

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

О. В. Кислова, І. С. Макєєва

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Навчальний посібник

Рекомендовано Вченою радою
Київського національного університету технологій та дизайну
для навчальної практики студентів II курсу
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньої програми «Технічна електрохімія
та електрохімічна енергетика»

Київ
КНУТД
2017

УДК 544.6(075.8)

К 44

Рекомендовано Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну як навчальний посібник для студентів II курсу спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» освітньої програми «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика» (протокол № 1 від 27 вересня 2017)

Рецензенти:

Андрійко О. О. – д-р хім. наук, проф., зав. кафедри загальної та неорганічної хімії НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»;

Потапенко Г. В. – канд. хім. наук, ст. наук. співроб. Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України.

Кислова О. В.

К 44 Основи електрохімії : навч. посіб. / О. В. Кислова, І. С. Макєєва. – К. : КНУТД, 2017. – 128 с.

ISBN 978-966-7972-95-0

Збірник «Основи електрохімії» є навчальним посібником для студентів II курсу спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньої програми «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика».

Складається з чотирьох розділів, присвячених розгляду гальванічних елементів, корозії металів, електролізу розплавів та розчинів солей, основам гальванотехніки. Посібник містить приклади експериментальних робіт та розв'язання типових задач, задачі для самостійного опрацювання та тестові завдання для контролю рівня засвоєння матеріалу.

УДК 544.6(075.8)

ISBN 978-966-7972-95-0

© О. В. Кислова, І. С. Макєєва, 2017
© КНУТД, 2017

ЗМІСТ

Зміст.....	3
Вступ.....	4
Розділ 1. Гальванічні елементи	5
<i>Експериментальна робота №1. Гальванічні елементи.</i>	16
Розділ 2. Корозія металів	41
<i>Експериментальна робота №2. Корозія металів та способи захисту металів від корозії</i>	59
<i>Приклади</i>	
Розділ 3. Електроліз	78
<i>Експериментальна робота №3. Електроліз розчинів солей</i>	84
Розділ 4. Гальванотехніка	102
<i>Експериментальна робота №4. Гальванотехніка</i>	108
<i>Приклади</i>	
ЛІТЕРАТУРА.....	125
ДОДАТОК.....	126

ВСТУП

Електрохімія – важлива складова науково–технічного прогресу. Електрохімічні процеси є основою багатьох сучасних галузей промисловості та різних виробництв. Завданням навчального посібника є дати студентам II курсу, які навчаються за освітньою програмою «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика» загальні уявлення:

- 1) про хімічні джерела струму, їх класифікацію, принципи дії, переваги та недоліки,
- 2) корозію металів, причини її виникнення, механізм проходження, способи боротьби;
- 3) основи електролізу, особливості електролізу розчинів та розплавів солей, кількісні характеристики електролізу;
- 4) про розділи гальванотехніки – гальванопластику та гальваностегію, їх застосування та особливості протікання.

Посібник розроблено згідно вимог кредитно-модульної системи організації навчального процесу у відповідності з програмою навчальної практики. Він пропонується студентам для систематизації отриманих знань та можливості самостійного опанування матеріалом. Посібник складено з урахуванням того, що головним завданням студента є засвоєння теоретичного матеріалу, а також набуття певного рівня знань та навичок при вирішенні завдань у подальшій практичній діяльності.

Кожний розділ містить короткий виклад найважливіших питань теорії, опис експериментальних дослідів, приклади розв'язування типових завдань, а також запитання, розрахункові задачі та вправи для самостійної роботи студентів та тестові питання для поточного контролю рівня засвоєння матеріалу. Запропоновані запитання, задачі та вправи мають різний рівень складності, а також різні способи їх розв'язання. Частина з них призначена для перевірки знань студентів безпосередньо на аудиторних заняттях, а інші – для самостійної позааудиторної роботи.

З метою полегшення самостійної перевірки правильності розв'язання задач у посібнику частково наведено відповіді.

У додатках містяться дані, необхідні для розв'язування завдань.

Перелік умовних позначень

Стандартний електродний потенціал	E^0, ϕ В
Електрорушійна сила (ЕРС)	ΔE , В
Абсолютна температура	T , К
Число Фарадея	$F \approx 96500$ Кл
Концентрація катіонів металу із зарядом $n+$	$[Me^{n+}]$, моль/л
Сила струму	I , А
Час	τ , с
Еквівалентна маса	$E_{екв}$, г/МОЛЬ
Еквівалентний об'єм	$V_{екв}$, л/МОЛЬ
Вихід за струмом	BC , %

Розділ 1. Гальванічні елементи

План

1. Поняття електрохімічної системи.
2. Електродні потенціали. Рівняння Нернста.
3. Класифікація та загальна характеристика хімічних джерел струму.
4. Типи гальванічних елементів, принцип роботи, їх переваги та недоліки.

Питання для поглибленого самостійного вивчення:

1. Паливні елементи, хімотронні пристрої.
2. Твердопаливні гальванічні елементи.
3. Застосування нанотехнологій для модифікації гальванічних елементів.

Взаємні перетворення хімічної та електричної енергії відбуваються в *електрохімічних системах*, складовими частинами яких є:

- 1) електроліт, який забезпечує проходження електричного струму (*провідник другого роду*) і містить речовини, здатні окиснюватись або відновлюватись на електродах;
- 2) два електроди, які забезпечують контакт з електролітом та обмін електронами між реагуючими частинками;
- 3) зовнішній ланцюг (*провідник першого роду*) – металічний провідник, який сполучає електроди.

Реакції, що відбуваються на електродах, називають *електрохімічними окисно-відновними гетерогенними реакціями*, де відновлена форма (*ВФ*) та окиснена форма (*ОФ*) системи знаходяться в різних фазах. Електролітами можуть бути водні і неводні розчини речовин, розплави або газ.

Електроди бувають *активними* та *інертними*. *Активними* називаються електроди, матеріал яких бере участь в електрохімічних перетвореннях. Внаслідок цього маса таких електродів з часом змінюється.

Інертні електроди в електрохімічних перетвореннях участі не беруть.

Електрохімічна система, яка виробляє електричну енергію за рахунок хімічних перетворень, називається *хімічним джерелом струму*. В такій системі електрод, який віддає електрони у зовнішній ланцюг, називають негативним електродом – *анодом*. Електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюга, називають позитивним електродом – *катодом*.

Електрохімічна система, в якій за рахунок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення, називається *електролітичною ванною* або *електролізером*. В такій системі електрод, який приймає електрони від учасників реакції, називають анодом, а електрод, який віддає електрони реагентам, є катодом.

Частину електроліту, яка знаходиться в прианодному просторі, називають *анодітом*, а в прикатодному – *катодітом*.

У будь-якій електрохімічній системі на аноді відбувається процес *окиснення*, а на катоді – *відновлення*.

Електродні потенціали.

Електрохімічний ряд напруг металів

При зануренні металевої пластинки у розчин електроліту катіони металу на її поверхні гідратуються полярними молекулами води і переходять до рідкої фази. При цьому електрони, які в надлишку залишаються в металі, заряджають його поверхневий шар негативно.

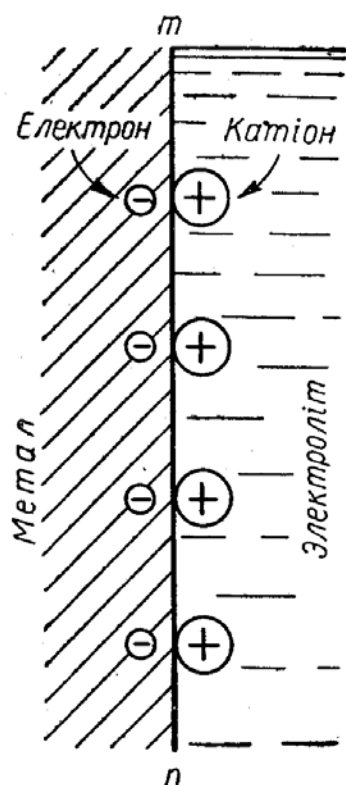
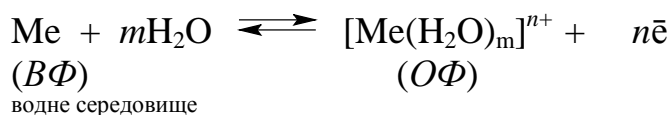


Рис. 1.1. Схема утворення подвійного електричного шару.

Виникає електростатичне притягування між гідратованими катіонами, що перейшли в рідину, і поверхнею металу. В результаті на межі «метал–розчин» встановлюється рухома рівновага:



де n – число електронів, які беруть участь у процесі.

Спрощена схема процесу:



Кількість іонів металу, які відриваються від його поверхні, залежить від природи металу. Чим активніший метал, тим легше переходять його іони до розчину. Внаслідок такого переходу, поверхня металу заряджається негативно, а гідратовані іони $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ утримуються біля поверхні негативно зарядженої пластинки металу, утворюючи *подвійний електричний шар*.

Різниця потенціалів, що виникає між металом та розчином, називається *електродним потенціалом*. При зануренні металу у розчин його солі також виникає подвійний електричний шар. Якщо метал досить активний або концентрація катіонів металу в розчині не досягає рівноважної, металева пластинка заряджається негативно. Якщо метал малоактивний або концентрація катіонів металу в розчині перевищує рівноважну, металева пластинка заряджається позитивно.

Абсолютні значення електродних потенціалів визначити неможливо. Їх вимірюють відносно електродів, потенціали яких умовно вважають за нуль. Вони називаються *електродами порівняння*.

Найчастіше використовують *стандартний водневий електрод*. Він складається з платинової пластинки, вкритої губчастою платиною, що занурена у 1 М розчин H_2SO_4 ; крізь розчин пропускають водень під тиском 101,325 *кПа* і температурі 298 К (25⁰С). Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

Для визначення електродного потенціалу металу створюють пристрій, в якому просторово розділено процеси окиснення та відновлення. Також створено умови для переходу електронів від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу. Такі прилади називаються *гальванічними елементами*. Вони складаються з двох електродів (напівелементів), занурених у розчини електролітів, які з'єднуються через особливі пористі перетинки. Якщо з'єднати водневий електрод у гальванічному елементі з будь-яким металевим електродом, наприклад, металевою пластиною, зануреною в 1 М розчин солі цього металу, то виникає різниця потенціалів електродів, яка називається *електрорушійною силою* (ЕРС) гальванічного елемента. Оскільки $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$, то величина стандартного електродного потенціалу металу дорівнює ЕРС гальванічного елемента. Гальванічний елемент такого типу записують у вигляді схеми:



Різниця потенціалів між металевим електродом, зануреним у розчин сульфату з концентрацією іонів 1 *моль/л*, і стандартним водневим електродом, виміряна при 298 К, називається *стандартним електродним потенціалом металу* ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$).

Якщо в парі з водневим електродом металевий електрод заряджається негативно (негативний полюс гальванічного елемента), то він має знак (–), і навпаки, має знак (+), якщо він заряджається позитивно (позитивний полюс).

Якщо розмістити метали і водень у ряд в порядку зростання величин їх стандартних електродних потенціалів, то утвориться *ряд стандартних електродних потенціалів* або *електрохімічний ряд напруг металів*.

Стандартні електродні потенціали є мірою хімічної активності металу:

1. Чим менша величина потенціалу, тим вища відновна здатність цього металу та нижча окисна здатність його іонів;
2. Метали, які розташовані в ряду напруг зліва від Гідрогену, здатні витіснити водень із розведених кислот, аніони яких не виявляють окисних властивостей;

3. Кожен з металів ряду напруг здатний витіснити всі наступні за ним метали з розчинів їх солей.

Електродний потенціал залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині, температури. Ця залежність виражається *рівнянням Нернста*:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}},$$

де $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$ – електродний потенціал металу;

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартний електродний потенціал (при $\alpha_{\text{Me}^{n+}} = 1$);

R – універсальна газова стала ($8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$);

T – абсолютна температура, К ;

n – кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновному процесі;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

α – активність іонів металу у розчині, *моль/л*.

Якщо концентрація розчину солі металу незначна, то $\alpha_{\text{Me}^{n+}} \approx [\text{Me}^{n+}]$, і рівняння Нернста можна подати у спрощеному вигляді:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Класифікація хімічних джерел струму



Гальванічні елементи

Пристрої, які перетворюють енергію хімічної реакції на електричну, називаються *гальванічними елементами*, або *хімічними джерелами електричного струму*. Вони складаються з двох електродів: *аноду* – негативного електроду, який посиляє електрони у зовнішній ланцюг, і *катоду* – позитивного електроду, який приймає електрони із зовнішнього ланцюга. У випадку гальванічного елемента Даніеля-Якобі анод і катод

виготовлені з різних металів та занурені у розчини солей цих металів – електролітів, які сполучаються через порувату перетинку. На аноді (електрохімічно активніший метал) відбувається окиснення, на катоді (менш активний метал) – відновлення. Перехід електронів від аноду до катоду здійснюється по зовнішньому ланцюгу (металевому провіднику). Електролітами є розчини кислот, лугів, солей, розплави, тверді електроліти.

Наприклад, мідно-цинковий *гальванічний елемент Даніеля-Якобі* складається з мідного та цинкового електродів, занурених у розчини солей цих металів та розділених пористою діафрагмою:

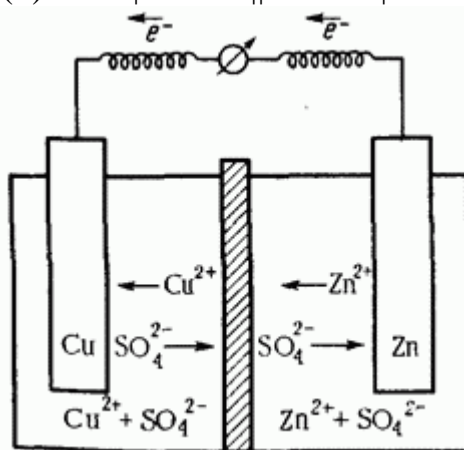
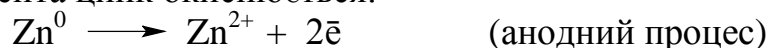
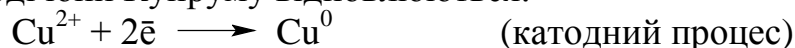


Рис. 1.2. Схема та принцип дії мідно-цинкового гальванічного елемента Даніеля-Якобі

Під час роботи елемента цинк окиснюється:



На мідному електроді іони Купруму відновлюються:



Сумарний окисно-відновний процес, який відбувається в елементі, виражається рівнянням:



Подібну будову та принцип дії має *елемент Вольта*: складається з двох пластин – мідної та цинкової, занурених у слабкий розчин сульфатної кислоти. Мідна пластина є катодом, зарядженим позитивно, а цинкова – негативно зарядженим анодом. Оскільки на поверхні цинкової пластини є позитивно заряджені іони цинку, то в розчині кислоти концентруються негативні іони кислотного залишку. Сили притягування іонів розчину відривають іони цинку. В результаті цинкова пластина набуває негативний потенціал, а розчин – позитивний. Таким чином, при контакті металу і кислотного розчину на межі виникає електродний потенціал. У момент його утворення відбувається перетворення хімічної енергії в електричну. В процесі роботи на мідній пластині починає виділятися водень. Утворення бульбашок водню негативно впливає на роботу гальванічного елемента,

оскільки вони створюють бар'єр між міддю та розчином електроліту. Це явище у фізиці називається «поляризація».

Однією з основних характеристик гальванічних елементів є електрорушійна сила (ЕРС) - різниця потенціалів між електродами гальванічного елемента, коли між електродами і розчином існує рівновага і через елемент не проходить струм. Значення ЕРС не залежить ні від розмірів елемента, ні від його внутрішнього опору, а є лише функцією складу електродів і концентрації електроліту.

