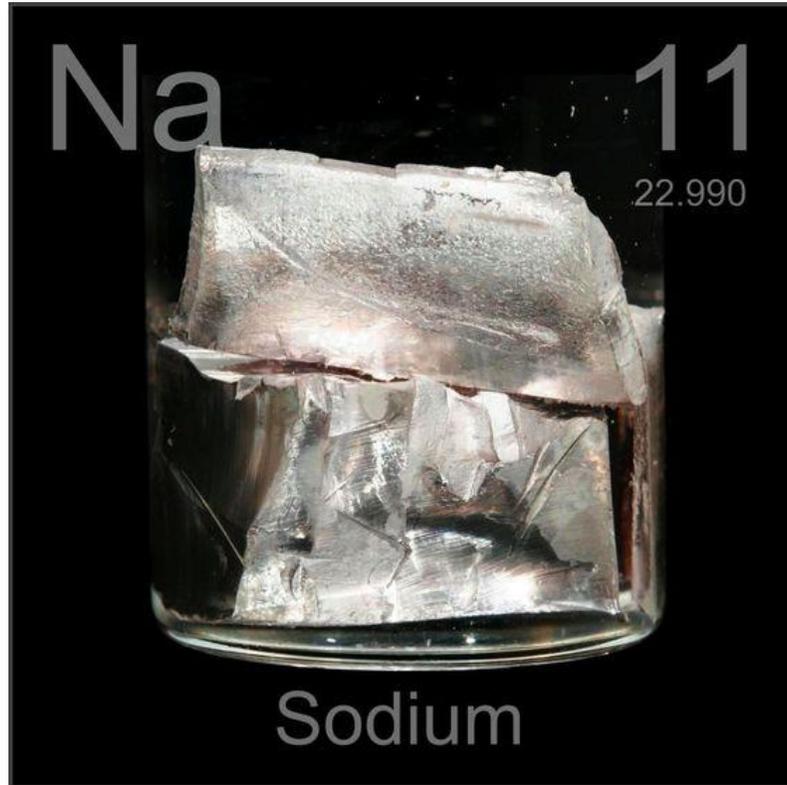




Курс лекций «Общая химия»



## **ЛЕКЦИИ 11-17. ОБЩИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. КОРРОЗИЯ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ**

Новикова Анастасия Александровна  
канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» ДГТУ

# Гальванические элементы

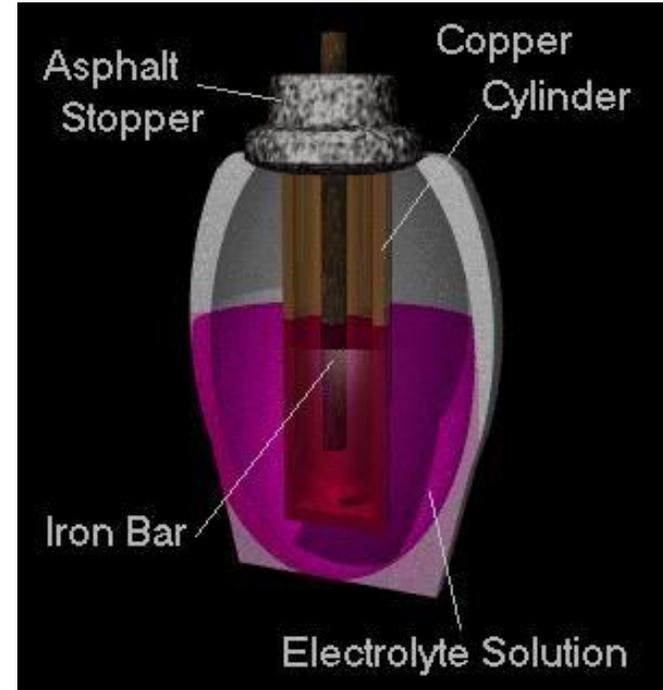
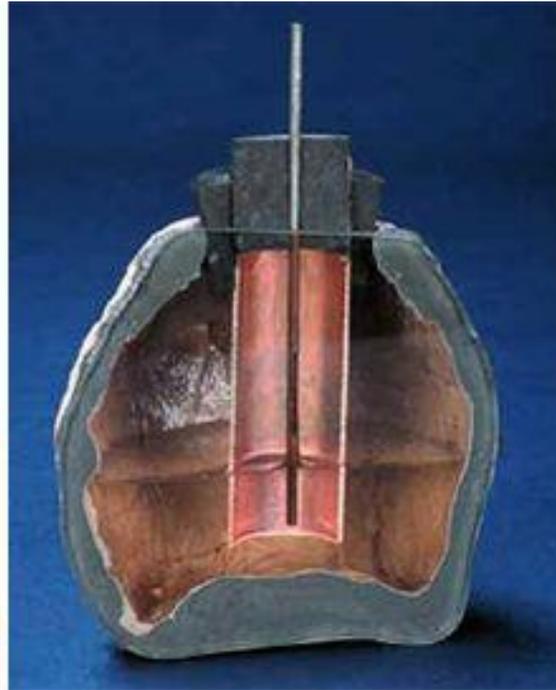
## История



**Алессандро Джузеппе Антонио  
Анастасио Вольта  
(1745-1827)**

- Согласно современной истории электрическая батарея была изобретена в 1800 году Александром Вольта.
- Ученый заметил, что когда два разнородных металлических зонда помещаются в ткани лягушки, появляется слабый электрический ток.
- Более того, ток протекал и при помещении электродов не в живую среду, а в некоторые химические растворы. С этого и начались работы над электричеством.

# Может быть первой была, так называемая, багдадская банка:



- Впервые багдадскую батарею описал немецкий археолог Вильгельм Кениг в 1938 году.
- "Банка" найдена в Куджут-Рабу. Багдадской банке около 2000 лет, она состоит из глиняного сосуда с пробкой из битума, которая протыкается железными прутами.
- Внутри банки пруты окружены медным цилиндром.
- Если банку заполнить винным уксусом, то "батарея" развивает напряжение ок. 1.1 В



Причиной нестабильности и неэкономичности источника тока с опущенными в раствор серной кислоты цинковым и медным электродами является выделение водорода на медном электроде.

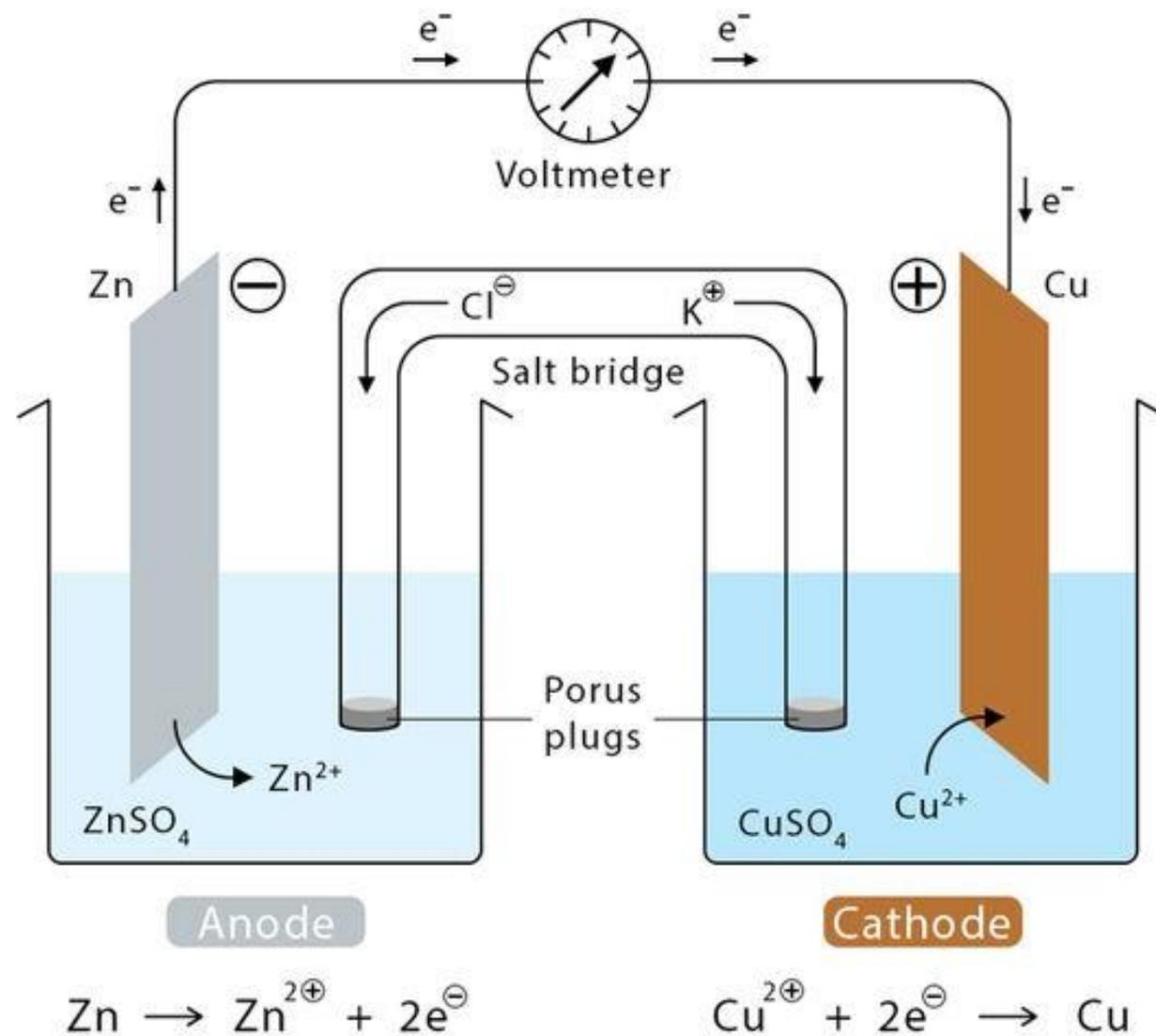
Английский ученый и изобретатель Джон Даниель опубликовал в 1836 г. сообщение о том, что им создан стабильный медно-цинковый элемент.

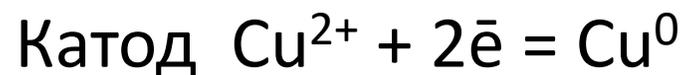
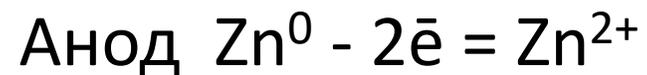
В то же самое время талантливый физик и электротехник Борис Семенович Якоби изобрел гальванический элемент новой конструкции.

# Гальванический элемент Даниэля-Якоби

- Новый стабильно работающий электрохимический источник тока получил впоследствии название элемента Даниеля-Якоби.
- Это был сосуд, разделенный пористой перегородкой. В одном отделении медный электрод находился в растворе медного купороса, в другом цинковый - в растворе сульфата цинка.
- Сульфат цинка не взаимодействует с цинком, а сульфат меди - с медью

# Гальванический элемент





***Анодом*** - называется электрод на котором протекает реакция окисления.

***Катодом*** называется электрод на котором протекает реакция восстановления.

***Из двух электродов анодом будет тот, у которого меньше значение электродного потенциала.***

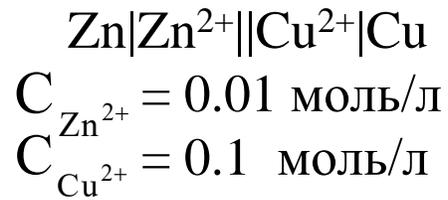
Гальванический элемент характеризуется значением ЭДС (ЭДС - напряжение, которое выдаёт источник тока при отсутствии нагрузки в сети):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

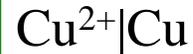
$$\text{ЭДС} > 0$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

# Химический гальванический элемент(гальванопара)



$$\varphi = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.82 \text{ В}$$



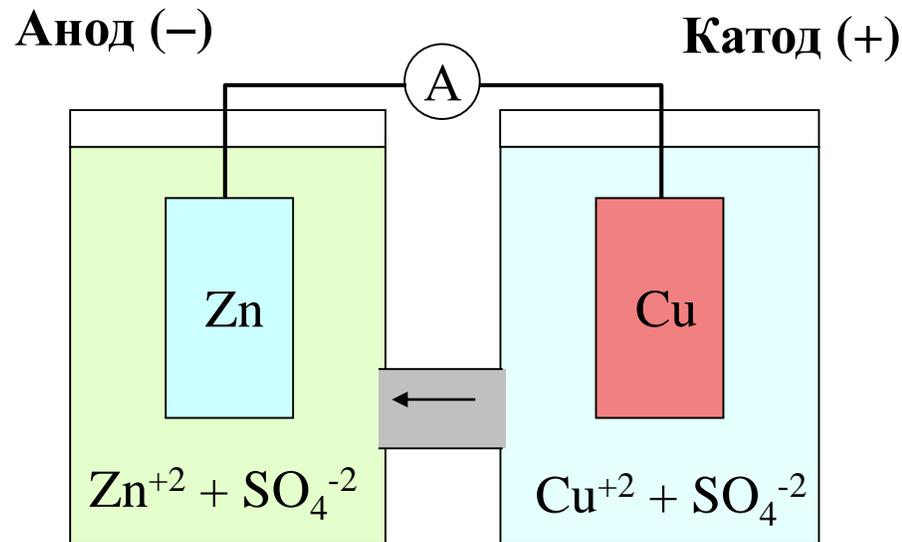
$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = +0.31 \text{ В}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

$$\varphi_{\text{K}} > \varphi_{\text{A}} \quad +0.31 \text{ В} > -0.82 \text{ В}$$

**Анод - Zn** - окисление

**Катод - Cu** - восстановление



**ЭДС:**

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = (+0.31) - (-0.82) = 1.13 \text{ В}$$

# Батарейки 1865 г. Ж. Л. Лекланше (реакции, происходящие в них, необратимы)



Сокращенная схема:

(Анод) Zn<sup>0</sup> / NH<sub>4</sub>Cl / MnO<sub>2</sub> (C<sub>граф.</sub>) (Катод)



Раствор электролита:



Общая реакция:



Во время разрядки цинковый стакан растворяется. Во избежание вытекания электролита или продуктов реакции стаканчик имеет запас по толщине или окружён железной защитной оболочкой.

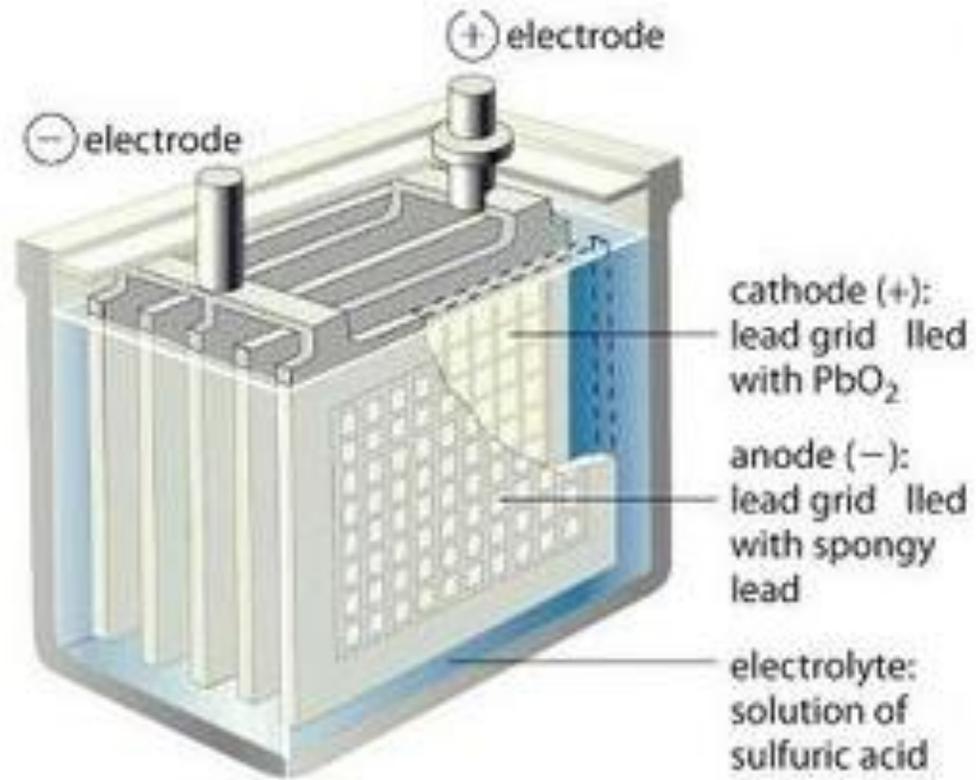
- **Емкость элемента** – это количество электричества, которое источник тока отдает при разрядке (при снижении температуры уменьшается, особенно при отрицательных).
- **Энергия элемента** – произведение его емкости на напряжение.
- **Сохраняемость** – срок хранения элемента, в течении которого его характеристики остаются в заданных пределах.

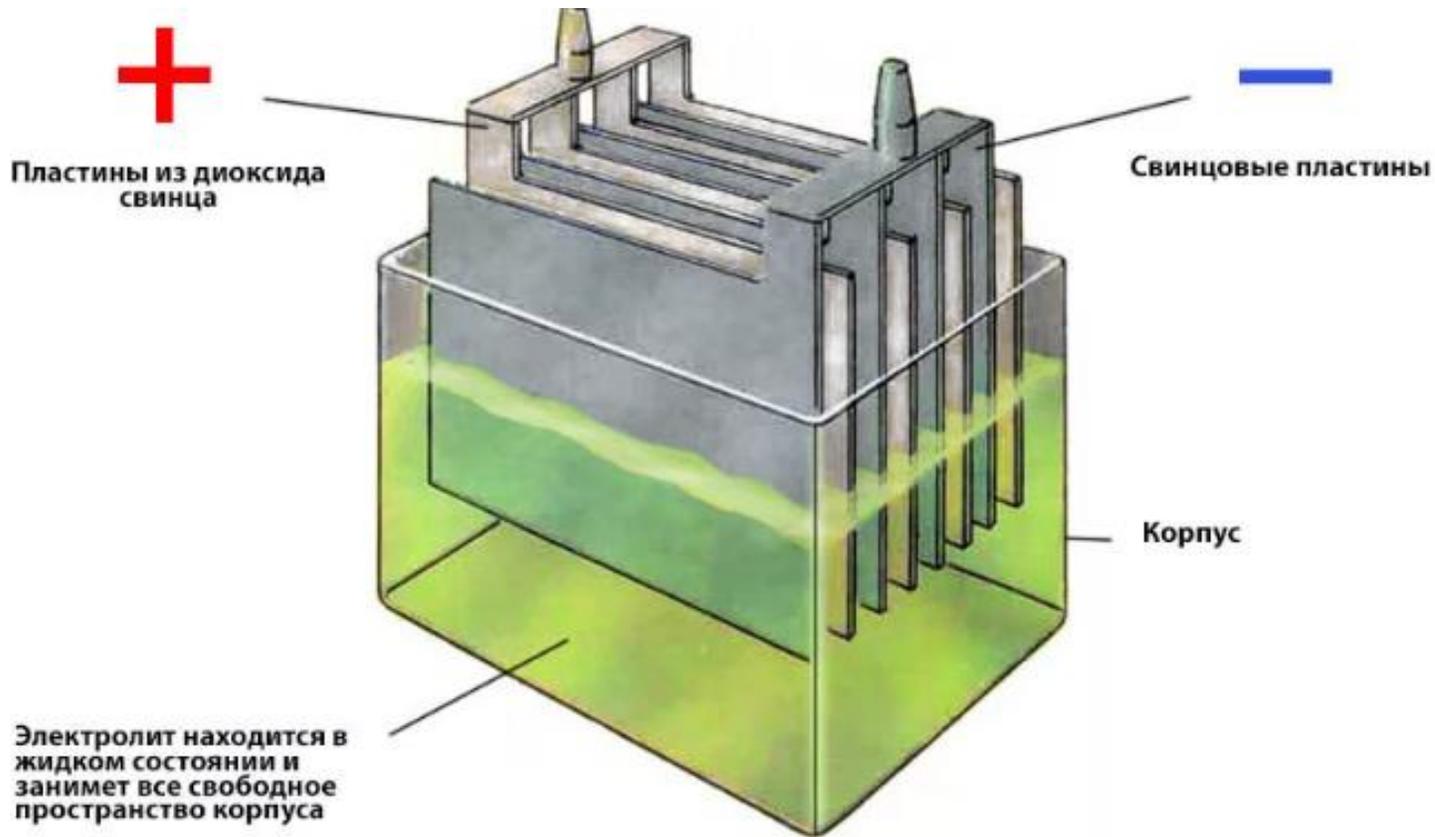
# Аккумуляторы

Аккумуляторы – приборы многократного действия, в основе его работы лежит обратимая химическая реакция