ЕРС (ΔE) гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів катоду (E_K) та аноду (E_A):

$$\Delta E = E_K - E_A.$$

Для наведеного вище гальванічного елемента ЕРС можна розрахувати наступним чином:

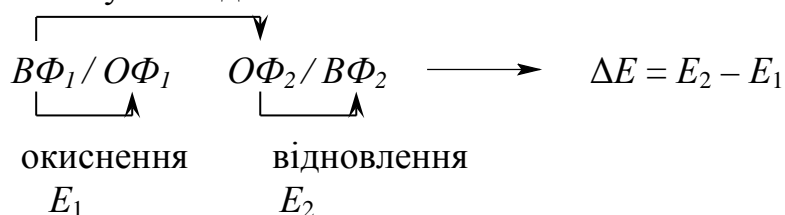
$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34\text{В}; \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76\text{В};$$

$$\text{або } \Delta E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \right),$$

$$\text{якщо } C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}}, \text{ то } \Delta E = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

В гомогенних окисно-відновних системах відновлена форма ($B\Phi$) та окиснена форма ($O\Phi$) знаходяться в одній фазі. Тому, при складанні гальванічних ланцюгів до розчинів, які знаходяться у півелементах, вводяться інертні електроди (платинові). Електродні потенціали таких систем називають окисно-відновними або редокс-потенціалами. Їх стандартні значення також визначають за водневим електродом. Робота гальванічних елементів, які складаються з двох гомогенних систем, можна подати в загальному вигляді схемою:



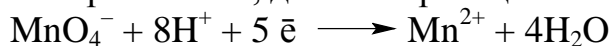
Користуючись таблицями редокс-потенціалів та враховуючи, що окисниками завжди є $O\Phi$ -системи з більшим значенням потенціалу, можна визначити можливість та напрямок тих чи інших окисно - відновних реакцій. При однаковому або дуже близькому значенні електродних потенціалів двох систем реакція між ними не має переважного напрямку і обидві системи знаходяться в стані рухомої рівноваги. Різницю між редокс - потенціалами таких систем можна збільшити підвищенням концентрації $O\Phi$ однієї системи та $B\Phi$ другої, в результаті чого з'являється можливість цілеспрямованого процесу.

Для гомогенних окисно-відновних систем рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ОФ}]^x}{[\text{ВФ}]^y},$$

де n – кількість електронів, які приєднує окисник,
 x і y – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

В окисно-відновних реакціях можуть брати участь молекули води (постійна концентрація) та іони H^+ і OH^- , змінна концентрація яких входить до рівняння Нернста. Так, для напівреакції:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}, \quad \text{або}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059 \lg[\text{H}^+]}{5} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow E = E^0 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{pH}$$

Очевидно, чим менше значення рН розчину, тим більше значення має електродний потенціал.

Отже, ЕРС гальванічного елемента залежить від матеріалу та умов протікання хімічних процесів. Чим більшою є різниця стандартних електродних потенціалів двох напівелементів, тим більшою буде ЕРС побудованого з них гальванічного елемента.

Величина ЕРС та зміна енергії Гіббса для хімічного процесу, що лежить в основі роботи гальванічного елемента, зв'язані співвідношенням:

$$\Delta G_{\text{р.}} = -n \cdot F \cdot \Delta E,$$

де ΔE – електрорушійна сила.

Співвідношення застосовується для визначення ΔG окисно-відновних реакцій за величиною ЕРС (ΔE) гальванічних елементів, в яких вони можуть відбуватися, а також для з'ясування можливості роботи гальванічного елемента при проходженні будь-якої хімічної реакції, якщо для неї відоме значення ΔG .

Якщо окисно-відновні потенціали супряжених реакцій є однаковими, настає стан рівноваги, який характеризується константою рівноваги ($K_{\text{рівн.}}$).

Оскільки $\Delta G_{\text{р.}} = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{рівн.}}$ і $\Delta G_{\text{р.}} = -n \cdot F \cdot \Delta E$, тому

$$n \cdot F \cdot \Delta E = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{рівн.}}, \quad \text{звідси} \quad \lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E}{2,3 \cdot R \cdot T}, \quad \text{тоді}$$

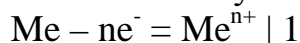
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059} \quad (\text{для } 298 \text{ K } (25^\circ\text{C})).$$

Концентраційний гальванічний елемент складається з однакових електродів, занурених у розчини одного і того ж електроліту (солі цього металу) з різною концентрацією. Схема концентраційного гальванічного елемента: (I) $Me | Me^{n+}, C_1(Me^{n+}) || Me^{n+}, C_2(Me^{n+}) | Me$ (II)
 $C_1(Me^{n+}) < C_2(Me^{n+})$

Аналізуючи рівняння Нернста, можна зробити висновок, що анодом (електродом з меншим потенціалом) є електрод, який знаходиться у розчині солі з меншою концентрацією йонів Me^{n+} .

Оскільки $C_1(Me^{n+}) < C_2(Me^{n+})$, то $E_{(I)} < E_{(II)}$. Отже, електрод (I) є анодом, електрод (II) – катодом.

Анодний процес – окиснення атомів металу електрода (I):

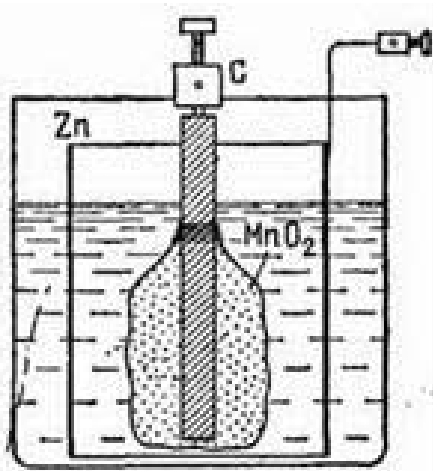


Катодний процес – відновлення йонів Me^{n+} на поверхні електрода (II):



Електрорушійна сила концентраційного гальванічного елемента:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{катада}} - E_{\text{анода}} = E_{(II)} - E_{(I)} = \\ &= \left(\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) \right) - \left(\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) \right) = \\ &= \frac{0,059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) - \frac{0,059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2(Me^{n+})}{c_1(Me^{n+})} \end{aligned}$$



Ще один різновид гальванічних елементів – так звані «сухі» марганець-цинкові елементи Лекланше. Замість рідкого електроліту в такому елементі використовується гелеподібна паста з нашатирую і крохмалю. Щоб волога випаровувалася як можна менше, поверхня такого елемента заливається воском чи смолою з невеликим отвором для виходу газів. Зазвичай елементи Лекланше виготовляються в циліндричних склянках, які одночасно є і негативним електродом, і посудиною.

Рис. 1.3. Схема марганець-цинкового елемента Лекланше.

Гальванічні елементи мають наступні переваги:

- 1) вони можуть бути різних розмірів і форм,
- 2) не мають макроскопічно рухливих, схильних до зносу частин,
- 3) відносно легкі і автономні,
- 4) мало чутливі до вібрації і коливань температури,
- 5) працюють безшумно, добре регулюються,
- 6) ККД досить високий (до 90%).

Отже, основними вимогами до гальванічних елементів є наступні: великий термін служби, висока густина струму і напруга на клеммах.

Багато також, щоб вони володіли високим ККД, використовували дешеві активні речовини, мали малі розміри і вагу, значний термін використання.

Важливою характеристикою гальванічних елементів є *напруга на клеммах* - різниця потенціалів між полюсами в процесі проходження струму, коли полюси з'єднані між собою через опір. Напруга на клеммах менша, ніж ЕРС, причому різниця між ними тим менша, чим меншим є внутрішній опір (опір електродів) елемента порівняно з зовнішнім і чим менша поляризація електродів.

Ємність елемента - кількість електрики, яку елемент здатний віддати при відповідних умовах. У акумуляторів слід відрізнити розрядну ємність від зарядної. Зазвичай ємність виражають через електричну енергію. Ємність елемента даного типу є тим більшою, чим більшу кількість електрохімічно активних речовин, які перетворюють хімічну енергію в електричну, він містить і чим менша густина струму, що генерується.

Істотним недоліком гальванічних елементів є *саморозряд* - витрати електрохімічно активних речовин при відсутності зовнішнього струму. Причиною цього може бути, наприклад, 1) розчинення металу електродів внаслідок утворення так званих локальних елементів; 2) протікання процесу, що генерує струм безпосереднім хімічним шляхом; 3) недостатня ізолююча здатність діелектричних деталей елемента. Саморозряд зменшує термін служби елемента, з часом він стає непридатним, навіть якщо взагалі не використовувався.

Гальванічні елементи широко застосовуються для живлення радіоприймачів, малогабаритної електронної обчислювальної техніки, радіозондів, ракетної техніки тощо. Гальванічні елементи застосовуються в різних запобіжних пристроях.

Гальванічні елементи є одноразовими джерелами та працюють необоротно, оскільки після витрачання запасу реагуючих речовин елемент стає повністю непридатним.

Різновидністю гальванічних елементів є *акумулятори*, або вторинні елементи.

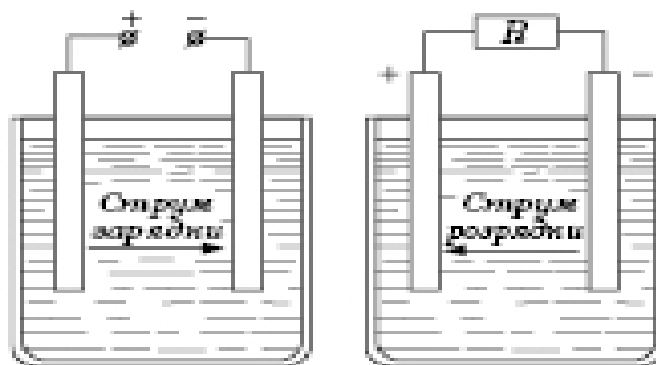


Рис. 1.4. Схема дії акумуляторів

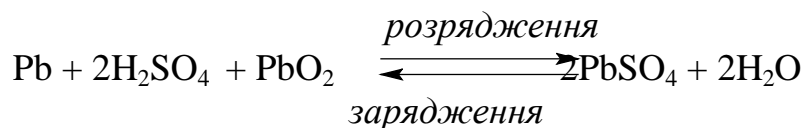
Це гальванічні елементи, в яких речовини, що витрачаються при споживанні струму, попередньо накопичуються на електродах під час електролізу. Таке джерело струму після розрядки може бути переведене в попередній (заряджений) стан пропусканням крізь нього електричного струму від зовнішнього джерела. Тому акумулятори – прилади багаторазової та оборотної дії для виробництва електричної енергії.

За складом електроліту акумулятори поділяються на кислотні, лужні, апротонні, гелеві, з твердими електролітами. Найбільш поширеними для практичного застосування є свинцевий (кислотний) та лужні акумулятори.

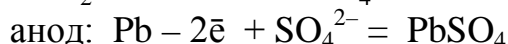
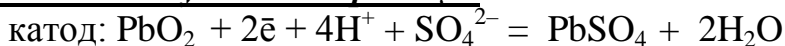
Свинцевий акумулятор складається з двох перфорованих свинцевих пластин, занурених у розчин сульфатної кислоти (з концентрацією 22-28%). Одна з пластин заповнена губчастим свинцем (анод), а друга – PbO₂ (катод). Схема акумулятору:



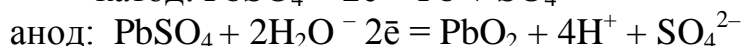
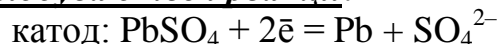
Процес розрядження і зарядження свинцевого акумулятору можна виразити рівнянням:



Під час розрядження відбуваються реакції:



Під час зарядження відбуваються реакції:



Після зарядження ЕРС свинцевого акумулятору дорівнює 2,007 В.

Крім кислотних, широкого застосування набули лужні акумулятори. До них належать кадмієво-нікелеві, залізо-нікелеві, срібно-цинкові та срібно-кадмієві. Електролітом для них є 20-30%-ий розчин лугу (KOH та LiOH).

Схема залізо-нікелевого акумулятору: (-) Fe | KOH | Ni(OH)₂ (+)

Принцип його дії:

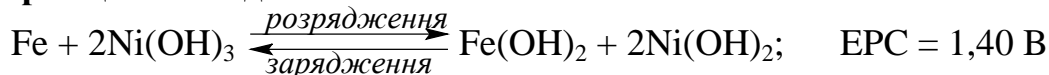


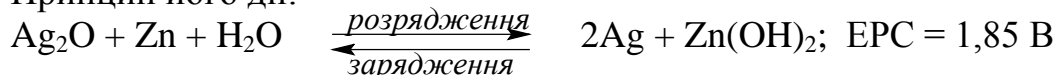
Схема кадмієво-нікелевого акумулятору: (-) Cd | KOH | Ni(OH)₃ (+)

Принцип його дії:



Схема срібно-цинкового акумулятору: (-) Zn | KOH || Ag₂O | Ag (+)

Принцип його дії:



Для широко поширених акумуляторів цикл заряд-розряд можна повторювати близько 1000 разів.

Кислотні акумулятори застосовують в основному в автомобільному транспорті, в авіації, на телефонних станціях. Лужні акумулятори використовують в авіації, у засобах зв'язку, на штучних супутниках Землі.

Наведені приклади акумуляторів мають невисоке значення коефіцієнту корисної дії (ККД), але в так званих *паливних елементах* ККД наближається до 100%. В цих елементах відбувається перетворення енергії горіння палива в електричну енергію. Активним матеріалом негативного електроду паливних елементів є звичайне паливо (природний газ, водень, СО, генераторний газ, водяний газ, метанол та ін.), активним матеріалом катоду може бути кисень повітря або чистий кисень. Таким чином, струмоутворююча реакція в паливних елементах – це окиснення (згорання) палива.

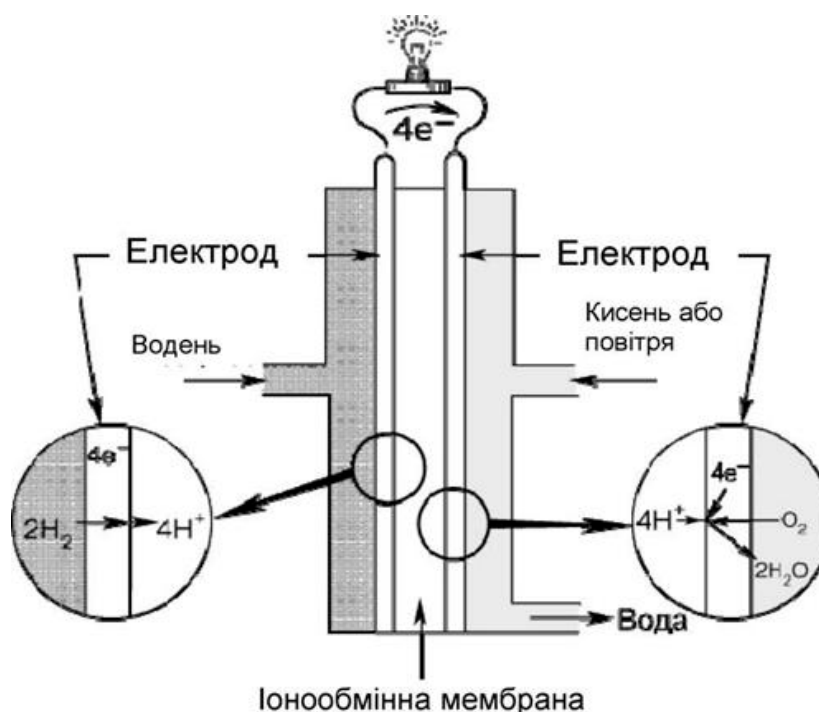


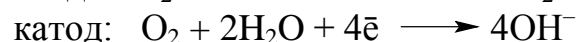
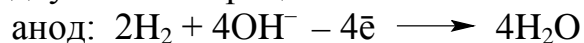
Рисунок 1.5. Киснево-водневий паливний елемент

Матеріалом для електродів можуть бути метали родини платини, їх сплави, вуглець, на поверхню яких нанесені каталізатори. Звичайно застосовують дрібнопоруваті нікелеві електроди з напиленими каталізаторами (Pt і Pd – на тому, через який дифундує H_2 , та Al і Co – на тому, через який дифундує O_2). Як електроліти використовують концентровані розчини кислот та лугів, або розплави солей (для високотемпературних паливних елементів). Наприклад, паливним елементом є лужний воднево-кисневий елемент, де здійснюється електрохімічне окиснення водню. Схематично його можна подати наступною схемою:



де Me - металічний провідник першого роду, який відіграє роль катализатора електродного процесу і відводить струм.