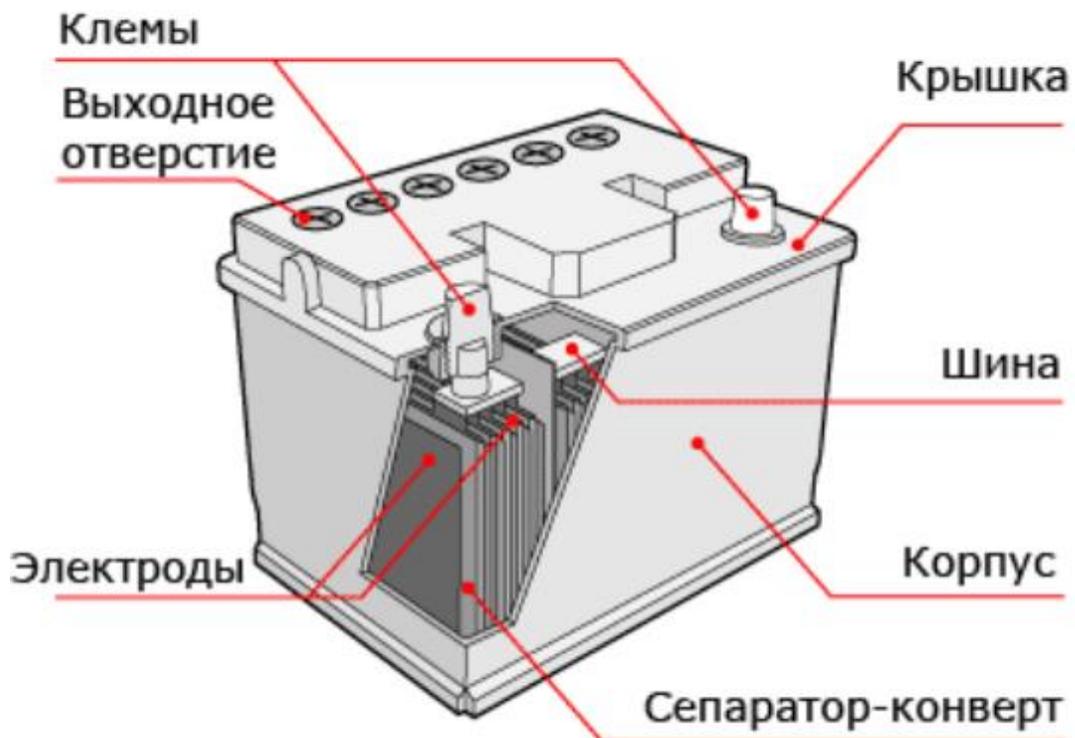
| Тип                              | ЭДС (В) | Область применения   |
|----------------------------------|---------|--|
| свинцово-кислотный (Lead Acid)   | 2,1     | автомобили, мотоциклы, электропогрузчики, штабелеры, электротягачи, аварийное электроснабжение, источники бесперебойного питания |
| никель-кадмиевые щелочные (NiCd) | 1,2     | замена стандартного гальванического элемента, строительные электроинструменты, троллейбусы.                                      |
| никель-металл-гидридные (NiMH)   | 1,2     | замена стандартного гальванического элемента, электромобили  |
| литий-ионные (Li-ion)            | 4.2     | мобильные устройства, строительные электроинструменты, электромобили   |
| литий-полимерные (Li-pol)        | 3,7     | мобильные устройства, электромобили  |
| никель-цинковые (NiZn)           | 1,6     | замена стандартного гальванического элемента   |

Свинцово-кислотный аккумулятор — наиболее распространенный на сегодняшний день тип аккумуляторов, изобретен в 1859 году французским физиком Гастоном Планте.





- Элемент свинцово-кислотного аккумулятора состоит из положительных и отрицательных электродов, сепараторов (разделительных решеток) и электролита.
- Положительные электроды - свинцовая решётка, активное вещество перекись свинца ( $PbO_2$ ).
- Отрицательные электроды также представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является губчатый свинец ( $Pb$ ).



- Электроды погружены в электролит, состоящий из разбавленной серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Наибольшая проводимость этого раствора при комнатной температуре (что означает наименьшее внутреннее сопротивление и наименьшие внутренние потери) достигается при его **плотности  $1,26 \text{ г/см}^3$** .
- Однако на практике, часто в районах с холодным климатом применяются и более высокие концентрации серной кислоты, до  $1,29 - 1,31 \text{ г/см}^3$ .
- (Это делается потому, что при разряде свинцово-кислотного аккумулятора плотность электролита падает, и температура его замерзания становится выше

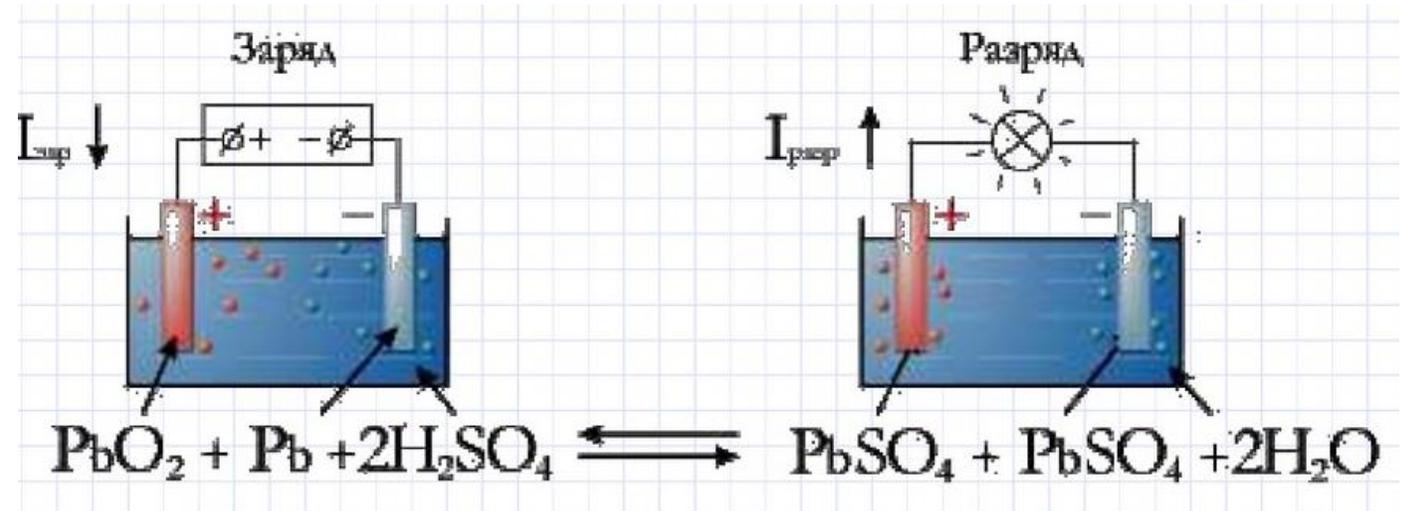
Сокращенная схема:

(Анод) Pb/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / PbO<sub>2</sub> (Катод)

Реакции на аноде и катоде:



Реакция в общем виде:



- Прямая реакция – разрядка аккумулятора – самопроизвольный процесс
- Обратная реакция – зарядка аккумулятора – протекает под действием электрического тока

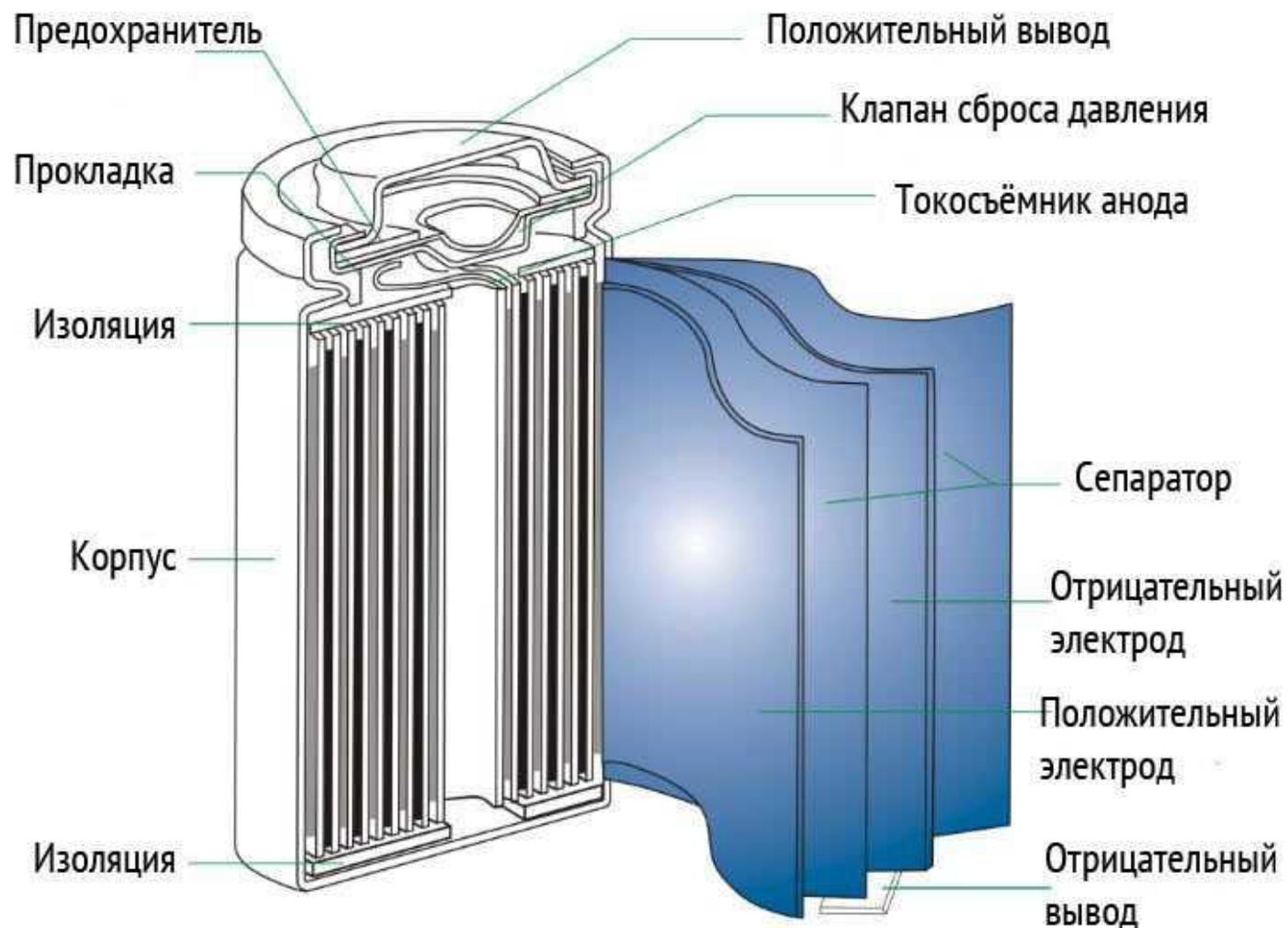
- На финальной стадии заряда аккумуляторов начинается вторичный процесс - электролиз воды, входящей в состав электролита.
- Создается впечатление, что аккумулятор кипит, на самом деле пузырьки газа – это водород и кислород, которые являются продуктами электролиза воды.
- Смесь водорода и кислорода – это «гремучий газ», взрывоопасная смесь.