На електродах відбуваються процеси:



Енергія окисно-відновної реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при цьому безпосередньо перетворюється в електричну.

У зовнішньому ланцюгу електрони переміщуються, як і у будь-якому гальванічному елементі від анода до катода, а у розчині, навпаки, гідроксильні йони OH^- рухаються від катода до анода. Внаслідок перебігу хімічної реакції у ланцюгу генерується постійний струм, а хімічна енергія перетворюється безпосередньо в електричну. Оскільки енергія Гіббса утворення води дорівнює -237 кДж/моль, то стандартна ЕРС киснево-водневого паливного елемента становить $1,23$ В.

Отже, паливний елемент - це електрохімічний пристрій, деякою мірою подібний до гальванічного елемента, проте на відміну від останнього речовини для електрохімічної реакції подаються в нього ззовні. Тому електрична енергія в паливних елементах виробляється протягом тривалого часу - на відміну від обмеженої кількості енергії в гальванічному елементі чи акумуляторі. Ще однією відмінністю від одноразових гальванічних елементів (в яких електричний струм зникає разом з припиненням електрохімічної реакції) є велика працездатність паливного елемента, яка теоретично може зберігатися як завгодно довго - до тих пір, поки в нього подаються реагенти і відводяться продукти реакції.

Експериментальна робота №1 ***Гальванічні елементи***

Мета роботи: дослідити активність металів і скласти ряд їх витіснення; ознайомитись з різними типами гальванічних елементів та визначити їх ЕРС, навчитись розраховувати електродні потенціали та молярні концентрації іонів металів в розчинах електролітів.

Обладнання і реактиви. Гальванометр; високоомний вольтметр; склянки на 50мл; електролітичний місток; пластинки з різних металів; наждачний папір; 1М розчини ZnSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 , SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , H_2SO_4 ; штатив з пробірками; зігнута скляна трубка; пластинки металів (Fe, Zn, Cu); гранули металів Zn і Sn; розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Дослід 1. Дослідження активності металів

В шість пробірок внести по 12-15 крапель розчинів таких солей: в першу - ZnSO_4 , в другу - FeSO_4 , в третю - NiSO_4 , в четверту - SnCl_2 , в п'яту - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в шосту - CuSO_4 . В усі розчини (за винятком розчину солі цинка) опустити на 2-3 хвилини вузьку пластинку металічного цинку.

Що відбувається на поверхні цинку в усіх пробірках? Написати в іонній формі рівняння реакції взаємодії цинку з розчинами взятих солей.

Вказати в кожному випадку перехід електронів. Яка відновлювальна активність цинку в порівнянні з залізом, нікелем, оловом, свинцем і міддю?

Витягнути цинкові пластинки з пробірок і опустити в них (за винятком пробірки з розчином солі феруму) залізні пластинки. Які метали витісняються з розчинів своїх солей залізом?

Написати в іонному вигляді рівняння реакцій.

Провести аналогічні досліди з іншими металами.

Спостерігати в яких випадках відбувається витіснення металів з їх солей. Написати іонні рівняння реакцій і вказати в кожному випадку напрямок переходу електронів.

На основі зроблених спостережень скласти таблицю за формою:

солі металів метал, опущений в пробірку	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Zn						
Fe						
Ni						
Sn						
Pb						
Cu						

Заповнити таблицю даними своїх спостережень, поставивши знак (+) під іонами металів в тих випадках, коли ці метали витіснялись з їх солей у вільному стані при дії того чи іншого чистого металу, і знак (-) у випадках, коли витіснення не відбувалось. Розташувати досліджені метали в ряд за зниженням їх відновлювальної активності. Виписати з таблиці їх стандартні електродні потенціали. Чи відповідає експериментально складений ряд витіснення металів їх положенню в ряді напруг? Які з досліджених металів можуть витіснити водень з розбавлених кислот?

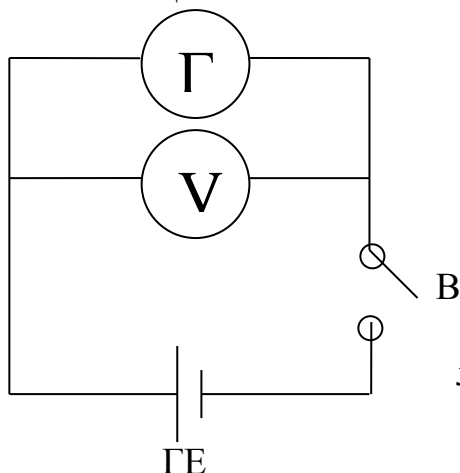
Дослід 2. Виготовлення гальванічного елемента з металічними електродами

З наявного набору металічних пластинок і розчинів солей цих металів можна зібрати гальванічний елемент типу Даніеля-Якобі, який можна зобразити умовною схемою: $Me_1 | Me_1^{n+} || Me_2^{n+} | Me_2$.

Отримайте у викладача вказівку, який метал взяти як анод і який – як катод, а у лаборанта відповідні пластинки металів і 1М розчини їх солей.

В одну склянку (~50мл) налейте (до $\frac{3}{4}$ її об'єму) 1М розчин солі металу, що є анодом. А в іншу – такий самий об'єм 1М розчину солі металу, який є катодом. Обидві склянки

іншу – катод. Змонтуйте гальванічний елемент і вимірювальні прилади в електричний ланцюг.



ГЕ – гальванічний елемент
Г - гальванометр
V - вольтметр
В – вимикач

Рис. 1.6. Схема електричного ланцюга

Замкніть ланцюг, відмітьте за гальванометром напрямок струму, а за вольтметром – значення електрорушійної сили ЕРС гальванічного елементу. Обчисліть теоретичне значення ЕРС, величину абсолютної і відносної похибки.

Дослід 3. Гальванічний елемент з водневим електродом

Складіть гальванічний елемент за наведеною схемою:



Отримайте у лаборанта цинкову і мідну пластинки, 1М розчин ZnSO_4 і 1М розчин H_2SO_4 . В одну склянку налийте (до $\frac{3}{4}$ її об'єму) 1М розчин ZnSO_4 , а в іншу – такий самий об'єм 1М розчину H_2SO_4 . Обидві склянки сполучити електролітичним містком. В одну склянку занурити анод, а в іншу – катод. Зберіть схему електричного ланцюга (досл. 2). Замкніть ланцюг, відмітьте за гальванометром напрямок струму, а за вольтметром – величину ЕРС. Розрахуйте теоретичне значення ЕРС. елемента, маючи на увазі, що катодом є водневий електрод. Визначіть величину абсолютної і відносної похибки.

Дослід 4. Визначення електродних потенціалів металів

Взяти у лаборанта хлор-срібний електрод порівняння, потенціал якого $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0,222\text{В}$ (по відношенню до нормального водневого електрода). В електродну склянку налити до половини її об'єму 1М розчин CuSO_4 і опустити в нього мідний електрод. Приготувати склянку з насиченим розчином KCl , куди опустити хлор-срібний електрод, і сполучити її електролітичним містком із склянкою з розчином CuSO_4 . Підключити електроди до вольтметра і записати його показання.

Аналогічно виміряти електродний потенціал цинкового електрода. Для цього на місце мідного електрода помістити склянку, заповнену 1М розчином ZnSO_4 з опущеною в неї цинковою пластинкою. Записати показання вольтметра.

Обчислити значення електродних потенціалів мідного і цинкового електродів за експериментально одержаними значеннями ЕРС і величиною електродного потенціалу хлор-срібного електрода. При обчисленні значень

потенціалів враховувати, що для першого елемента $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$, а для другого $\Delta E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, таким чином:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \Delta E + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \Delta E$$

Порівняти одержані значення із значеннями стандартних електродних потенціалів міді і цинку.

Дослід 5. Концентраційний гальванічний елемент

Заповнити склянку розчинами ZnSO_4 різної концентрації: першу склянку – 1М розчином ZnSO_4 , а другу – розчином ZnSO_4 невідомої концентрації, але меншої, ніж 1 моль/л. Сполучити склянки електrolітичним містком, опустити в склянки цинкові електроди і підключити їх до вольтметра. Записати показання вольтметра і, використавши залежність ЕРС від співвідношення концентрацій електrolітів ($\Delta E = 0,059/n \cdot \lg C_1/C_2$, де $C_1=1$ моль/л, C_2 – невідома концентрація), розрахувати невідому концентрацію електrolіта. Число „n” (величина заряду катіона) може бути визначене після складання рівнянь катодного і анодного процесів при роботі гальванічного елемента.

Зробити загальний висновок про досягнення мети лабораторної роботи.

Приклади розв'язку типових завдань

Приклад 1. Визначте електродний потенціал цинку в 0,01 М розчині ZnSO_4 .



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (-2) = -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ В.}$$

Приклад 2. Визначте потенціал срібного електроду в насиченому розчині AgCl ($\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).



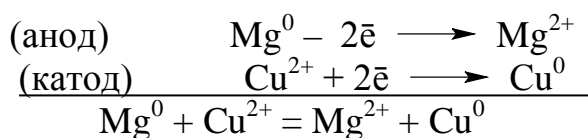
$$\text{ДР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \lg 1,34 \cdot 10^{-5} = 0,80 + 0,059 \cdot (-4,873) = 0,51 \text{ В.}$$

Приклад 3. Складіть схему гальванічного елемента, в якому електродами є магнієва та мідна пластинки, занурені у розчин їх солей з концентраціями $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1$ моль/л. Напишіть відповідні рівняння та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента.



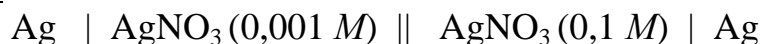


$$EPC = E_{\text{катоду}} - E_{\text{анода}}, \text{ оскільки } [\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ моль/л,}$$

то

$$EPC = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = 0,337 - (-2,363) = 2,7 \text{ В.}$$

Приклад 4. Визначити ЕРС гальванічного елемента



В якому напрямку будуть переміщуватися електрони у зовнішньому ланцюгу при роботі цього елемента?

Розв'язання: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = +0,80 \text{ В}$. Позначивши потенціал лівого електроду як E' , а правого як E'' , знаходимо:

$$E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,001 = 0,80 + 0,059 \cdot (-3) = 0,62 \text{ В};$$

$$E''_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,80 + 0,059 \cdot (-1) = 0,74 \text{ В}.$$

При розрахунку ЕРС менший (за алгебраїчним розміром) електродний потенціал віднімається від більшого.

Отже, ЕРС (ΔE) елемента дорівнює:

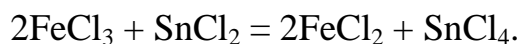
$$\Delta E = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В.}$$

Оскільки $E' < E''$, то лівий електрод буде негативним полюсом елемента і електрони будуть переміщуватися у зовнішньому ланцюгу від лівого електроду до правого.

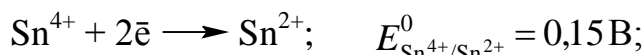
Приклад 5. Чи можливо окиснити Mn^{2+} до MnO_4^- розчином $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$?

Розв'язання: Оскільки $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}$ більше, ніж $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,507 \text{ В}$, то це можливо.

Приклад 6. Визначте можливість перебігу окисно-відновної реакції:



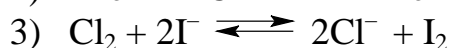
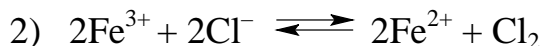
$$\text{Розв'язання: } \text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В};$$



$$\Delta E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В.}$$

Приклад 7. Визначте напрям перебігу наступних реакцій:

1) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ Оскільки $\Delta E > 0$, то реакція відбувається.



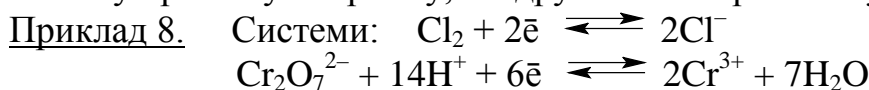
Розв'язання: За таблицями стандартних редокс-потенціалів знаходимо значення E^0 для супряжених окисно-відновних пар цих систем:

$$E_{I_2/2I^-}^0 = 0,54 \text{ В}, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}, \quad E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36 \text{ В}.$$

Виходячи з цього:

- 1) I_2 як $O\Phi$ системи з найменшим значенням E^0 не здатен окиснити іони Fe^{2+} та Cl^- ;
- 2) Іони Fe^{3+} здатні окиснити I^- і не здатні окиснити іони Cl^- ;
- 3) Cl_2 як $O\Phi$ з найбільшим значенням E^0 здатний окиснити як іони I^- , так і іони Fe^{2+} .

Таким чином, в першій та третій системах реакції будуть відбуватися у прямому напрямку, а в другій – в зворотньому.



мають близькі значення стандартних окисно-відновних електродних потенціалів, які відповідно дорівнюють 1,36 В та 1,33 В. За яких умов можливе окиснення хлоридної кислоти (HCl) калій дихроматом ($K_2Cr_2O_7$) за рівнянням:



Розв'язання: Напрямок окисно-відновного процесу обумовлюється різницею окисно-відновних потенціалів двох систем. Якщо при $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cl^-] = 1 \text{ моль/л}$ зменшити концентрацію іонів Cr^{3+} та вільного хлору, наприклад до $0,0001 \text{ моль/л}$, то це призведе до зміни значень електродних окисно-відновних потенціалів:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} =$$

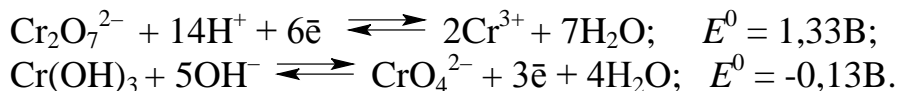
$$= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{11^{14}}{[10^{-4}]^2} = 1,41 \text{ В}.$$

$$2) \quad E_{Cl_2/2Cl^-} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-4}}{1^2} = 1,24 \text{ В}.$$

Таким чином, значення електродного потенціалу окисника стало більшим, ніж у системи відновника, тому в цих умовах $K_2Cr_2O_7$ здатний окиснити хлоридну кислоту до вільного хлору.

Приклад 9. В якому середовищі слід проводити окиснення Хрому (III) до Хрому (VI) і використовувати сполуки Хрому (VI) як окисник?

Розв'язання: Перетворення $Cr(III) \rightleftharpoons Cr(VI)$ в кислому і лужному середовищі можна подати наступними електронно-іонними рівняннями:



Значення окисно-відновних потенціалів для цих систем вказує на те, що окиснення Хрому (III) до Хрому (VI) значно легше відбувається у лужному середовищі, а окисні властивості Хрому (VI) сильніше виражені у кислому середовищі.

Приклад 10. Розрахуйте при $\text{pH} = 6; 3; 1$ електродний потенціал системи:



$$\text{Розв'язання: } E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]};$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8$$

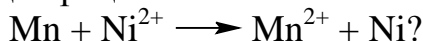
$$E = E^0 + \underbrace{\frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}}_{\text{при } [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1} + \frac{0,059 \cdot 8}{5} \underbrace{\lg [\text{H}^+]}_{\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}}$$

$$\text{Звідси, } E' = 1,52 - 0,095 \cdot \text{pH} = 1,52 - 0,095 \cdot 6 = 0,95 \text{ В;}$$

$$E'' = 1,52 - 0,095 \cdot 3 = 1,23 \text{ В;}$$

$$E''' = 1,52 - 0,095 \cdot 1 = 1,42 \text{ В.}$$

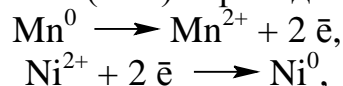
Приклад 11. Чи буде працювати гальванічний елемент за реакцією:



Розв'язання: Оскільки $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, а $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$, то

$$\Delta E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93 \text{ В.}$$

Від відновника (Mn) до окисника (Ni^{2+}) переходять два електрона:



тому можна розрахувати ΔG_p :

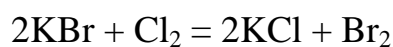
$$\Delta G_p = -n \cdot F \cdot \Delta E = -2 \cdot 96500 \cdot 0,93 = -179490 \text{ Дж} = -179,49 \text{ кДж}$$

Оскільки $\Delta G_{\text{x.p.}} < 0$, то наведена реакція відбувається самовільно і може бути використана для роботи гальванічного елемента.