## Литий – ионные аккумуляторы

Первый литиево-ионный аккумулятор разработала корпорация Sony в 1991 году  
В качестве отрицательного электрода графит.  
В качестве положительных пластин применяют оксиды лития с кобальтом или марганцем

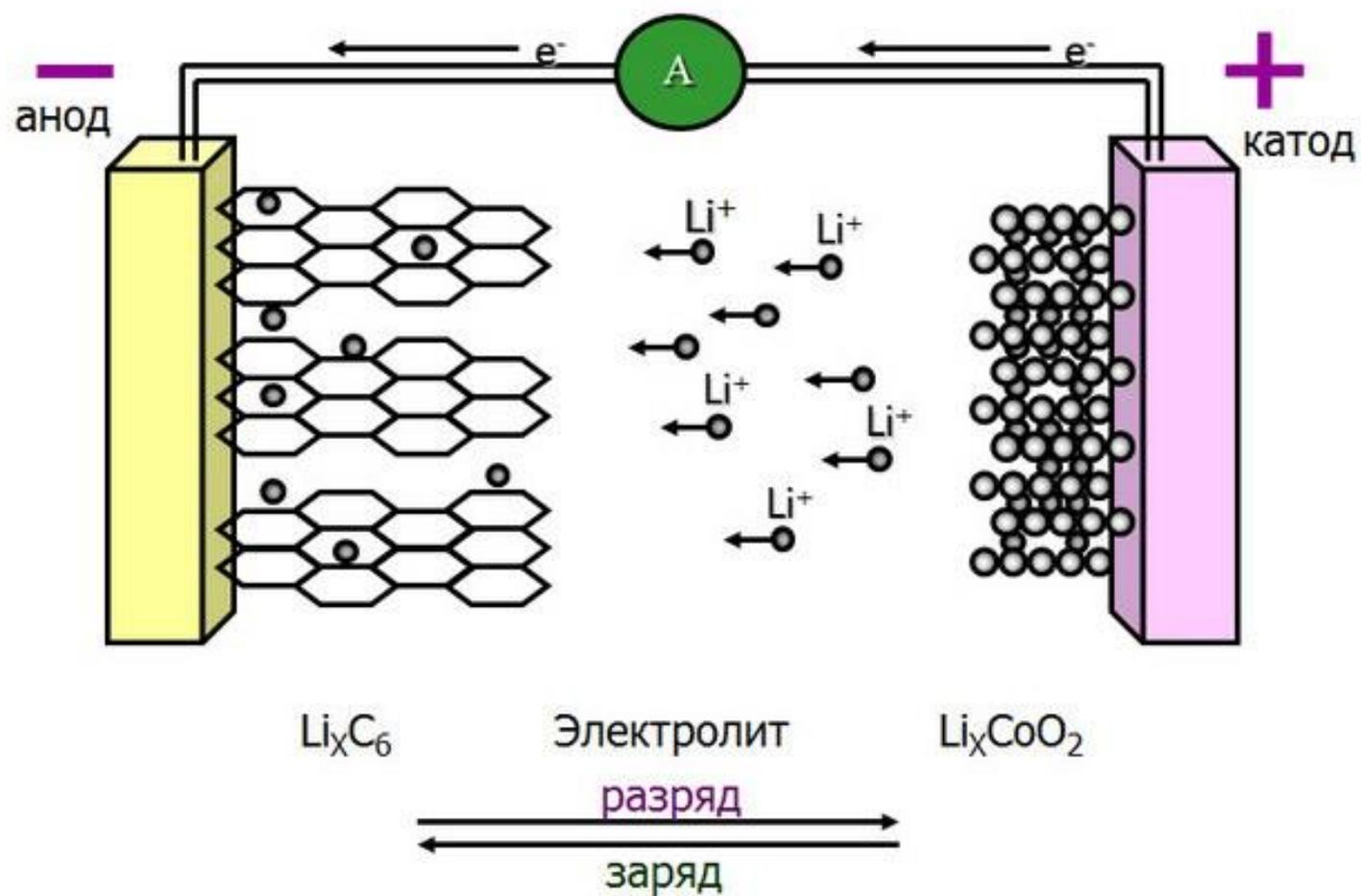


# Устройство литий-ионного (Li-ion) аккумулятора



**Литий-полимерные аккумуляторы (Li-pol).** Анодом служит углеродистый материал, в который обратимо внедряются ионы лития. Активными материалами положительных электродов являются оксиды ванадия, кобальта или марганца. Электролитом является или раствор соли лития, заключенный в микропористую полимерную матрицу, или полимер (полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилхлорид либо другие). По сравнению с литий-ионными аккумуляторами литий-полимерные аккумуляторы имеют более высокие удельную энергию и ресурс и лучшую безопасность. Применяются для питания портативных электронных устройств.

## Схема работы литий-ионного аккумулятора

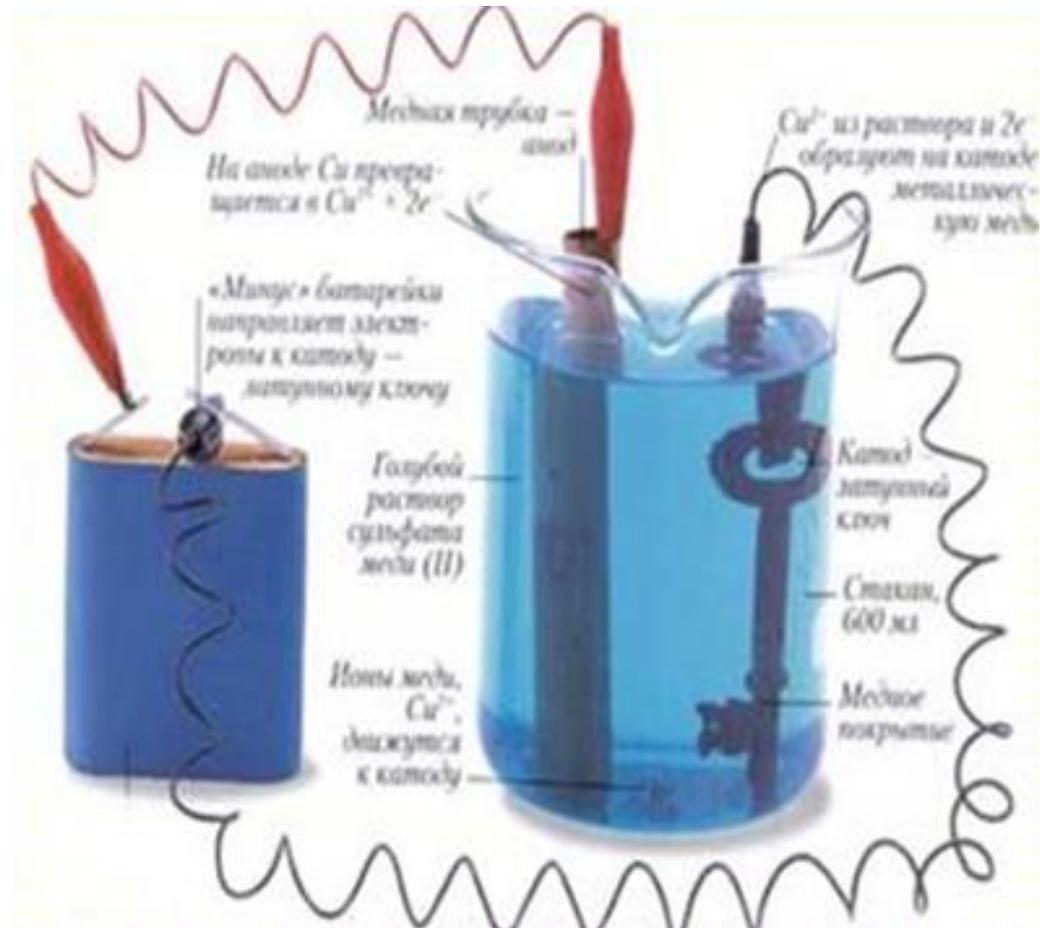


## Примеры ХИТ

| Источник тока                  | Электрохимическая система                                     | U,<br>В | С<br>Вт·ч/кг | N,<br>Вт/кг |                             |
|--------------------------------|---|---------|--------------|-------------|-----------------------------|
| <b>Гальванические элементы</b> |   |         |              |             | Т <sub>хранен</sub><br>годы |
| Марганцево-цинковые солевые    | Zn NH <sub>4</sub> Cl,ZnCl <sub>2</sub>  MnO <sub>2</sub> (C) | 1,4-1,6 | 20-60        | 20          | 1-3                         |
| Марганцево-цинковые щелочные   | Zn KOH MnO <sub>2</sub> (C)                                   | 1,4-1,6 | 60-100       | 20          | 2-3                         |
| Литиевые неводные              | Li SOCl <sub>2</sub> ,LiAlCl <sub>4</sub>  (C)                | 2,6-3,2 | 300-450      | 50          | 3-5                         |
| <b>Аккумуляторы</b>            |   |         |              |             | Число<br>циклов             |
| Свинцовые кислотные            | Pb H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub> ,Pb       | 1,8-2,0 | 25-40        | 100         | 300-1000                    |
| Никель–кадмиевые щелочные      | Cd KOH NiOOH,Ni   | 1,2-1,3 | 25-35        | 100         | 2000                        |
| Никель–металлгидридный         | MeH KOH NiOOH,Ni  | 1.2–1.3 | 40 – 70      | -           | 500                         |
| <b>Топливные элементы</b>      |   |         |              |             | Ресурс,<br>ч                |
| Водородно-кислородные          | (C,Me)H <sub>2</sub>  KOH  O <sub>2</sub> (Me,C)              | 0,8-0,9 | -            | 30-60       | 1000-5000                   |

# Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов. На отрицательно заряженном электроде - катоде происходит электрохимическое восстановление частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде - аноде идет электрохимическое окисление частиц (атомов, молекул, анионов).



## Законы Фарадея

$$1. m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{F}$$

$$2. \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}1}}{M_{\text{э}2}}$$

где  $m$  - масса образовавшегося или подвергнувшегося превращению вещества;

$M_{\text{э}}$  -молярная масса эквивалента металла;

$I$  - сила тока, А;

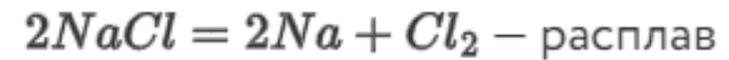
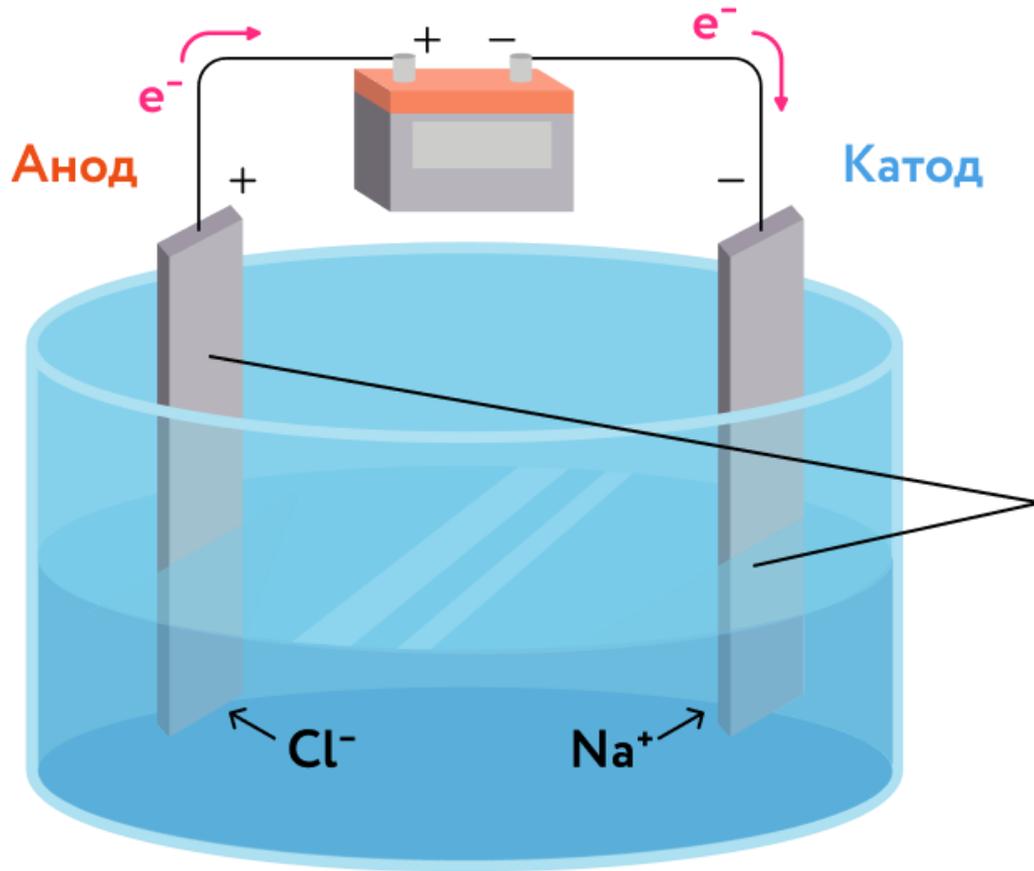
$t$ - время, с;

$F$ - постоянная Фарадея: 96500 Кл/моль.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96500 Кл (А с).



# Электролиз расплава



Инертные  
электроды

# Электролиз водных растворов

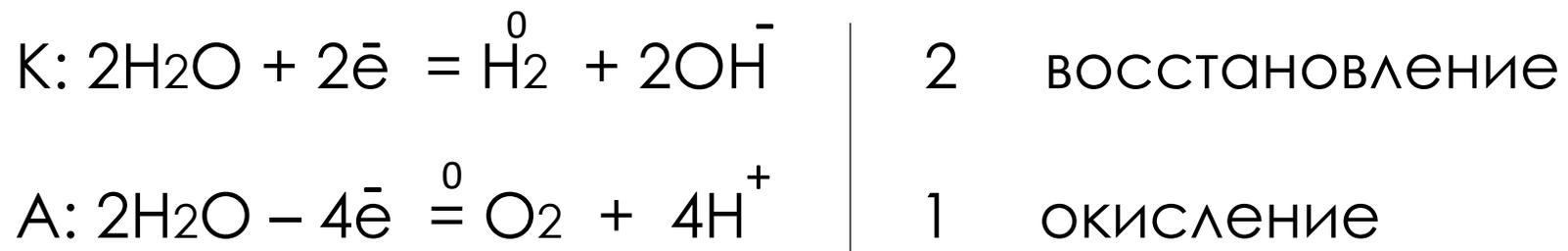
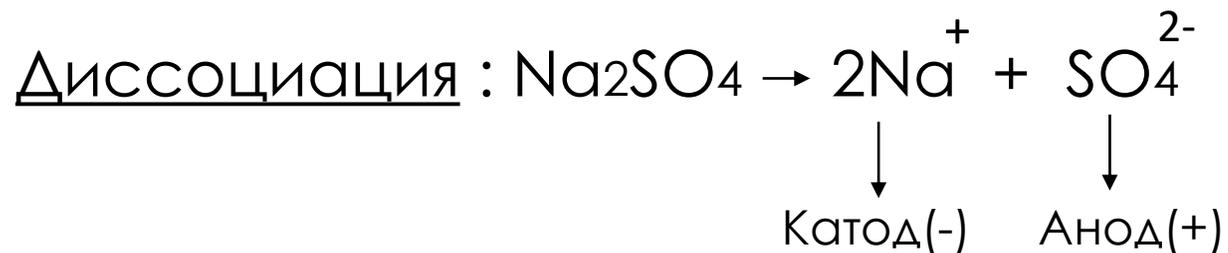
## Катодные процессы

|   |   |                         |                                   |
|---|---|-------------------------|-----------------------------------|
| <i>Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al</i>                              | <i>Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb</i>                     | $H_2$                   | <i>Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au</i> |
| $Me^{n+}$<br>не восстанавливаются<br>$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ | $M^{n+} + n\bar{e} = M^0$<br>$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ | $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ | $M^{n+} + n\bar{e} = M^0$         |

## Анодные процессы

| Анод                     | Анион $A^{m-}$   |   |
|--------------------------|--|---|
|                          | бескислородный   | кислородсодержащий  |
| Нерастворимый (инертный) | Окисление аниона,<br>кроме фторидов<br>$A^{m-} - m\bar{e} = A^0$ | В щелочной среде:<br>$4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$<br>В кислой и нейтральной среде:<br>$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$ |
| Растворимый              | Окисление металла анода: $M^0 - n\bar{e} = M^{n+}$               |   |

## Схема электролиза раствора



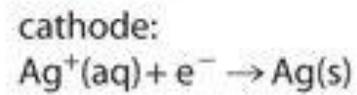
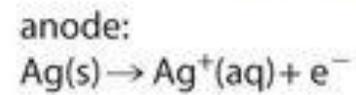
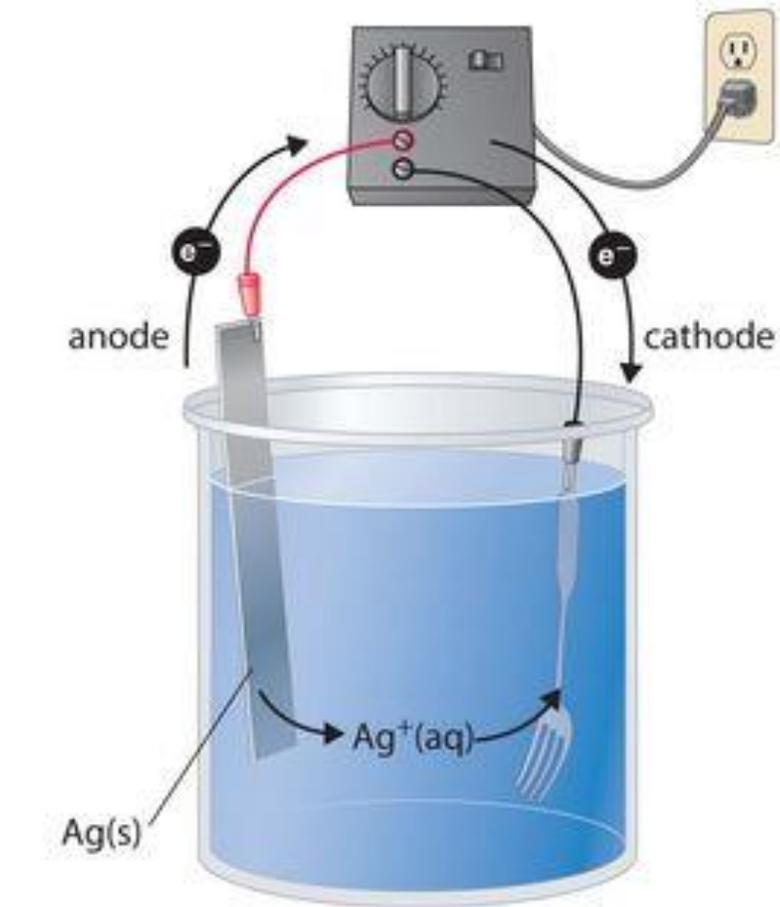
### Продукты

На катоде :  $\text{H}_2$  ,  $\text{NaOH}$

На аноде:  $\text{O}_2$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$



# Электролиз раствора с растворимым анодом



(a)



(b)

## Коррозия металлов

- Коррозия - это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под влиянием внешней среды (от лат. *corrosio* разъедание).