Якщо окисно-відновні потенціали супряжених реакцій є однаковими, настає стан рівноваги, який може характеризуватися константою рівноваги ($K_{\text{рівн.}}$).

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059} \quad (\text{для } 298 \text{ К})$$

Приклад 12. Визначте константу рівноваги реакції за стандартних умов:

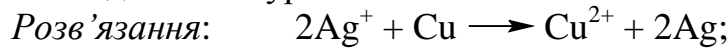


$$\text{Розв'язання: } \text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-; \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В;}$$

$$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-; \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,09 \text{ В;}$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{2 \cdot 0,27}{0,059} = 9,15, \quad \text{звідси} \quad K_{\text{рівн.}} = 1,41 \cdot 10^9.$$

Приклад 13. Чи можна повністю витіснити срібло з водного розчину його солі мідними ошурками?

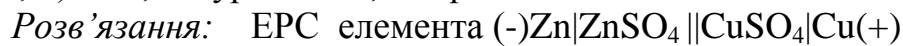


$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В};$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{2 \cdot (0,80 - 0,34)}{0,059} = 15,59 \quad \text{Отже, } K_{\text{рівн.}} = 3,9 \cdot 10^{15}.$$

Оскільки $K_{\text{рівн.}}$ має велике значення, процес взаємодії міді з розчином солі Аргентуму відбувається майже до кінця. Тобто, мідними ошурками можна повністю витіснити срібло з водного розчину його солі.

Приклад 14. Скласти схему, визначити ЕРС гальванічного елемента, побудованого із напівелементів: а) цинку, зануреного в 0,001М розчин ZnSO_4 ; б) міді, зануреної в 2,0 М розчин CuSO_4 .



$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

Електродні потенціали для міді і цинку знайдемо, підставивши значення E^0 з таблиці стандартних електродних потенціалів і значення концентрацій з умови у формулу Нернста:

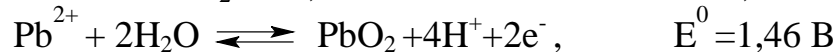
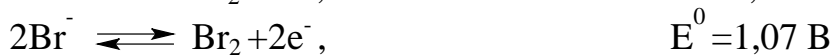
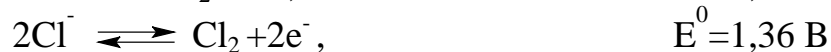
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}] = E^0 + 0,059/n \cdot \lg[\text{Me}^{n+}]$$

а) для цинкового електрода: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 10^{-3} = -0,85 \text{ В}.$

б) для мідного електрода: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + 0,059/2 \cdot \lg 2 = 0,35 \text{ В}.$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,35 - (-0,85) = 1,2 \text{ В}.$$

Приклад 15. Визначити, які з негативно заряджених іонів галогенів F^- , Cl^- , Br^- можуть бути окиснені до вільних атомів діоксидом свинцю (PbO_2) в кислому середовищі, якщо відомі стандартні окисно-відновні потенціали відповідних напівелементів:



Розв'язання: В ряду окисно-відновних потенціалів треба визначити закономірності:

1. Якщо з двох окисно-відновних потенціалів один менший, то відповідний напівелемент по відношенню до іншого є відновником (окиснена форма більш стійка). Відновна активність тим більша, чим негативніший потенціал.
2. Напівелемент з більшим значенням окисно-відновного потенціалу по відношенню до іншого напівелемента є окисником (більш стійка відновлена форма). Чим позитивніше значення потенціалу, тим вища окисна активність напівелемента.

3. Зі збільшенням ЕРС редокс-ланцюга окисно-відновні реакції протікають інтенсивніше.

Порівнюючи значення потенціалів, наведені в умові, можна зробити висновок, що PbO_2 є окисником в кислому середовищі тільки по відношенню до іонів Cl^- і Br^- , бо значення його потенціалу більше, ніж потенціалів бром та хлору. Окиснити іони F^- при взаємодії з PbO_2 неможливо.

Приклад 16. Магнієвий електрод опущений в розчин солі магнію. При цьому електродний потенціал виявився рівним $-2,41$ В. Обчисліть концентрацію іонів магнію в моль/л.

Розв'язання:

Подібні задачі розв'язуються на основі рівняння Нернста:

$$-2,41 = -2,37 + 0,059/2 \lg [Mg^{2+}]; \quad 0,04 = 0,0295 \lg [Mg^{2+}];$$

$$\lg [Mg^{2+}] = -1,3793; \quad [Mg^{2+}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Приклад 17. Що таке концентраційний гальванічний елемент? Розрахуйте ЕРС концентраційного гальванічного елемента із срібними електродами і концентраціями електроліту $AgNO_3$ 1 моль/л і 0,1 моль/л.

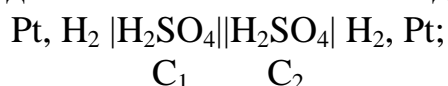
Розв'язання: Концентраційним називається гальванічний елемент, що складається з однакових електродів /з одного металу/, занурених в розчини власної солі з різними концентраціями:

$$E = RT/nF \ln C_1 / C_2, \quad \text{де } C_1 > C_2, \quad \text{або } E = 0,059/1 \cdot \lg C_1 / C_2.$$

Підставляємо з умови відомі величини: $E = 0,059/1 \cdot \lg 10 = 0,059$ (В).

Приклад 18. Обчислити рН розчину H_2SO_4 з невідомою концентрацією, який є електролітом водневого електрода, якщо ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода, дорівнює $0,118$ В.

Розв'язання: Гальванічний елемент, що містить однакові електроди та виробляє ЕРС за рахунок різної концентрації електролітів, називається концентраційним. Схема даного елемента має вигляд:



C_1 і C_2 – молярні концентрації катіонів H^+ $C_1 < C_2$; $C_2 = 1$ моль/л.

ЕРС концентраційного гальванічного елемента виражається:

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_2}{C_1} = 0,059 \lg \frac{1}{C_1} = -0,059 \lg C_1 = 0,059 \text{ рН};$$

Підставляємо числові значення: $0,118 = 0,059 \text{ рН}$, $\text{рН} = 2$

Завдання і вправи для самостійної роботи

1. Які окисно-відновні системи називають гетерогенними і гомогенними? Що є причиною виникнення стрибка потенціалу в гетерогенних системах?
2. Які джерела струму називають хімічними?

3. Як відбувається взаємодія двох окисно-відновних систем при роботі гальванічного елемента, і що називають його електрорушійною силою?
4. Що називають стандартним водневим електродом? З якою метою його використовують?
5. Як експериментально визначають електродні потенціали окисно-відновних систем? Для чого використовують значення електродних потенціалів?
6. Чим визначається напрям руху електронів у зовнішньому та іонів у внутрішньому ланцюгу гальванічного елемента? Який електрод є окисником, відновником, анодом і катодом?
7. Які електродні потенціали називають стандартними?
8. Яку інформацію містить електрохімічний ряд стандартних електродних потенціалів щодо порівняльної активності $B\Phi$ і $O\Phi$ металів? Чому він надає можливість дати оцінку ЕРС гальванічних елементів, складених з будь-яких пар металів?
9. Чому водневий електрод у парі з мідним напівелементом є анодом, а у парі з цинковим – катодом?
10. Збільшиться, зменшиться чи залишиться без змін маса цинкової пластинки при взаємодії її з розчинами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Відповідь обґрунтуйте.
11. Визначте потенціали металів, які контактують із розчинами їх солей:
 - а) $\text{Fe} | \text{FeSO}_4$; $[\text{FeSO}_4] = 0,01 \text{ моль/л}$;
 - б) $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \text{ моль/л}$;
 - в) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,001 \text{ моль/л}$.
 (Відповідь: а) $-0,50 \text{ В}$; б) $-0,17 \text{ В}$; в) $-0,85 \text{ В}$)
12. За якої концентрації іонів Cu^{2+} (моль/л) значення потенціалу мідного електроду буде дорівнювати значенню стандартного потенціалу водневого електрода? (Відповідь: $1,89 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$)
13. За якої концентрації іонів Zn^{2+} (моль/л) потенціал цинкового електрода буде на $0,015 \text{ В}$ меншим за значення його стандартного електродного потенціалу? (Відповідь: $0,30 \text{ моль/л}$)
14. Марганцевий електрод у розчині його солі має потенціал $-1,23 \text{ В}$. Визначте концентрацію іонів Mn^{2+} у розчині солі в моль/л. (Відповідь: $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$)
15. Складіть схему гальванічного елемента, який складається з пластин цинку та заліза, занурених у розчини їх солей. Напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів. Яку концентрацію іонів Феруму (моль/л) слід взяти, щоб ЕРС елемента стала дорівнювати нулю, якщо $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л}$. (Відповідь: $7,3 \cdot 10^{-15}$)
16. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складається з срібних електродів, що занурені в $0,01 \text{ н}$ та $0,1 \text{ н}$ розчин AgNO_3 . (Відповідь: $0,059 \text{ В}$)

17. Складіть схему гальванічного елемента, напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів і розрахуйте ЕРС Cu–Cd гальванічного елемента, якщо $[Cd^{2+}] = 0,8 \text{ моль/л}$, а $[Cu^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$.
(Відповідь: 0,68 В)
18. За якої умови буде працювати гальванічний елемент, електроди якого виготовлені з одного і того ж металу? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складається з нікелевих електродів, що занурені в 0,001 М та 0,01 М розчини $NiSO_4$.
(Відповідь: 0,0295 В)
19. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складається з пластин магнію та кадмію, що занурені в 1 М розчини їх солей. Чи зміниться ЕРС цього елемента, якщо концентрацію кожного з іонів зменшити до 0,01 моль/л?
(Відповідь: 1,967 В)
20. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складається з пластин магнію та свинцю, що занурені в 0,01 М розчини їх солей. Чи зміниться ЕРС цього елемента, якщо концентрацію кожного з іонів збільшити в однакове число раз?
(Відповідь: 2,244 В)
21. Потенціал срібного електроду в розчині $AgNO_3$ склав 95 % від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює концентрація іонів Аргентуму (в моль/л)?
(Відповідь: 0,20 моль/л)
22. Складіть схему гальванічного елемента, в основі якого є реакція, яка відбувається за рівнянням $Ni + Pb(NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 + Pb$. Напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів. Розрахуйте ЕРС цього елемента, якщо $[Ni^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[Pb^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л}$.
(Відповідь: 0,064 В)
23. Визначте уявний ступінь дисоціації $ZnCl_2$ в 0,05 М розчині, якщо електродний потенціал цинку в цьому розчині дорівнює -0,80 В.
(Відповідь: 0,92)
24. Значення електродного потенціалу срібла в насиченому розчині дорівнює +0,51 В. Визначте DP_{AgCl} .
(Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-10}$)
25. Визначте розчинність Ag_2CrO_4 (в моль/л), якщо значення електродного потенціалу срібла в насиченому розчині цієї солі дорівнює +0,59 В.
(Відповідь: $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)
26. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядженні та розрядженні свинцевого акумулятора?
27. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядженні та розрядженні кадмій-нікелевого акумулятора?

28. Які з вказаних нижче реакцій можливі? Написати рівняння реакцій в молекулярному та іонному вигляді і вказати стрілками перехід електронів:

1. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} =$
2. $\text{AlCl}_3 + \text{Mg} =$
3. $\text{AgNO}_3 + \text{Cu} =$
4. $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} =$
5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag} =$
6. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{розб.}) + \text{Ni} =$
7. $\text{HCl} + \text{Cu} =$

29. Скласти схеми гальванічних елементів для визначення нормальних електродних потенціалів електродів $\text{Al}^{3+}|\text{Al}$ і $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ в парі з нормальним водневим електродом. Вказати перехід електронів у зовнішньому ланцюгу.

30. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких нікель є анодом, а в іншому – катодом. Написати рівняння процесів, що протікають на нікелевих електродах під час роботи елементів в першому і другому випадках.

31. Скласти схему гальванічного елемента з магнієвим і залізним електродами, опущеними в розчини їх солей. Вказати напрямок руху електронів у зовнішньому ланцюгу і іонів в розчині. Записати рівняння катодного і анодного процесів при роботі елемента і розрахувати е.р.с. елемента коли концентрації розчинів солей = 1 моль/л.

32. Розрахувати невідому концентрацію розчину AgNO_3 в концентраційному гальванічному елементі, якщо концентрація AgNO_3 в другому напівелементі дорівнює 1 моль/л, $\Delta E = 0,059\text{В}$.

33. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядженні та розрядженні залізо-нікелевого акумулятора?

34. Як слід змінити концентрації розчинів солей на електроді-окиснику та на електроді-відновнику, щоб збільшити ЕРС елемента?

35. Які електроди використовують у гальванічних елементах, складених з гомогенних окисно-відновних систем? Як називаються електродні потенціали таких систем і як експериментально визначають їх стандартні значення?

36. Наведіть приклад двох гомогенних окисно-відновних систем (спряжених пар), одна з яких дає у гальванічному елементі електрод-окисник, а друга електрод-відновник.

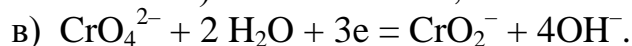
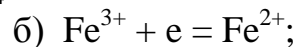
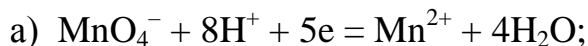
37. Яке співвідношення значень електродних потенціалів двох спряжених пар забезпечує можливість самовільного проходження окисно-відновної реакції?

38. На прикладі системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, покажіть залежність окисно-відновного потенціалу від значення рН (рН = 1; 2; 3). Концентрація іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та Cr^{3+} дорівнює 1 моль/л.

(Відповідь: 1,19 В; 1,05 В; 0,92 В)

39. Визначте можливість проведення окиснення $\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{MnO}_4^-$ під дією Cl_2 , NO_3^- , IO_3^- ?

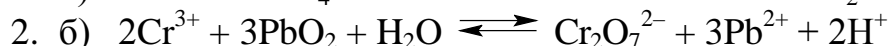
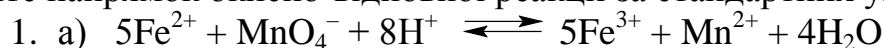
40. Як впливає зменшення рН розчину на значення окисно-відновного потенціалу наведених систем:



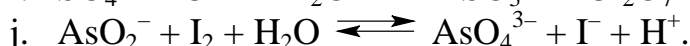
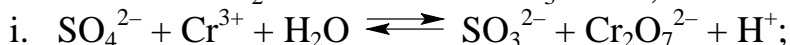
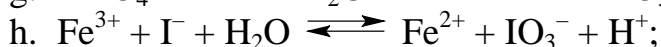
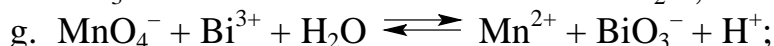
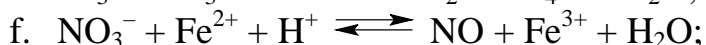
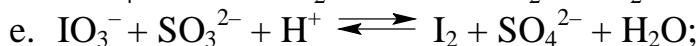
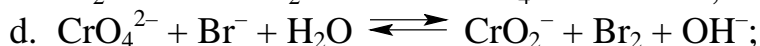
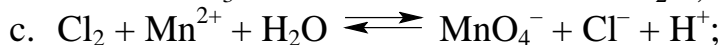
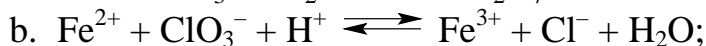
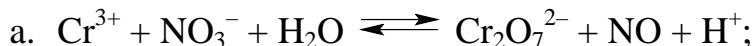
(Відповідь: а) та в) – потенціал збільшується; б) не впливає)

41. Чи здатний KMnO_4 в кислому середовищі окиснити Хром (III) до Хром (VI)? (Відповідь: Так)

42. Визначте напрямок окисно-відновної реакції за стандартних умов:



43. На основі електронно-іонних рівнянь визначте коефіцієнти в наведених системах:



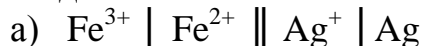
44. Виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів, визначте напрямок реакцій (прямий або зворотний) в наведених системах за стандартних умов.

45. В якому напрямку відбувається зміщення рівноваги в наведених реакціях при збільшенні рН розчинів:



(Відповідь: а) вправо; б) та в) – вліво)

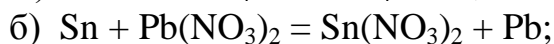
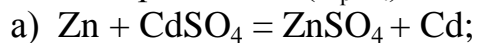
46. Гальванічні елементи складені за схемами:

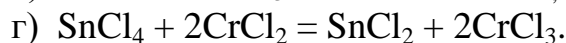
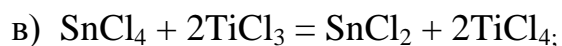


Розрахуйте ЕРС цих елементів за стандартних умов та визначте ΔG реакцій, які в них відбуваються (напишіть рівняння в іонно-молекулярній і молекулярній формах).

(Відповідь: а) 0,03 В; -2895 кДж; б) 0,91 В; -526,89 кДж)

47. Визначте константи рівноваги ($K_{\text{ривн.}}$) в наведених системах:





(Відповідь: а) $1,58 \cdot 10^{12}$; б) 2,18; в) 50; г) $1 \cdot 10^{19}$

48. Залізна і нікелева пластинки занурені в 1 М розчини хлоридної кислоти, розчиняються з виділенням водню. Який процес починається, якщо пластинки з'єднати провідником? Запишіть схему гальванічної пари.
49. Маємо гальванічний елемент, в якому відбувається реакція $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$. Як зміниться ЕРС елемента при зміні таких умов: а) збільшення концентрації іонів міді; б) збільшення концентрації іонів цинку; в) підвищення температури.
50. Визначте електродні потенціали міді в 0,001; 0,01; 0,1 М розчинах сульфату міді. $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$.
51. Запишіть схему і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з цинку в 0,001 М розчині хлориду цинку і міді в 0,01 М розчині сульфату міді. ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$).
52. Електродний потенціал марганцевого електрода, вміщеного в розчин солі Mn^{2+} , дорівнює $-1,1 \text{ В}$. Яка концентрація іонів марганцю в розчині?
 $E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,05 \text{ В}$.
53. Розрахуйте ЕРС мідно-свинцевого гальванічного елемента, в якому $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$. $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$; $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$.
54. Визначте ЕРС свинцево - нікелевого гальванічного елемента (метали знаходяться в 1 М розчинах їх солей. Який метал ви порадите взяти замість нікелю, щоб одержати більше значення ЕРС?
55. Електродний потенціал марганцю в розчині його солі дорівнює $-1,28 \text{ В}$. Обчисліть концентрацію іонів марганцю в цьому розчині, якщо стандартний електродний потенціал марганцю $-1,19 \text{ В}$.
56. ЕРС концентраційного елемента з концентраціями розчинів деякої солі 0,01 і 0,00001 моль/л дорівнює 0,177 В. Обчисліть заряд катіону.
57. Який метал буде негативним і який позитивним полюсом гальванічного елемента, що складається із цинкового і срібного електродів, вміщених в розчин їх солей? Складіть схему гальванічного елемента, запишіть катодний і анодний процеси при його роботі. Вкажіть напрямок руху електронів у зовнішньому ланцюгу.
58. Визначте ЕРС гальванічного елемента, складеного з цинкового електрода, зануреного в 0,1 М розчин ZnSO_4 , і нікелевого електрода в 0,001 М розчині NiSO_4 . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$; $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$
59. У два стакани з блакитним розчином мідного купоросу помістили: в перший – цинкову пластину, а в другий – срібну. В якому стакані забарвлення розчину поступово зникає? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

60. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б катодом, а в іншому анодом. Напишіть для кожного з цих елементів електронні рівняння реакцій, що йдуть на аноді і катоді.
61. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається із срібних електродів, занурених в 0,01 М та в 0,1 М розчини AgNO_3 .
62. З металів Cu, Fe, Sn, Au:
- запропонуйте гальванічний елемент з максимальною ЕРС;
 - обчисліть значення ЕРС за стандартних умов;
 - наведіть схему реакції окиснення на аноді;
 - наведіть схему реакції відновлення на катоді.
63. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин кадмію та магнію, які занурені у розчини своїх солей з концентрацією 1 моль/л. Як зміниться значення ЕРС, якщо концентрації розчинів знизити до 0,01 моль/л?
64. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин алюмінію та свинцю, які занурені у розчини своїх солей з концентрацією 1 моль/л. Як зміниться значення ЕРС, якщо концентрації розчинів знизити до 0,1 моль/л?
65. Задано схеми гальванічних елементів і зазначено концентрації іонів металів для визначення ЕРС елемента. Опишіть роботу цих гальванічних елементів і обчисліть ЕРС.
- А) $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л; $[\text{Zn}^{2+}] = 1$ моль/л.
Відповідь: 1,64 В.
- Б) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л.
Відповідь: 1,07 В.
- В) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/л; $[\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/л.
Відповідь: 1,44 В.
- Г) $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 1$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л.
Відповідь: 2,65 В.
66. Як називається гальванічний елемент типу $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{C}_1) || \text{AgNO}_3(\text{C}_2) | \text{Ag}$? Опишіть роботу цього елемента і розрахуйте його ЕРС, якщо концентрація одного з розчинів AgNO_3 дорівнює 0,1 моль/л, а іншого - 0,001 моль/л.
Відповідь: 0,12 В
67. У склянку з розчином хлоридної кислоти кинули шматочок цинку. Що відбувається? Потім до цього шматочка доторкнулися срібним дротом. Опишіть роботу гальванічного елемента. На якому металі в цьому випадку відбувається виділення водню?

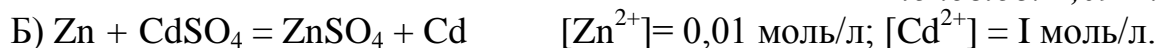
68. Опишіть роботу мідно-цинкового гальванічного елемента і розрахуйте, якою повинна бути концентрація іонів цинку при концентрації іонів міді 0,01 моль/л, щоб ЕРС елемента склала 1,07 В?

Відповідь: 0,1 моль/л.

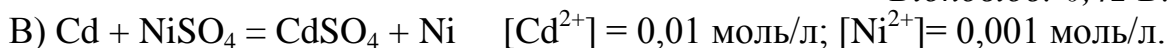
69. Наведені рівняння реакцій, що протікають в гальванічних елементах. Складіть схему відповідного даному процесу гальванічного елемента, опишіть його роботу. ЕРС елемента визначте при концентраціях іонів металів, зазначених в умові.



Відповідь: 1,09 В.



Відповідь: 0,42 В.



Відповідь: 0,12 В.



Відповідь: 1,04 В.

70. Чому гальванічні елементи типу $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ називаються концентраційними? Опишіть роботу цього елемента та визначте його ЕРС при концентраціях розчинів 1 моль/л та 0,01 моль/л.

Відповідь: 0,06 В.

71. Опишіть роботу гальванічного елемента $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$. Чи зміниться ЕРС цього елемента при зменшенні концентрації розчинів солей у 10 разів порівнянно зі стандартною?

72. Відомо, що мідь не витісняє водень з розчину HCl . Однак, якщо доторкнутися до мідної пластинки цинкової, то на мідній пластині виділяється водень. Чому? Опишіть роботу гальванічного елемента, що виникає у даному випадку.

73. Викладіть коротко суть явища поляризації, що виникає при роботі гальванічного елемента. Покажіть це на прикладі гальванічного елемента:



Тестові питання для поточного контролю

1. Продовжіть висловлювання: електрохімічні процеси – це ...

- а) процеси, що проходять за участю електричного струму;
- б) явища, що відбуваються на межі поділу фаз за участю заряджених частинок;
- в) процеси, зумовлені фізико-хімічними властивостями йонних систем;
- г) перетворення хімічної енергії в електричну

2. Як називається сукупність речовин, що беруть участь в електрохімічному процесі?

- а) електрохімічна система; б) електрод;
- в) анод; г) подвійний електричний шар.

3. Яким терміном позначають тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежного знаку, між якими виникає різниця потенціалів?

- а) електрод; б) подвійний електричний шар;
в) анод; г) катод.

4. Який процес відбувається на катоді?

- а) поступове розчинення металу; б) віддача електронів;
в) окиснення; г) відновлення.

5. Вкажіть, який механізм виникнення подвійного електричного шару реалізується при зануренні нікелевої пластини у розчин солі NiSO_4 ?

- а) адсорбційний; б) дифузійний;
в) йоногенний; г) ліоногенний.

6. Що називається електродним потенціалом?

- а) певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті;
б) потенціал, вимірний відносно стандартного водневого електрода;
в) різниця потенціалів між двома окисненими формами металу;
г) значення ЕРС у відповідному гальванічному елементі.

7. Який чинник не впливає на значення стандартного електродного потенціалу?

- а) температура; б) концентрація електроліту;
в) природа металу; г) наявність домішок.

8. Як значення стандартних електродних потенціалів E_0 характеризують силу окисників?

- а) окисна активність окисників не залежить від значення E_0 ;
б) чим вище значення E_0 , тим активнішим окисником є відновлена форма електрохімічної системи;
в) чим нижче значення E_0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи;
г) чим вище значення E_0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи.

9. Як значення стандартних електродних потенціалів E_0 характеризують силу відновників?

- а) відновна активність відновників не залежить від значення E_0 ;
б) чим вище значення E_0 , тим активнішим відновником є відновлена форма електрохімічної системи;
в) чим нижче значення E_0 , тим активнішим відновником є відновлена форма електрохімічної системи;
г) чим вище значення E_0 , тим активнішим відновником є окиснена форма електрохімічної системи.

10. Згідно із рівнянням Нернста потенціал водневого електрода залежить від реакції середовища: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН}$. Зважаючи на це,

зазначте, яким буде водневий електродний потенціал у сильноокислому середовищі при концентрації йонів Гідрогену $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$.

а) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$; б) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,413 \text{ В}$;

в) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,826 \text{ В}$; г) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,059 \text{ В}$

11. Чому дорівнює електродний потенціал водневого електрода при температурі 298К і концентрації йонів водню $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л, якщо $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$?

а) 2В; б) $-0,059\text{В}$; в) $-0,118\text{В}$; г) -2В .

12. Обчисліть електродний потенціал цинку при 298К і концентрації йонів цинку в розчині $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л.

а) $-0,76 \text{ В}$; б) $-0,70 \text{ В}$; в) $-0,819 \text{ В}$; г) $-0,059 \text{ В}$.

13. Чому дорівнює потенціал олов'яного електрода, зануреного в розчин $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ концентрації 0,01 моль/л?

а) $-0,199$; б) $-0,091$; в) $+0,199$; г) $+0,091$.

14. Обчисліть електродний потенціал міді при 298К в 0,001М розчині CuSO_4 .

а) $-0,2515 \text{ В}$; б) $0,2515 \text{ В}$; в) $0,4285 \text{ В}$; г) $-0,4285 \text{ В}$.

15. Електродний потенціал марганцевого електрода, поміщеного в розчин солі Mn^{2+} , становить $-1,2685\text{В}$. Визначте концентрацію Mn^{2+} у розчині.

а) 1М; б) 0,1М; в) 0,01М; г) 0,001М.

16. Цинкові електроди занурені у розчини солі ZnCl_2 таких концентрацій (моль/л): 1; 0,1; 0,01 і 0,001. У розчині якої концентрації електродний потенціал цинку буде найбільшим за абсолютною величиною?

а) 1 моль/л; б) 0,1 моль/л;
в) 0,01 моль/л; г) 0,001 моль/л.

17. Згідно із рівнянням Нернста потенціал водневого електрода залежить від реакції середовища: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН}$. Зазначте, яким буде водневий електродний потенціал у нейтральному середовищі при $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л.

а) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$; б) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,413 \text{ В}$;

в) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,826 \text{ В}$; г) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,059 \text{ В}$

18. Електрохімічний ряд напруг металів – це послідовне розміщення металів у порядку:

- а) збільшення їх атомних мас;
- в) зменшення окисної активності катіонів;
- б) зменшення порядкового номера елемента;
- г) зменшення відновної активності металів.

19. За якої умови гальванічний елемент припинить роботу?

- а) при повному розчиненні анода;
- б) при повному відновленні катіонів із розчину електроліту в катодному просторі;

в) при вирівнюванні концентрацій електролітів у катодному і анодному просторах;

г) при вирівнюванні електродних потенціалів анода і катода.

20. Якою повинна бути концентрація електроліту AgNO_3 в катодному просторі гальванічного елемента, складеного із мідної пластини, зануреної в розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ концентрації 1 моль/л, і срібної пластини, зануреної у розчин AgNO_3 , щоб гальванічний елемент припинив роботу?

а) $10^{-7,0}$ моль/л;

б) $10^{-7,2}$ моль/л;

в) $10^{-8,0}$ моль/л;

г) $10^{-7,8}$ моль/л.

21. Запропонуйте напівелементи для двох гальванічних елементів, в одному з яких кобальт був би анодом, а в іншому – катодом (дві відповіді).

а) анод – Co^{2+}/Co , катод – Cu^{2+}/Cu ;

б) анод – Co^{2+}/Co , катод – Zn^{2+}/Zn ;

в) катод – Co^{2+}/Co , анод – Zn^{2+}/Zn ;

г) катод – Co^{2+}/Co , анод – Cu^{2+}/Cu .

22. Згідно із рівнянням Нернста потенціал водневого електрода залежить від реакції середовища: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН}$. Зазначте, яким буде водневий електродний потенціал у сильнолужному середовищі при $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л.

а) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$;

б) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,413 \text{ В}$;

в) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,826 \text{ В}$;

г) $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,059 \text{ В}$

23. Виберіть рядок, в якому метали розміщені у порядку зменшення їх електрохімічної активності.

а) Fe, Zn, Pb, Cd;

б) Fe, Zn, Cd, Pb;

в) Zn, Fe, Cd, Pb;

г) Zn, Fe, Pb, Cd.

24. В якому ряді катіони металів розміщені у порядку зростання їх окисної активності?

а) Sb^{3+} , Os^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ;

б) Ni^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Os^{2+} ;

в) Os^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ;

г) Fe^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Os^{2+} .

25. Запишіть схему і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з цинку, зануреного в 0,001М розчин цинк хлориду, і міді в 0,01 М розчині купрум сульфату.

а) 0,85 В,

б) 1,13 В,

в) 0,78 В,

г) 2,14 В

26. Розрахуйте ЕРС мідно – свинцевого гальванічного елемента, в якому $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$ моль/л.

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$, $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$.

а) 0,5 В;

б) 1,1 В;

в) 0,9 В;

г) 1,5 В.

27. Для гальванічного елемента, складеного із залізної пластини, зануреної у 0,01М розчин FeSO_4 , і мідної пластини, зануреної у розчин CuSO_4 невідомої концентрації, енергія Гіббса дорівнює -161927 Дж/моль . Розрахуйте концентрацію розчину CuSO_4 .

а) 0,001 моль/л;

б) 0,01 моль/л;

в) 0,1 моль/л;

г) 1 моль/л.