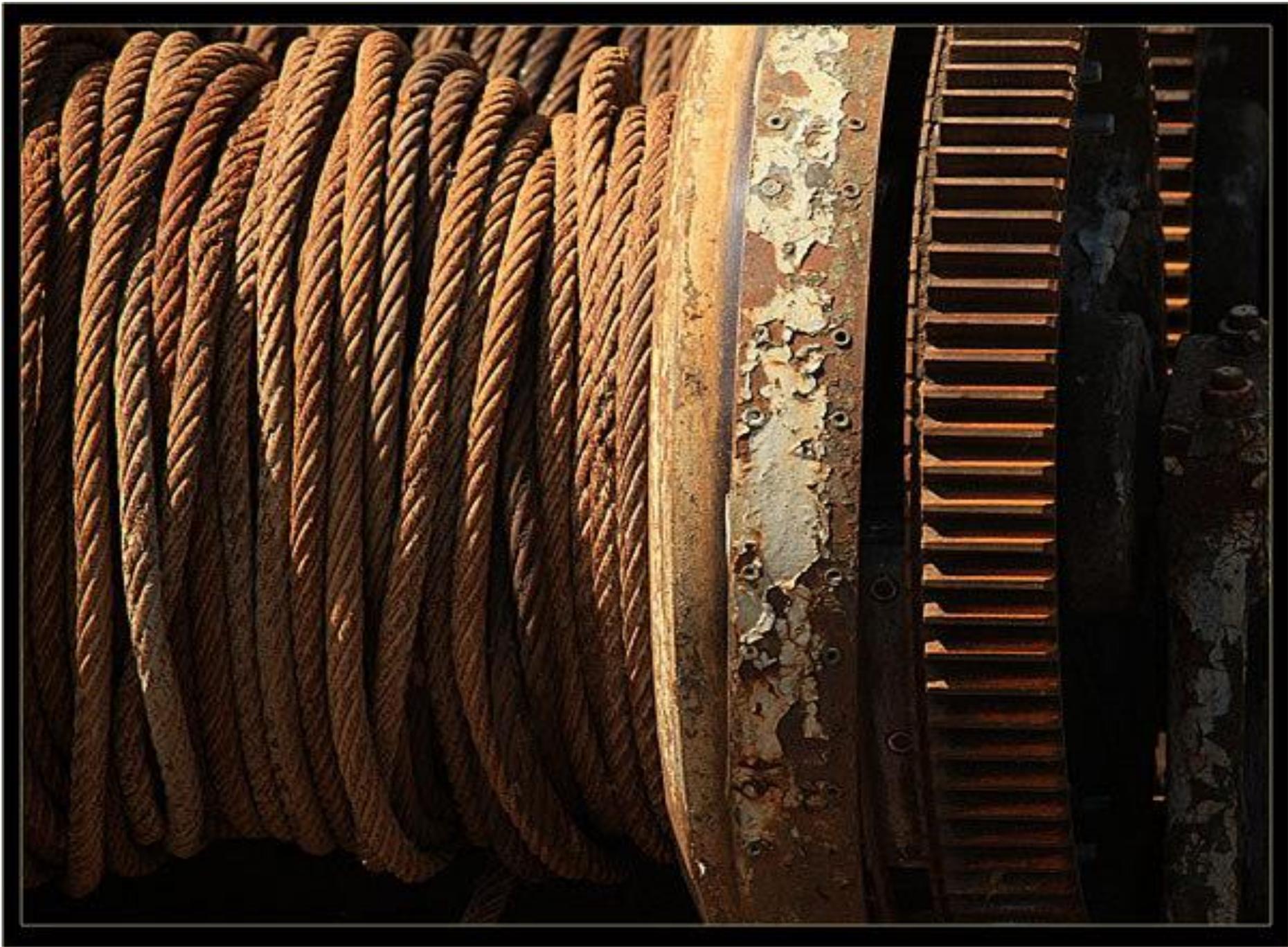


**FENE4EK.NET**  
ВСЁ ГЕНИАЛЬНО ПРОСТО



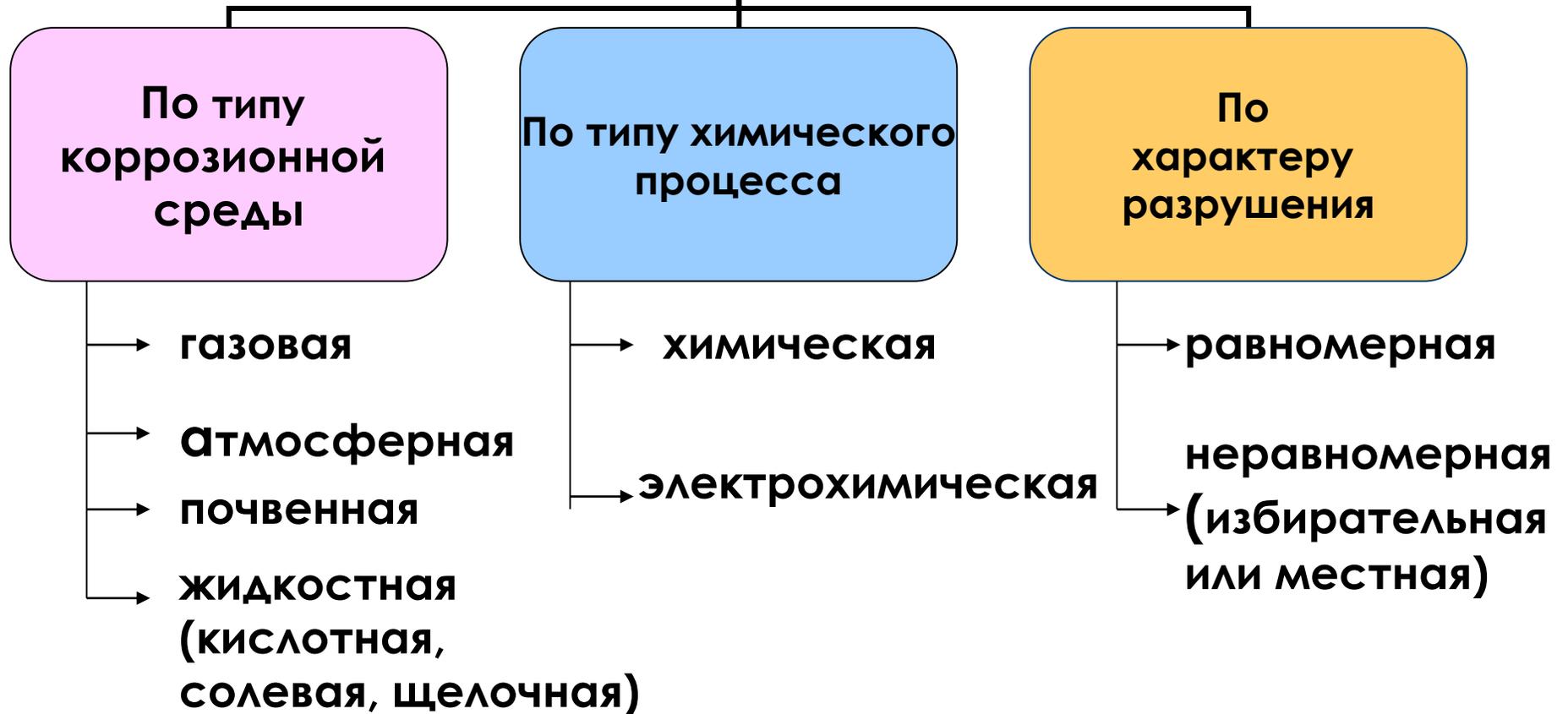






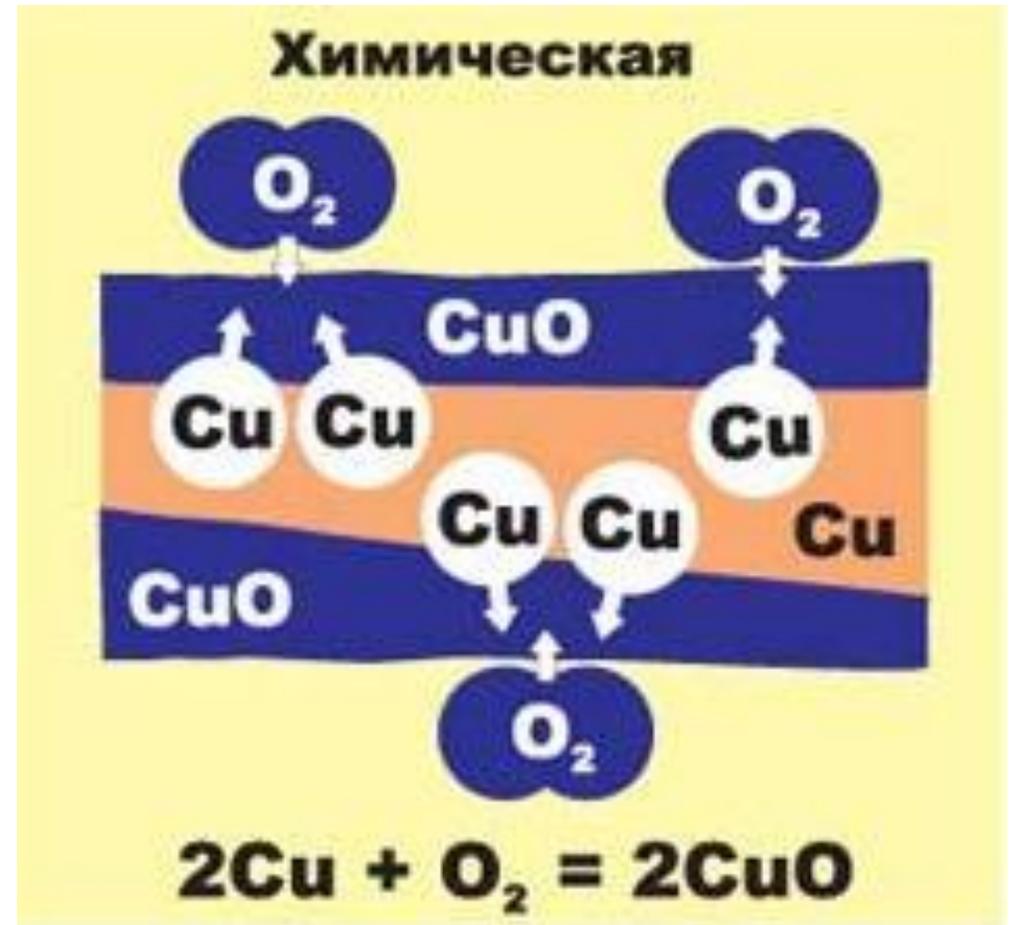


# Коррозия металлов



# Химическая коррозия

- Этот вид коррозии наблюдается в процессе обработки металлов при высоких температурах.
- Протекают окислительно-восстановительные химические реакции.
- Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные плёнки. Если плёнки прочные, плотные и хорошо связаны с металлом, то они защищают металл от дальнейшего разрушения ( у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb и др.). Если плёнка рыхлая ( как у Fe), то она не защищает металл от дальнейшего разрушения.



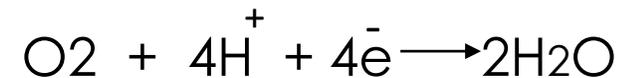
# Электрохимическая коррозия

- Процесс происходит при соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего включения.
- Более активный металл (анод) разрушается.
- Скорость коррозии тем больше, чем сильнее отличаются металлы по своей активности (чем дальше друг от друга они расположены в ряду напряжений)

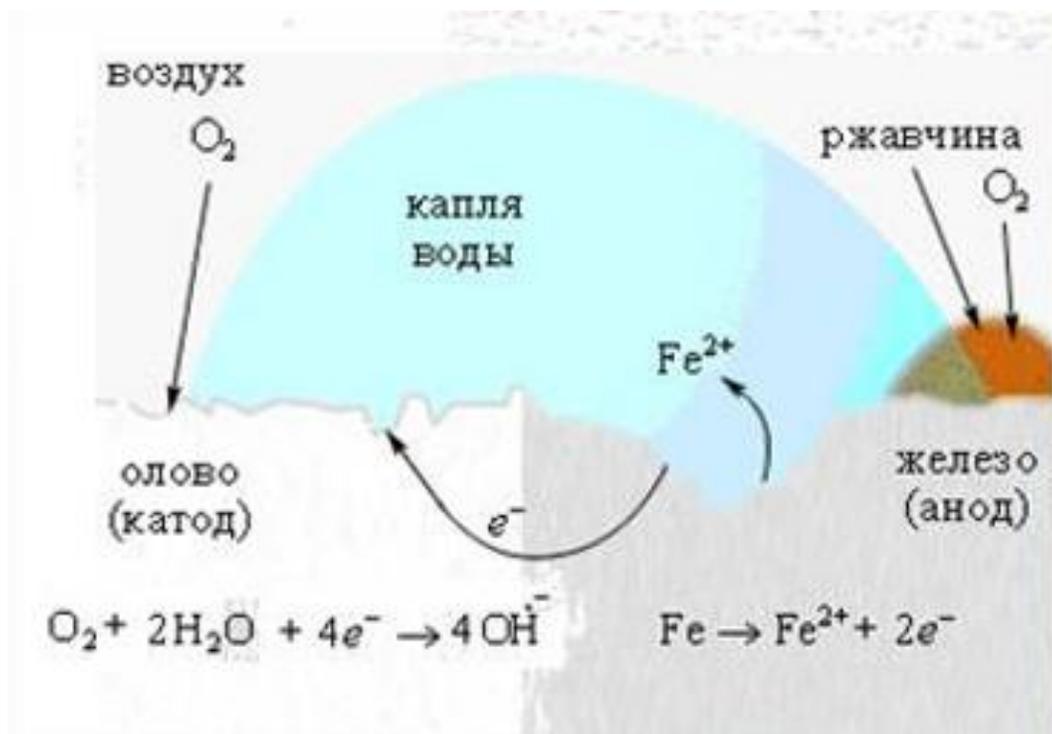


# Электрохимическая коррозия

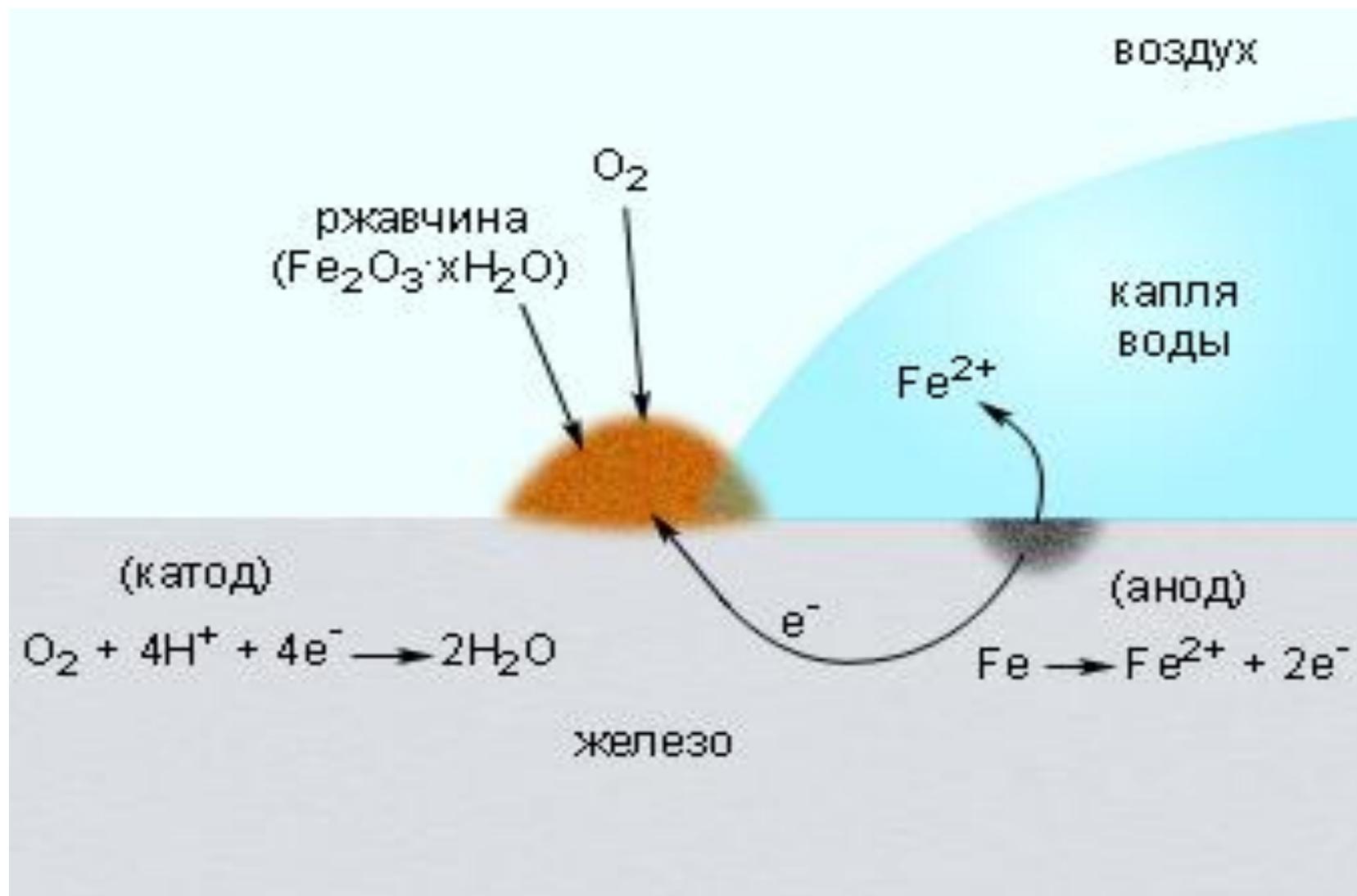
## Водородная деполяризация

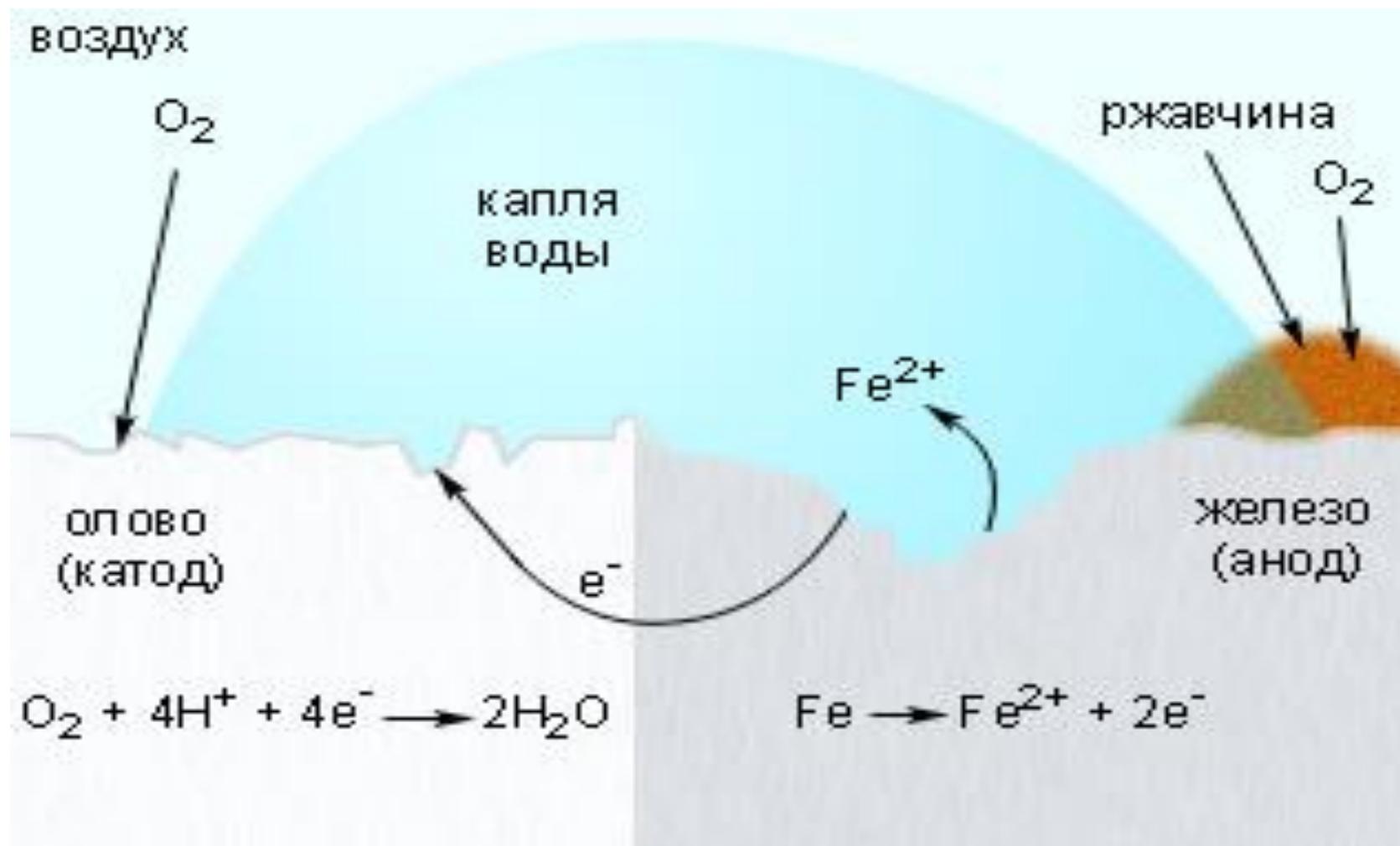


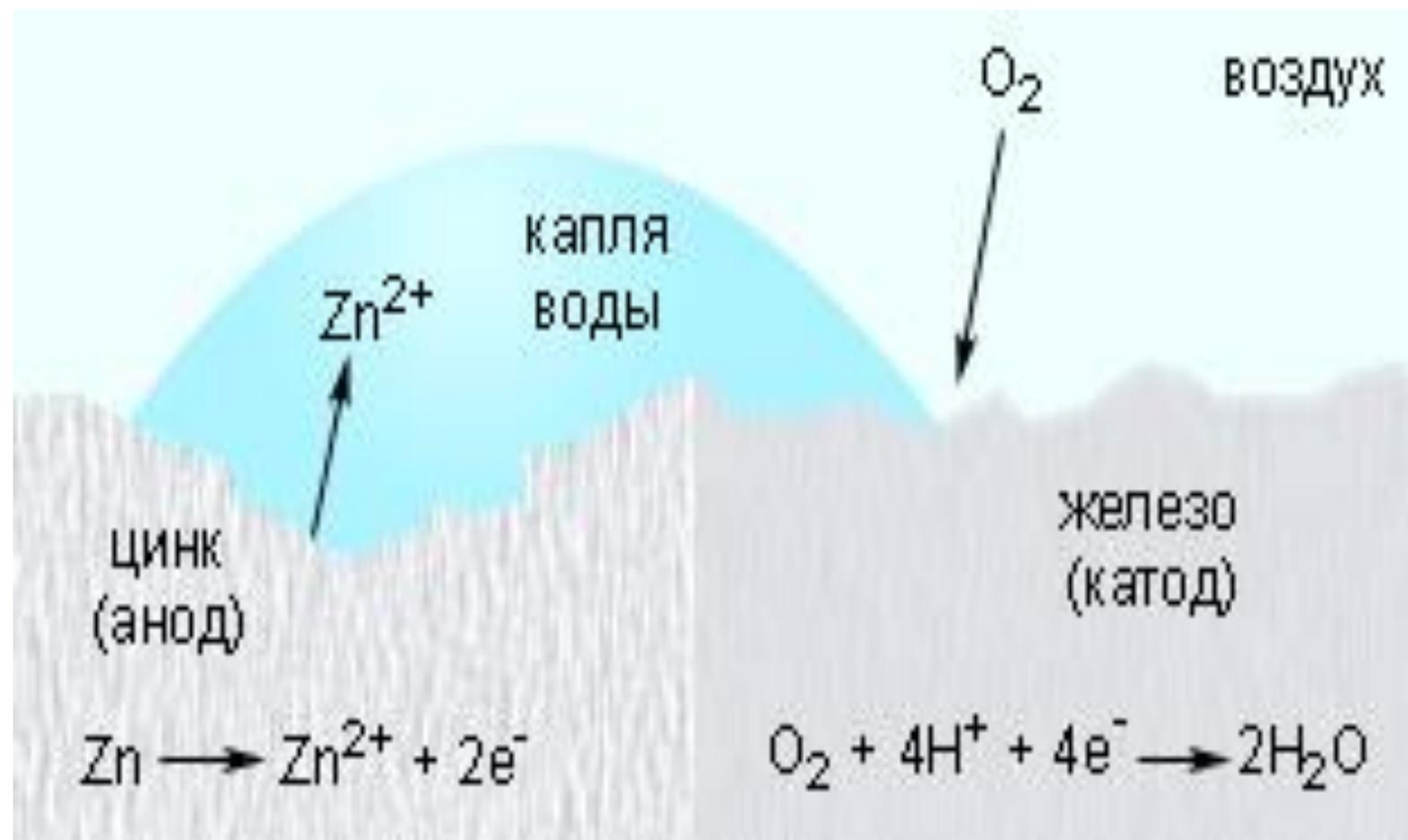
## Кислородная деполяризация



# Механизм электрохимической коррозии



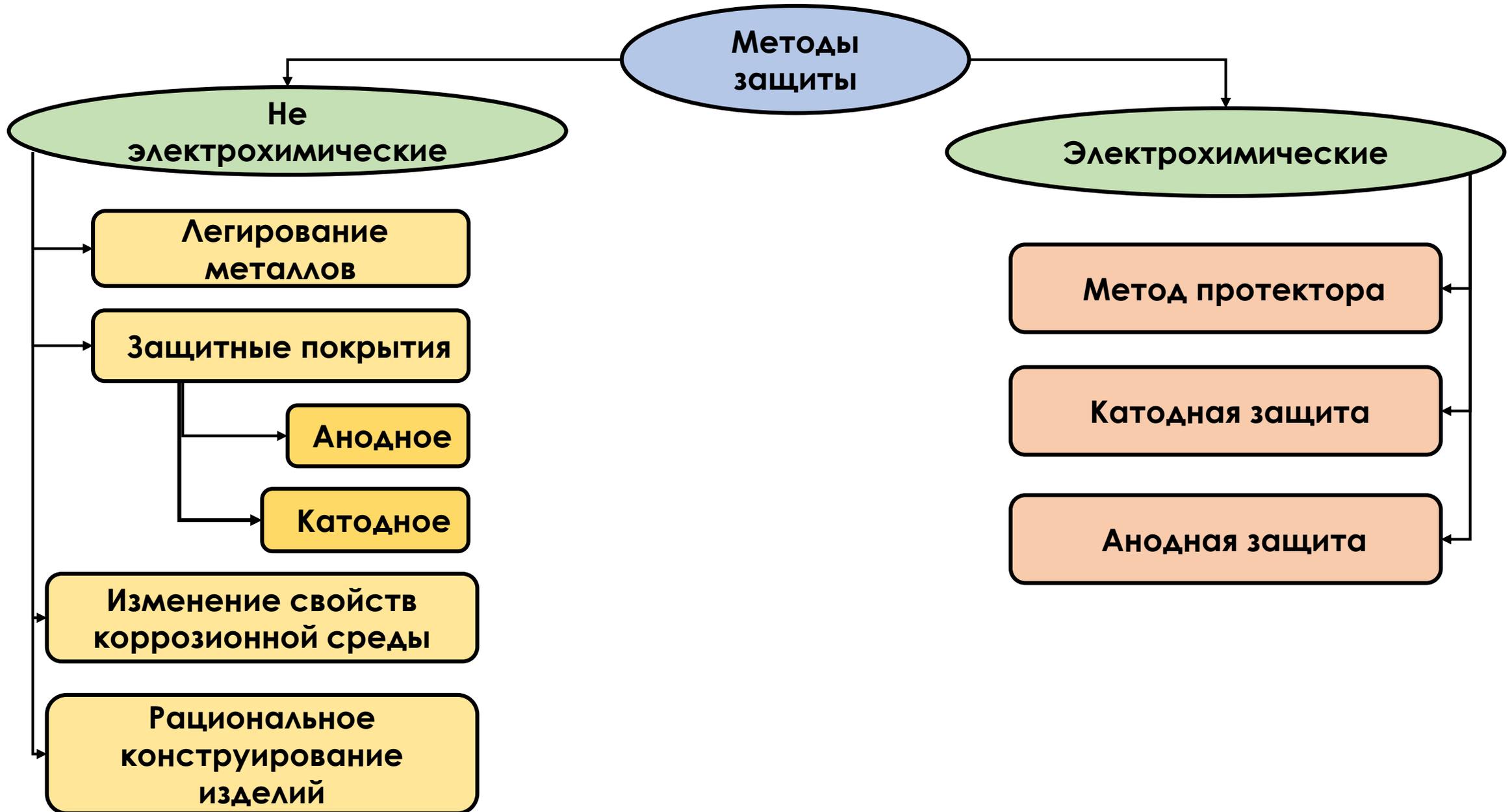




# Методы борьбы с коррозией



# Защита от коррозии



# Электрохимические методы защиты

## Катодная защита

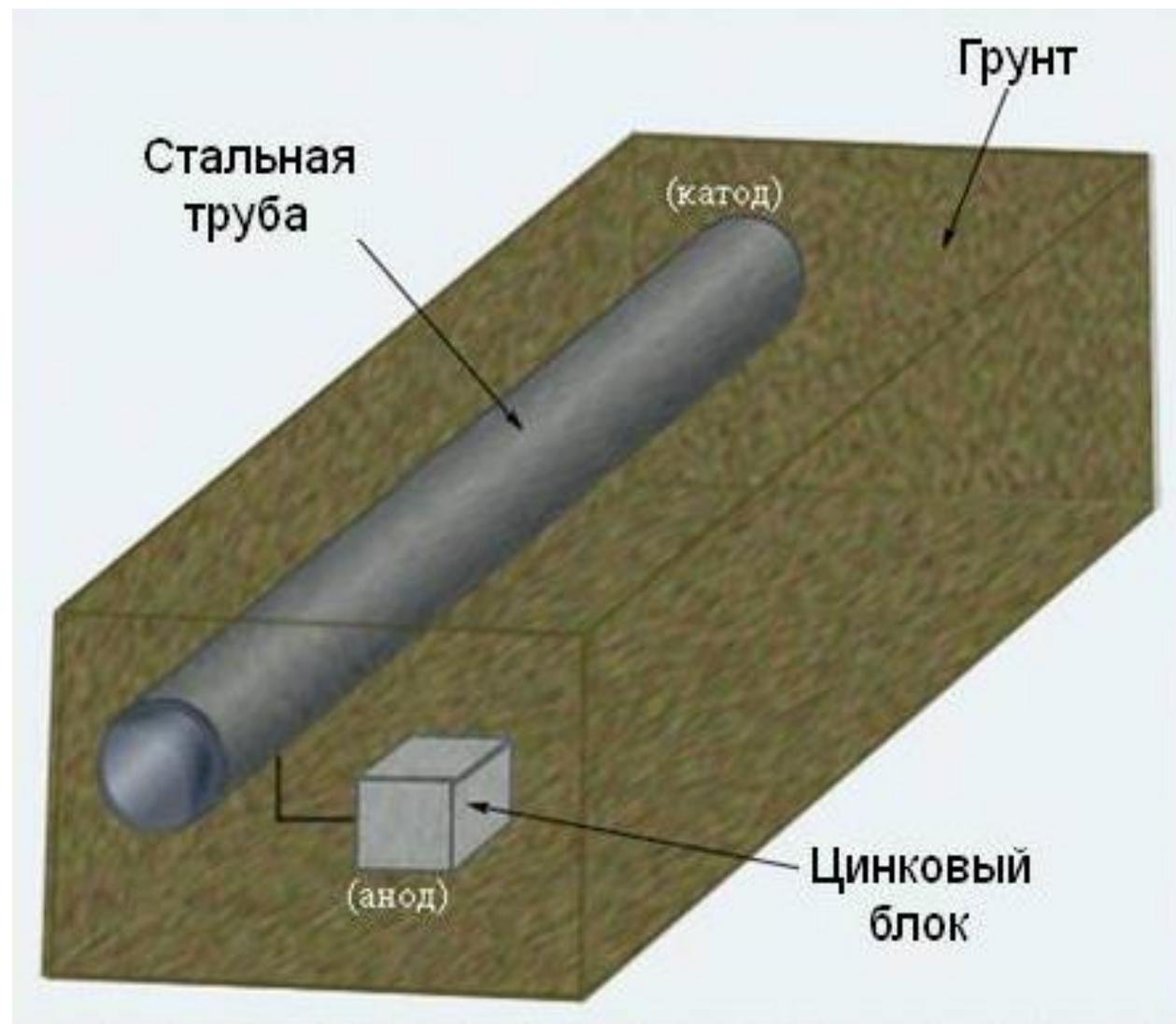
Металлоконструкцию подсоединяют к катоду внешнего источника тока, что исключает возможность её анодного разрушения.



## Протекторная защита

К защищаемой металлической конструкции присоединяют кусок более активного металла (**протектор**), который служит анодом и разрушается в присутствии электролита

## Протекторная защита



# Покрyтия



## Шлифование поверхностей изделия

Поверхности шлифуют, чтобы на них не задерживалась влага.

## Применение легированных сплавов

Они содержат специальные добавки: хром, никель, которые при высокой температуре на поверхности металла образуют устойчивый оксидный слой.

Известны легированные стали –

«нержавежки», из которых изготавливают предметы домашнего

обихода, детали машин, инструменты.



## Специальная обработка электролита или другой среды

Введение веществ ингибиторов, замедляющих коррозию.