28. Виберіть твердження щодо процесу добування заліза з оксидів у доменній печі з використанням коксу.
- відбувається окиснення Феруму;
 - відбувається відновлення Карбону;
 - відбувається відновлення Феруму;
 - відбувається утворення ферум карбонату.
29. У гальванічному елементі на аноді відбувається...
- відновлення;
 - реакція диспропорціонування;
 - окиснення;
 - дисоціація.
30. Який метал утворить гальванічний елемент з максимальною ЕРС у парі з міддю:
- Pb;
 - Zn;
 - Bi;
 - Cr?
31. У гальванічному елементі на катоді відбувається...
- електроліз;
 - відновлення;
 - окиснення;
 - дисоціація.
32. Пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в енергію електричну, називається:
- гальванічний елемент;
 - електролізер;
 - потенціометр;
 - pH -метр.
33. Метали зі стандартними електродними потенціалами нижчими, ніж $-0,413\text{В}$, термодинамічно здатні витіснити водень із води. Чи всі метали, для яких $E_{0\text{Mez}^+/\text{Me}} < -0,413\text{В}$, за звичайних умов насправді взаємодіють з H_2O ?
- всі метали, що розміщуються у ряді напруг до водню, оскільки $E_{0\text{Mez}^+/\text{Me}} < E_{0\text{H}^+/\text{H}_2}$;
 - всі метали, для яких $E_{0\text{Mez}^+/\text{Me}} < -0,413\text{В}$;
 - тільки ті, що розміщуються до Mg, оскільки завдяки їх активності вони на повітрі покриваються нерозчинними у воді оксидними плівками;
 - за звичайних умов з водою не взаємодіє жодний метал, крім лужних металів.
34. Виберіть рядок, в якому розміщені тільки ті метали, які витісняють водень з води.
- Zn, Ca, Pb;
 - Bi, Fe, Hg;
 - Na, K, Ca;
 - Au, Pb, Na.
35. Перебіг якої реакції є неможливим?
- $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{розв}) \rightarrow \dots$;
 - $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow \dots$;
 - $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{розв}) \rightarrow \dots$;
 - $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow \dots$.
36. В якому випадку буде відбуватися хімічна взаємодія при зануренні металевої пластинки у розчин солі?
- Cu і ZnCl_2 ;
 - Co і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
 - Mg і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$;
 - Ag і CuCl_2 .
37. В якому випадку буде відбуватися хімічна взаємодія при зануренні металевої пластинки у розчин солі?
- Ag і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
 - Zn і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
 - Cu і SnCl_2 ;
 - Fe і FeCl_3 .

а) 2,95 г; б) 0,59 г; в) 3,25 г; г) 0,65 г.

48. Розрахуйте, як зміниться маса залізної пластинки масою 5г після її тривалого знаходження у розчині, що містить 1,6 г купрум (II) сульфату?

а) маса пластинки збільшиться на 0,08 г;

б) маса пластинки не зміниться;

в) маса пластинки зменшиться на 0,56 г;

г) маса пластинки збільшиться на 0,64 г.

49. Гальванічний елемент складається з металічного цинку (Zn), зануреного у 0,1 М розчин цинк нітрату, та металічного свинцю (Pb), зануреного у 0,02 М розчин плюмбум (II) нітрату. Розрахувати ЕРС елемента (В).

а) 0,98;

б) 1,5;

в) 1,1;

г) 0,61.

50. Визначити ЕРС (В) гальванічного елемента:



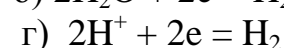
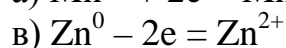
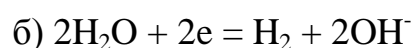
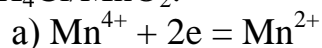
а) 1,1;

б) 0,12;

в) 1,5;

г) 0,57 В.

51. Який процес перебігає на катоді під час розряду елемента $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$:



52. Розрахувати електродні потенціали магнію у розчині його солі при концентраціях іонів Mg^{2+} 0,1, 0,01 та 0,001 моль/л.

а) -2,39 В; -2, 42 В; -2, 45 В;

б) -0,41 В; -0,21 В; -0, 63 В;

в) -3,45 В; -3,09 В; -3,98 В;

г) 1,1 В; 1,8 В; 1,5 В.

53. Маємо гальванічний елемент, в якому відбувається реакція $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$. При зміні якої умови ЕРС елемента збільшиться?

а) збільшення концентрації іонів Zn^{2+} ;

б) збільшення концентрації іонів Cu^{2+} ;

в) підвищення температури;

г) зниження температури.

54. Який метал утворить гальванічний елемент з максимальною ЕРС у парі з алюмінієм:

а) Ті;

б) Са;

в) Ві;

г) Мп?

55. Анодом у гальванічному елементі з свинцевим катодом може бути...

а) мідь;

б) водень;

в) залізо;

г) платина.

56. У гальванічному елементі катодом є метал, у якого електродний потенціал...

а) більш негативний;

в) завжди негативний;

б) більш позитивний;

г) завжди позитивний

57. Який метал утворить гальванічний елемент з максимальною ЕРС у парі з нікелем:

а) Cr;

б) Mn;

в) Sn;

г) Ag?

58. Катодом у гальванічному елементі з нікелевим анодом може бути...

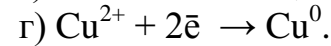
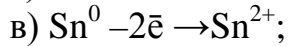
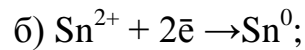
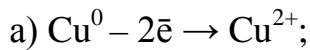
а) олово;

б) алюміній;

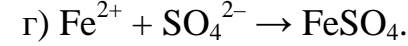
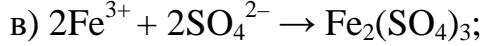
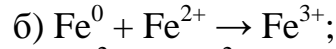
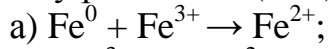
в) калій;

г) магній.

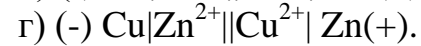
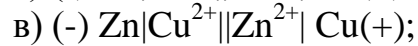
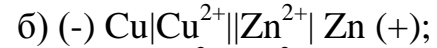
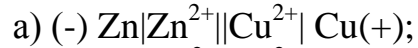
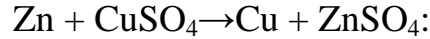
59. У гальванічному елементі анодом є метал, у якого електродний потенціал...



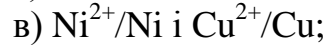
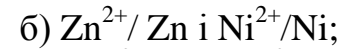
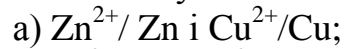
69. Яка окисно-відновна реакція проходить в гальванічному елементі, що складається з двох залізних пластин, одна з яких занурена в розчин FeSO_4 , а інша – у розчин $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?



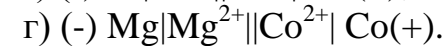
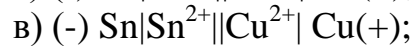
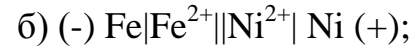
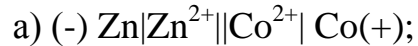
70. Виберіть схему гальванічного елемента, в якому відбувається реакція



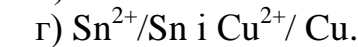
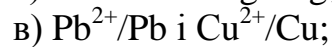
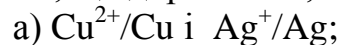
71. З яких напівелементів необхідно скласти гальванічний елемент, щоб одержати максимальну ЕРС?



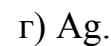
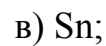
72. Визначте, в якому гальванічному елементі за стандартних умов ЕРС має максимальне значення.



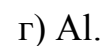
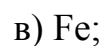
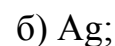
73. З яких напівелементів необхідно скласти гальванічний елемент, щоб одержати ЕРС, що дорівнює 0,46В.



74. В гальванічному елементі катодом є пластина з нікелю, занурена у розчин NiSO_4 . Який метал можна обрати як анод?

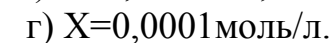
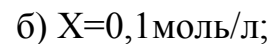
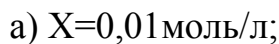


75. В гальванічному елементі анодом є пластина з міді, занурена в розчин CuCl_2 . Який метал можна обрати як катод для одержання максимальної ЕРС?

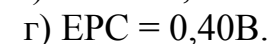
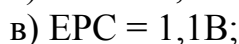
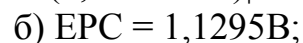
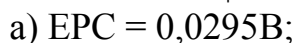
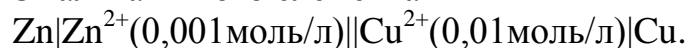


76. Якою може бути концентрація Cu^{2+} у катодному електроліті концентраційного гальванічного елемента

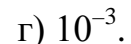
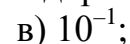
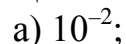
$\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,01\text{моль/л})||\text{Cu}^{2+}(X\text{моль/л})|\text{Cu}$, щоб його ЕРС була максимальною?



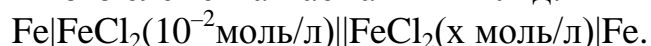
77. Обчисліть ЕРС гальванічного елемента



78. Схема гальванічного елемента має такий вигляд: $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(0,01\text{моль/л})||\text{AgNO}_3(x\text{моль/л})|\text{Ag}$. Обчисліть концентрацію x (моль/л), якщо ЕРС цього гальванічного елемента дорівнює 0,059В.



79. Схема гальванічного елемента має такий вигляд:



Якою може бути концентрація Fe^{2+} у катодному електроліті?

- а) 10^{-2} ; б) 10^{-4} ; в) 10^{-1} ; г) 10^{-3} .

80. Схема гальванічного елемента має такий вигляд:
 $\text{Fe}|\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(1\text{ моль/л})||\text{AgNO}_3(x\text{ моль/л})|\text{Ag}$. Обчисліть концентрацію Ag^+ в анодному електроліті, якщо ЕРС цього гальванічного елемента дорівнює 1,24В.

- а) 10^{-2} ; б) 1; в) 10^{-1} ; г) 10^{-3} .

81. Обчисліть стандартну ЕРС в гальванічному елементі, що описується схемою $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$.

- а) – 2,49В; б) – 2,24В; в) 2,49В; г) 2,24В.

82. В якому напрямку будуть рухатися електрони у зовнішньому ланцюгу такого гальванічного елемента: $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$?

- а) від Mg до Mg^{2+} ; б) від Mg до Pb;
в) від Mg^{2+} до Pb; г) від Pb до Pb^{2+} .

83. Як зміниться ЕРС гальванічного елемента



при збільшенні концентрації обох електролітів у 10 разів?

- а) зменшиться у 10 разів; б) збільшиться у 10 разів;
в) зменшиться у 100 разів; г) ЕРС не зміниться.

84. Як зміниться ЕРС гальванічного елемента $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$, якщо у розчин анодного електроліту пропустити сірководень?

- а) зменшиться; б) збільшиться; в) ЕРС не зміниться.

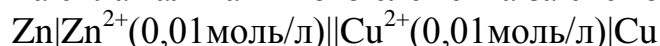
85. Яким із запропонованих способів можна збільшити ЕРС гальванічного елемента $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}(C_1)||\text{HCl}(C_2)|\text{H}_2, \text{Pt}$?

- а) зменшити концентрацію HCl в катодному розчині;
б) збільшити концентрацію HCl в катодному розчині;
в) збільшити концентрацію HCl в анодному розчині.

86. Гальванічний елемент складається із двох водневих електродів, один з яких є стандартним. В який з перелічених розчинів необхідно помістити інший електрод для отримання найбільшого значення ЕРС гальванічного елемента?

- а) 0,1М HCl; б) 0,1М CH_3COOH ; в) 0,1М H_2SO_4 ; г) 0,1М HNO_3 .

87. Електрорушійна сила гальванічного елемента за схемою



дорівнює 1,1В. Як зміниться ЕРС, якщо концентрацію електроліту біля анода зменшити у 100 разів, а біля катода збільшити у 100 разів?

- а) зменшиться 0,118 В; б) збільшиться на 0,118 В;
в) зменшиться на 0,059 В; г) ЕРС не зміниться.

88. У гальванічному елементі катодом є метал, у якого електродний потенціал...

- а) більш негативний; в) завжди негативний;
б) більш позитивний; г) завжди позитивний.

Розділ 2. Корозія металів

План

5. Поняття про корозію та її класифікація.
6. Зовнішні та внутрішні чинники перебігу корозії.
7. Механізм протікання корозії.
8. Загальна характеристика методів захисту металів від корозії.

Питання для поглибленого самостійного вивчення:

1. Механізм корозії металів різної активності у мінеральних кислотах-окисниках та неокисниках.
2. Найбільш поширені місця локалізації корозійних ділянок.
3. Сучасні конструкційні матеріали з антикорозійними властивостями.
4. Характеристики та принципи дії інгібіторів корозії.

Корозія – це самовільний процес руйнування металів при взаємодії з зовнішнім середовищем. Корозія полягає в окисненні металів з утворенням оксидів, гідроксидів або солей. Це гетерогенний окисно-відновний процес, який відбувається на поверхні поділу фаз метал-газ або метал-розчин (розчинник), в якому хімічна взаємодія поєднується з електрохімічними явищами.

У природному стані атоми більшості металів мають стабільну електронну конфігурацію, оскільки входять до складу природних руд і мінералів у вигляді позитивно заряджених йонів, тобто перебувають в окисненій формі. А при добуванні металів їх, навпаки, примусово переводять із хімічних сполук у нейтральні атоми – у відновлену форму, яка для металів є термодинамічно нестійким станом.

Отже, основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість, для позбавлення від якої атоми прагнуть набути окисненої форми.

Корозію класифікують за різними ознаками:

- 1) за механізмом її перебігу, пов'язаного з особливостями корозійного руйнування металів;
- 2) за характером руйнування матеріалу внаслідок протікання корозійних процесів.

Залежно від *механізму перебігу* існує два типи корозії:

- 1) хімічна корозія;
- 2) електрохімічна корозія.

Хімічна корозія

Хімічна корозія – це, переважно, процес взаємодії металів із сухими газами за умови, що на поверхні металу відсутня волога і не виникають електродні процеси на межі поділу фаз. Хімічна корозія супроводжується переходом електронів від металу до окисника, але при цьому в системі не виникає електричний струм. Найчастіше хімічна корозія відбувається в

середовищі сухих газів (O_2 , SO_2 , H_2S , галогени тощо) при високій температурі (наприклад, металева арматура печей, клапани двигунів, лопатки газових турбін) або в рідинах неелектролітів (окислення металу в спирті, бензині, нафти, мазут тощо).

У процесі хімічного руйнування на поверхні металу утворюється плівка з продуктів корозії, зазвичай оксидів. В деяких випадках ця плівка може захищати метал від подальшої корозії. Порівняно щільні плівки оксидів утворюються на поверхні алюмінію, свинцю, олова, нікелю, хрому. При окисненні заліза в сухому повітрі або в атмосфері сухого кисню утвориться також досить щільна плівка, але вона поступово розтріскується і відшаровується від металу.

Отже, залежно від умов перебігу хімічна корозія поділяється на типи:

- 1) *газова корозія*, яка виникає при високих температурах у атмосфері сухих агресивних газів (F_2 , Cl_2 , SO_2 , NO_2 , H_2S тощо), наприклад: корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів;
- 2) *корозія у неелектролітах* - струмонепровідних рідинах (Br_2 , нафта і нафтопродукти).

Відповідно до законів хімічної термодинаміки процес корозії здатний самовільно протікати лише за умов зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). Проте, дані термодинаміки, вказуючи на можливість перебігу корозійних процесів, не дають остаточної відповіді на питання, чи будуть протікати ці процеси насправді.

Фактори, які визначають перебіг хімічної корозії

На протікання процесу корозії впливають наступні чинники:

- 1) *Характер продуктів корозії*. Утворення суцільних хімічно стійких поверхневих плівок на металі значно сповільнює, а іноді й зовсім припиняє хімічну корозію. Проте утворення крихких, малопластичних чи розчинних плівок сприяють швидкому руйнуванню металу.
- 2) *Температура*. З підвищенням температури інтенсивність корозії зростає, що обумовлюється прискоренням дифузії газів через поверхневу плівку та утворенням дефектів поверхні, через які газ проникає у метал і окиснює його.
- 3) *Стан навколишнього середовища*. Швидкість корозії збільшується, якщо оточуюче середовище містить значну кількість агресивних домішок, здатних при взаємодії з металом утворювати на його поверхні розчинні сполуки.
- 4) *Природа металу*. Чим активнішим є метал, тим швидше і легше він кородує.

Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія відбувається на межі поділу фаз метал-електроліт. Вона має місце на поверхні металів та сплавів внаслідок електрохімічних процесів за наявності контакту з електролітами. Електрохімічна корозія полягає у взаємодії металу з корозійним

середовищем і має специфічну особливість: окиснення атомів металу і відновлення окиснювального компонента корозійного середовища локалізуються на різних ділянках, де перебігають окремо анодна і катодна напівреакції окисно-відновного процесу.

Практично кожний метал містить домішки інших металів або неметалів, часто вкритий розчином електроліту. Внаслідок цього на поверхні металу утворюється значна кількість гальванічних мікроелементів (мікрогальванічних пар), в яких роль електродів виконують метал та його домішки, а електролітів – розчини кислот і солей, що утворюються на поверхні металу. При цьому електрони переміщуються від тих ділянок поверхні металу, які є анодом і на яких відбувається розчинення, до інших ділянок поверхні, що виконують роль катоду.

Електродні потенціали, що виникають на окремих ділянках поверхні металу у струмопровідному середовищі, можуть суттєво відрізнитися між собою. Створюються передумови для роздільного перебігу процесу окиснення (на ділянках з меншим значенням електродного потенціалу) і процесу відновлення (на тих ділянках поверхні, які мають більше значення електродного потенціалу).

Отже, при електрохімічній корозії утворюється *корозійний гальванічний елемент* (рис. 2.1) та виникає електричний струм. Чим далі один від одного розташовані метал і елементи – домішки у ряду напруг, тим більшою є ЕРС гальванічних мікроелементів, і тим інтенсивніше кородує метал.

Загалом, механізм електрохімічної корозії полягає в анодному розчиненні металу на ділянках з меншим значенням електродного потенціалу і катодному відновленні окисника із навколишнього середовища на ділянках з більшим значенням електродного потенціалу, завдяки чому самі катодні ділянки зберігають свою цілісність.

Окисниками при електрохімічній корозії найчастіше виступають O_2 і Cl_2 у вологому повітрі, йони H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- тощо. Взагалі середовищем електрохімічної корозії може бути:

- електроліт (водні розчини кислот, солей, лугів, морська вода);
- вологий газ;
- вологий ґрунт.

Окисники, які сприяють перебігу катодної реакції відновлення, називаються *деполяризаторами*, а катодний процес - *деполяризація*.

Найчастіше на катодних ділянках спостерігається:

1) відновлення кисню:

- у нейтральному чи лужному середовищі ($pH \approx 7$ або $pH \geq 7$):
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-, E^0 = +0,401V$;
- у кислому середовищі ($pH \leq 7$):
 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O, E^0 = +1,229V$.

Корозійний процес, що супроводжується поглинанням і відновленням на катоді газоподібного кисню O_2 , називається *корозією з кисневою деполаризацією*.



Корозійний процес, при якому на катоді відновлюються йони Гідрогену H^+ і виділяється газоподібний водень H_2 , називається *корозією з водневою деполаризацією*.

Схематично обидва види корозійної деполаризації показані на рис. 2.1.

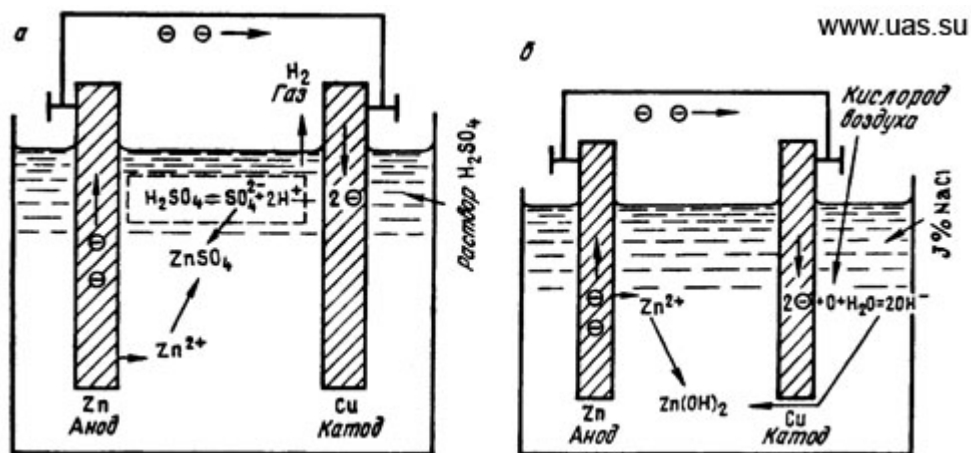
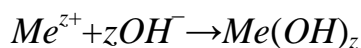
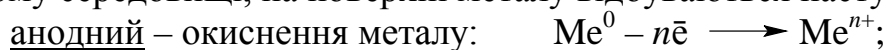


Рис. 2.1. Схема корозії металу: а) з водневою деполаризацією; б) з кисневою деполаризацією

Поряд з електрохімічними процесами під час корозії відбуваються вторинні хімічні реакції, наприклад, взаємодія йонів металу з гідроксильними йонами:

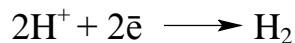


Найхарактернішим випадком є *корозія у водному середовищі*. Роль електроліту у водних розчинах виконує звичайна природна вода, яка містить різні домішки. Взагалі, у водних середовищах, що не містять інших окисників, окрім іонів Гідрогену і молекул розчиненого у воді кисню, на катоді відновлюються тільки ці часточки. Так, при корозії у водному середовищі, на поверхні металу відбуваються наступні процеси:



катодний – відновлення окисника (іонів H^+ або кисню, розчиненого у воді):

воднева деполаризація



киснева деполаризація



(нейтральне та лужне середовище)



Зниження концентрації іонів Гідрогену у розчині (підвищення рН) перешкоджає відновленню кисню, і тим самим уповільнює корозію.

Так, залізо, що знаходиться в контактi з розчином, в якому $pH > 9$, практично не кородує.

Отже, електрохімічна корозія значно посилюється при контактi двох металів. При такому контактi металів першим розчиняється метал, який розташований ближче до початку ряду стандартних електродних потенціалів та має більш негативне (або менш позитивне) значення електродного потенціалу, при цьому він виконує роль аноду. Наприклад, для Fe, Zn і Sn значення стандартних електродних потенціалів відповідно дорівнюють: -0,44; -0,76 і -0,14 В. Виходячи з цього, при контактi заліза з оловом розчиняється залізо, а при контактi заліза з цинком розчиняється буде цинк.

Процес електрохімічної корозії, який відбувається в місці контакту заліза з міддю в нейтральному (звичайна вода) та кислому середовищах, є наступним:

враховуючи, що $E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44V$,

а $E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = +0,34V$,

очевидно, що Fe є анодом, а Cu – катодом:

анодний процес: $Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

катодний процес: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$

(у нейтральному середовищі)

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \uparrow$

(у кислому середовищі)

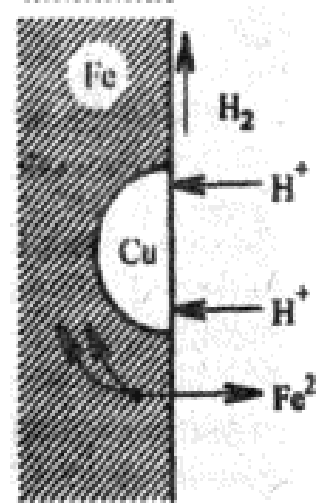
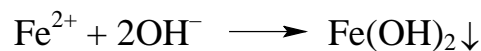
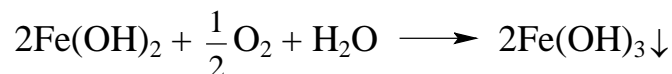


Рис.2.2.Схема електрохімічної корозії заліза при контактi з міддю в кислому середовищі

Іони Fe^{2+} реагують з іонами OH^- з утворенням осаду:



Ферум (II) гідроксид окиснюється киснем повітря:



Роль електроду гальванічного елемента можуть виконувати карбіди. Так, звичайна сталь містить зерна цементиту Fe_3C , на які переходять електрони з зерен заліза. За наявності вологи залізо (анод) починає перетворюватися в іони Fe^{2+} , які дають з утвореними на зернах цементиту (катод) іонами OH^- гідроксид $Fe(OH)_2$. Поступово він окиснюється киснем повітря до іржі $FeO(OH)$.

Корозію значно уповільнює поляризація, тобто накопичення іонів металу на аноді та електронів на катоді. В багатьох випадках метал

захищає від корозії стійка оксидна плівка, що утворюється на його поверхні. Але деякі іони, наприклад Cl^- , руйнують такі плівки і тим самим підсилюють корозію.

До найважливіших випадків електрохімічної корозії належать:

1. *Атмосферна корозія* – це руйнування металів і сплавів в атмосфері і в середовищі вологих газів в результаті електрохімічних і хімічних процесів. Плівка води на поверхні металу містить, крім кисню, розчинені гази (SO_2 , CO_2), які з водою утворюють кислоти та прискорюють корозію. При атмосферній корозії гетерогенний електрохімічний процес часто супроводжується кисневою деполяризацією, але в умовах промислової атмосфери, яка містить різні агресивні гази, корозійний процес може відбуватись і завдяки водневій деполяризації. Вологість, температура і ступінь забрудненості атмосфери сильно впливають на проходження корозії. В залежності від вологості атмосфери розрізняють мокру, вологу і суху атмосферну корозію.

2. *Корозія в ґрунті* зумовлена тим, що волога ґрунту містить розчинене повітря; певний хімічний склад ґрунтових вод та мінералів ґрунту також може підсилювати корозію.

3. *Корозія металів і сплавів в морській воді*. Агресивність морської води обумовлена вмістом значної кількості солей, кисню і наявністю в ній хлоридів металів, які перешкоджають утворенню ефективних захисних плівок.

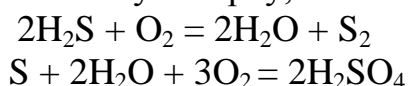
4. *Корозія при нерівномірній аерації* має місце, коли доступ розчиненого кисню до різних частин металевої конструкції неоднаковий; при цьому металеві частини, які менше стикаються з киснем, кородують сильніше.

5. *Щілиста корозія* - підсилене руйнування металів у щілинах, отворах та каналах.

6. *Корозія під навантаженням*, що спричиняється одночасною дією на метал корозійного середовища і механічного навантаження;

7. *Корозійна кавітація* - руйнування металів, зумовлене ударною дією корозійного середовища, наприклад, руйнування гребних гвинтів суден або лопатей турбін;

8. *Біокорозія*, що відбувається під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів в аеробних та в анаеробних умовах. Наприклад, під дією сіркобактерій – в аеробних умовах. В процесі своєї життєдіяльності вони окиснюють сірководень спочатку в сірку, потім в сульфатну кислоту по схемі:



В анаеробних ґрунтових умовах мікроорганізми можуть виробляти сірководень, вуглекислоту, вуглеводні і інші хімічні сполуки, тим самим впливаючи на перебіг і швидкість процесу підземної корозії.

9. *Корозія під впливом блукаючих струмів*, які, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходять по ній; та частина конструкції,

в яку входить струм, є катодом, а протилежна частина – анодом (вона кородує).

Джерелом виникнення блукаючих струмів в ґрунті є рельсові колії трамвайних і електричних залізних доріг, електро-зварювальні апарати, установки катодного захисту, електролізери, установки гальванопокриття. Такий вид корозії особливо небезпечний, коли струм постійний.

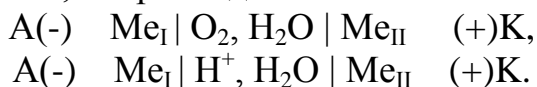
При проходженні блукаючого струму по ділянці трубопроводу можна виділити три зони: 1) *катодна зона* – ділянка входу струму в трубопровід (зона в корозійному відношенні безпечна); 2) *нейтральна зона* – ділянка протікання блукаючого струму по трубопроводу (зона також безпечна); 3) *анодна зона* – ділянка виходу таких струмів із трубопроводу в ґрунт (ділянка інтенсивної корозії, яка виявляється у вигляді скрізних руйнувань).

Для конструкцій із амфотерних металів (алюміній, цинк, свинець, олово), які кородують у лужних середовищах, небезпечні катодні зони, тому що при накопиченні лугу на катодній ділянці в результаті електролізу амфотерні метали руйнуються. Величина сили блукаючих струмів поблизу колій електричних залізних доріг досягає значень 200-300 А. Для підземних трубопроводів характерні блукаючі струми силою в 10-20 А. Про руйнівну здатність таких струмів свідчать такі дані: струм силою в 1 А за рік руйнує 9 кг заліза, по 11 кг цинку і міді, 34 кг свинцю, 3 кг алюмінію. Радіус зони дії блукаючих струмів досягає десятків кілометрів, підвищуючи небезпечність такого виду корозії.

Основні види захисту металевих конструкцій від дії блукаючих струмів: ізоляція металевих конструкцій, що знаходяться в ґрунті, спеціальний дренажний захист і ін.

За локалізацією корозійних ділянок розрізняють наступні види корозії: *рівномірну, плямисту, точкову, піттинг, мікрокристалітну, розтріскуючу, селективну.*

Корозійні електрохімічні процеси подібні до тих, що відбуваються у гальванічних елементах. Однак на відміну від звичайних у корозійних гальванічних елементах відсутній зовнішній ланцюг, а електрони переходять безпосередньо з анода на катод без участі з'єднувального електронного провідника. З цієї причини хімічна *схема корозійного гальванічного елемента* має простіший вигляд порівняно зі звичайним гальванічним елементом, наприклад:



Існує два основних **типи корозійних гальванічних елементів**:

1) *макрогальванічний корозійний елемент*, який характеризується наявністю розділених катодних і анодних ділянок, досить великих за розмірами, наприклад, алюмінієвий лист з латунними гвинтами. У ньому алюміній, що має менше значення електродного потенціалу ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 =$

$-1,66V$), відіграє роль анода, а мідь, яка є основним компонентом латуні ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V$), - катода;

2) *мікрогальванічний корозійний елемент*, що складається з багатьох невеликих нерозділених катодних і анодних ділянок, здатних до миттєвої зміни полюсів, наприклад, корозія сталі у вологому повітрі.

Причиною виникнення мікрогальванічних корозійних елементів є електрохімічна гетерогенність (неоднорідність), яка може мати різну природу:

- неоднорідність сплаву за хімічним чи фазовим складом;
- наявність домішок у металі;
- захисні плівки змінного складу;
- наявність на окремих ділянках каталізуючих речовин;
- флуктуація концентрації електроліту в приповерхневому шарі;
- нерівномірна аерація металу;
- різниця фізичних умов (температура, тертя тощо) на окремих ділянках поверхні.

Термодинамічним обґрунтуванням роботи корозійного гальванічного елемента є зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), яке пов'язане з електрорушійною силою ΔE (ЕРС) залежністю

$$\Delta E = - \Delta G/nF.$$

З рівняння випливає, що можливість перебігу корозії визначається за

знаком ЕРС, оскільки умова $\Delta G < 0$ виконується тільки при $\Delta E > 0$. ЕРС визначається різницею потенціалів окисника і відновника.

$$\Delta E = E_{ок} - E_{відн}.$$

Отже, корозія можлива ($\Delta E > 0$, $\Delta G < 0$), коли потенціал окисника в корозійному середовищі має більше значення, ніж потенціал відновника (металу).

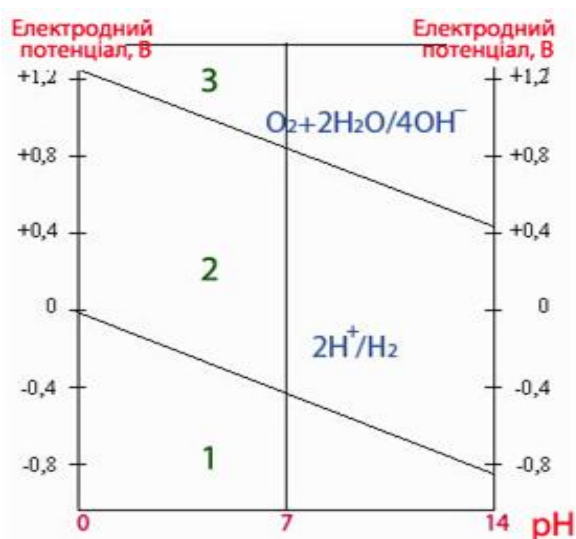


Рис. 2.3. Залежність механізму корозії металів різної активності від рН середовища

Якщо потенціал певного металу має більше значення, ніж потенціал кисневого електрода (+1,229В), то такий метал не кородує ні з кисневою, ні з водневою деполяризацією при будь-яких значеннях рН (рис. 2.3, ділянка 3). Якщо значення потенціалу металу відповідає ділянці 2 (рис. 2.3), то метал кородує з кисневою деполяризацією, однак зберігає стійкість до корозії з водневою деполяризацією. Якщо потенціал металу має менше значення, ніж потенціал водневого електрода, то корозія можлива як з кисневою, так і з водневою деполяризаціями (рис. 2.3, ділянка 1).

Зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) і додатне значення електрорушійної сили ($\Delta E > 0$) лише визначають можливість самовільного перебігу корозійних процесів. Не менш важливою характеристикою є кінетика корозійних процесів, що визначається найповільнішою стадією.

Корозійні гальванічні елементи належать до короткозамкнених, тому переміщення електронів у металі відбувається майже миттєво і не може бути лімітуючою стадією. Рух іонів у розчині електроліту теж не лімітує корозійний процес завдяки надзвичайно малій відстані між катодними та анодними ділянками.

Отже, лімітуючою стадією можуть бути електрохімічні реакції: окиснення металу (*анодний контроль*), відновлення корозійного середовища (*катодний контроль*) або обидва процеси одночасно (*змішаний контроль*).

Фактори, які визначають швидкість електрохімічної корозії

Швидкість електрохімічної корозії залежить від різних чинників, які за своїми характерними особливостями поділяються на внутрішні та зовнішні.

Внутрішні чинники

(пов'язані з властивостями корозійно активної речовини)

Природа металів

Природа металів виявляється в їх хімічній активності та схильності до пасивації.

Пасивація - це набуття металом корозійної стійкості внаслідок утворення на його поверхні щільних непоруватих захисних плівок.

За схильністю до пасивації найпоширеніші у техніці метали розміщуються у ряд:

**Be > Al > Ti > V > Ta > Cr > Nb > Sn > Fe > W > Cd > Mo >
> Co > Ni > Pb > Cu > Pd > Ir > Pt > Ag > Au.**

Розташування металів у цьому ряді не завжди збігається з їх розміщенням в електрохімічному ряді напруг (додаток, табл.1), що пояснюється особливостями кристалічної структури і властивостей окремих металів.

Залежно від структури сплави поділяються на *гомогенні* (тверді розчини) і *гетерогенні*, що складаються з кількох твердих мікрофаз. Швидкість електрохімічної корозії зростає при переході від гомогенних до гетерогенних сплавів. Особливо несприятливою є наявність у сплаві включень менш активного металу в основний активніший метал, наприклад, катодних включень Cu чи Ni у залізо. Анодні структурні включення або не змінюють швидкості корозії, або призводять до розвитку локальних корозійних процесів.

Стан поверхні металу

Корозійна стійкість металу підвищується завдяки тонкій механічній обробці поверхні, що сприяє утворенню досконалих захисних шарів. Термічна обробка, яка полегшує знімання механічного напруження на поверхні та всередині металу, також підвищує його корозійну стійкість.

Природа корозійного середовища

Як впливає з аналізу корозійних процесів з кисневою та водневою деполяризаціями, корозійна активність металу буває різною залежно від природи середовища, з яким він контактує.

а) У нейтральному середовищі та за наявності кислот-неокисників (HCl, розв. H₂SO₄, CH₃COOH та інші слабкі кислоти) усі метали за своєю корозійною активністю поділяються на чотири групи:

Активні метали з низькими значеннями електродних потенціалів $E_{Me}^{0/m+} < -0,41V$ (табл. 1). Ця група металів піддається корозії з водневою деполяризацією, при якій спостерігається катодний контроль: лімітуючою стадією є реакція відновлення йонів Гідрогену на катодних ділянках та сполучення їх у молекули, тому швидкість корозії зростає при збільшенні концентрації H⁺ і температури.

Крім цього, швидкість залежить від природи катодних ділянок. Якщо вони містять метали, що каталізують виділення водню (Pt, Pd, Ni), то корозія прискорюється, а у випадку некаталізуючих катодних металів (Hg, Pb) - сповільнюється завдяки зменшенню площі поверхні, яку займає основний метал.

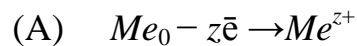
Взагалі вплив природи основного металу на швидкість корозії з водневою деполяризацією можна оцінити за величиною *перенапруги виділення водню*: чим вона більша, тим повільніше відбувається корозія.

Метали середньої активності з електродними потенціалами у межах $-0,41 < E_{Me}^{0/m+} < 0$ (табл. 1) у кислих середовищах кородують з водневою, а у нейтральних - з кисневою деполяризацією. Винятком є свинець, який не піддається корозії у кислому середовищі, оскільки його поверхня пасивується утвореними нерозчинними солями (PbSO₄, PbCl₂ тощо).

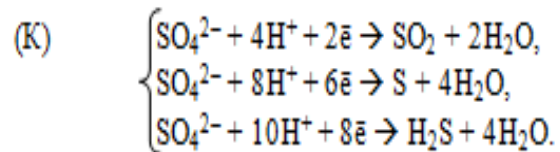
Неактивні метали з електродними потенціалами у межах $0 < E_{Me}^{0/m+} < 1,229V$ (табл.1) кородують лише з кисневою деполяризацією.

Метали з електродним потенціалом $E_{Me}^{0/m+} > +1,229V$ (табл.1) виявляють корозійну стійкість у нейтральному середовищі та за наявності кислот-неокисників.

б) За наявності кислот-окисників (HNO₃, конц. H₂SO₄ та ін.) корозії піддаються всі метали від початку ряду напруг до Ag включно, за винятком тих, що пасивуються сильними окисниками. Склад кінцевих продуктів корозії зумовлюється як активністю самого металу, так і природою та концентрацією кислоти. Наприклад, при контакті металу з концентрованою сульфатною кислотою відбувається анодне розчинення металу:

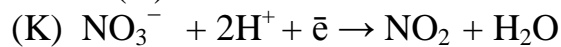
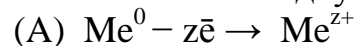


а на катодних ділянках може спостерігатися один з таких процесів чи їх сукупність:



Чим меншим є значення електродного потенціалу металу на анодній ділянці, тим глибше відновлюється йон SO_4^{2-} із корозійного середовища на катоді. Вторинні продукти корозії утворюються при взаємодії окисненого металу із сульфатною кислотою.

У середовищі концентрованої нітратної кислоти на відповідних ділянках корозійного гальванічного елемента відбуваються процеси:



У розведеній нітратній кислоті характер катодних процесів зумовлюється активністю металу і концентрацією кислоти: чим активніший метал і чим розбавленіша HNO_3 , тим глибше відновлюється Нітроген (+5) з утворенням NO , N_2O , N_2 , NH_4NO_3 .

в) У лужному середовищі кородують амфотерні метали (Al, Zn, Pb, Sn, Ga, In) незалежно від їх положення в електрохімічному ряді напруг. Внаслідок корозії утворюються комплексні солі та виділяється водень.

г) У розчинах солей корозія металів спостерігається лише у тих випадках, коли метал контактує із сіллю, утвореною менш активним металом. У протилежному випадку корозія відсутня.

Зовнішні чинники

(пов'язані з природою корозійного середовища
і умовами перебігу корозійних процесів)

До них належать рН та іонний склад корозійного середовища, кількість у ньому кисню, температура, тиск, швидкість руху середовища, дифузія тощо.

Кислотність середовища

Здебільшого швидкість корозії зростає зі зменшенням рН середовища, оскільки при цьому підвищується розчинність продуктів корозії.

За корозійною стійкістю залежно від рН середовища усі метали поділяються на п'ять груп:

благородні метали (Au, Pt, Ag), швидкість корозії яких є надзвичайно малою і фактично не залежить від рН (рис. 2.4а);

метали, що є нестійкими у кислому та нейтральному середовищах, але виявляють корозійну стійкість при $pH > 7$. Наприклад, Mg (рис. 2.4б);

метали, малостійкі у кислому середовищі, однак досить стійкі у нейтральному і лужному середовищах, наприклад, Co, Ni, Cd (рис. 2.4в);

метали, стійкі у кислому та нейтральному середовищах і нестійкі при $pH > 7$, наприклад, Nb, Zr, Mo, W, Ta (рис. 2.4г);

метали, стійкі тільки у нейтральному середовищі, але нестійкі у кислому та лужному середовищах - амфотерні метали Al, Zn, Sn, Pb, Be (рис. 2.4д).

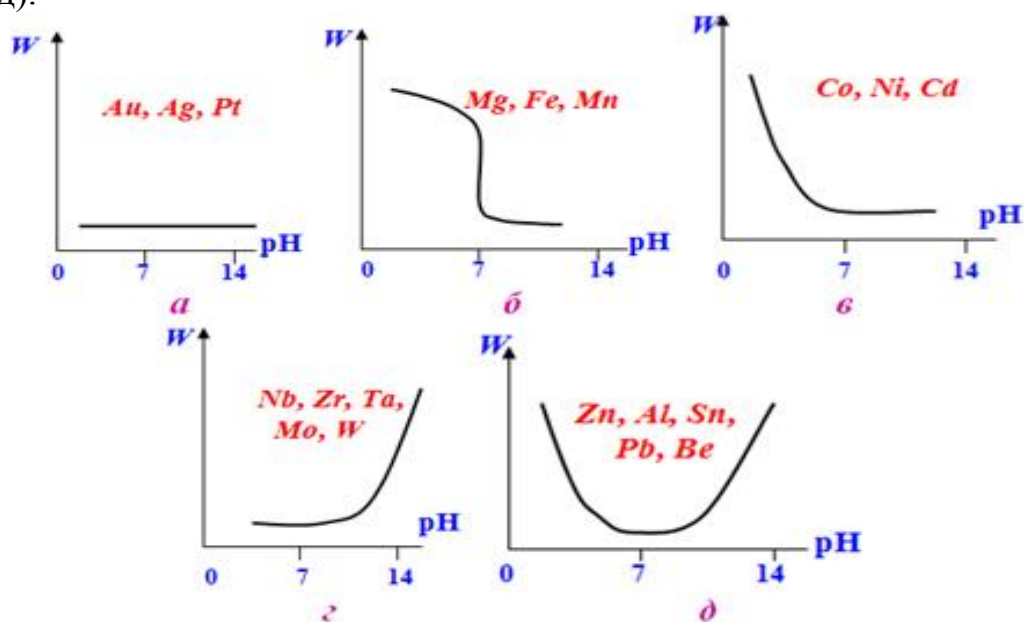


Рис. 2.4. Залежність швидкості корозії W для окремих груп металів від pH корозійного середовища

Концентрація іонів Гідрогену в розчині електроліту визначає швидкість електрохімічної корозії металів. До металів, малостійких в кислих середовищах, відносяться залізо, магній, мідь, марганець. При невеликих pH швидкість їх руйнування велика: легко виділяється водень, продукти корозії розчинні. При pH 4,0 – 8,5 швидкість корозії цих металів не залежить від pH , бо в цих умовах не змінюється розчиненість кисню - основного катодного деполаризатора. В лужних середовищах ($pH > 10$) для заліза утворюються нерозчинні гідроксиди і швидкість корозії різко падає. При дуже високих концентраціях гідроксид-іонів ($pH > 14$) утворюються розчинні ферити і гіпоферити заліза, швидкість корозії при цьому підвищується.

Цинк, алюміній, олово, свинець стійкі в нейтральних середовищах, але руйнуються в лужних і кислих, що пояснюється їх амфотерністю. До металів, стійких в кислих, але нестійких в лужних середовищах, відносяться молібден, тантал, вольфрам. Малостійкі в кислих, але стійкі в лужних середовищах – нікель, кадмій. Для кожного металу існує певне значення pH розчину електроліту, при якому швидкість корозії мінімальна: для алюмінію – 7,0, свинець – 8,0, олово – 9,0, цинк – 10,0, залізо – 14,0.

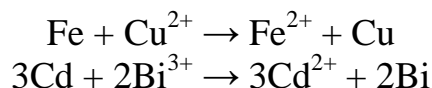
Іонний склад корозійного середовища

Корозійне середовище може містити іони - активатори, які прискорюють корозію, та іони-інгібітори, які її уповільнюють.

Аніони-активатори (Cl⁻, Br⁻, I⁻) виявляють подвійну дію:

- 1) порушення пасивного стану металів внаслідок руйнування оксидних плівок і утворення розчинних продуктів (FeCl₂, AlCl₃, LnCl₂) - цим пояснюється посилення корозії металів у морській воді;
- 2) полегшення іонізації атомів металу завдяки зв'язуванню їх у розчинні комплекси, наприклад, [Fe(CN)₆]³⁻, [Co(NO₂)₆]³⁻.

Катіони-активатори - це переважно багатозарядні катіони малоактивних металів, які здатні окиснювати активніші метали, наприклад:



Аніони-інгібітори теж можуть відігравати подвійну роль:

- 1) утворення з металом важкорозчинної сполуки, що осідає на його поверхні, тим самим гальмуючи подальшу корозію, наприклад:

для Fe: OH⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻;

для Al: S²⁻, SiO₃²⁻, HPO₄²⁻;

для Pb: F⁻, SO₄²⁻, Cl⁻;

- 2) переведення металів у пасивний стан за допомогою аніонів-окисників (CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, NO₃⁻).

Катіони-інгібітори - це катіони (Fe²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺ та ін.), які утворюють важкорозчинні сполуки з гідроксильними йонами OH⁻, що утворюються на катодній ділянці внаслідок кисневої деполяризації.

Вплив складу нейтральних розчинів. З підвищенням концентрації розчину швидкість корозії спочатку зростає, потім падає. Це пояснюється підвищенням електропровідності розчину і відповідною активізацією анодного процесу.

Наприклад, при зростанні концентрації NaCl в розчині вище 3% зниження розчинності кисню зменшує швидкість корозії. Розчини солей інших лужних металів (наприклад, KCl, LiCl, Na₂SO₄, KI, NaBr) впливають на швидкість корозії аналогічним чином. Розчини солей лужноземельних металів менш корозійно-активні, ніж солі лужних металів.

Вплив швидкості руху електроліту на швидкість корозії

Цей вплив є більш значним, коли корозія протікає з кисневою деполяризацією, а не з водневою. Якщо при русі електроліту на окремих ділянках поверхні металу чергуються низький і високий тиск, то має місце посилене руйнування не тільки захисних плівок, але і металевої поверхні. Це явище – *кавітаційна ерозія* (характерна для втулок циліндрів дизелів зі сторони, що охолоджується водою, гребних гвинтів, лопаток гідравлічних турбін). Руйнування, викликані кавітаційною ерозією, виявляються у вигляді тріщин, заглиблень, раковин. Агресивність середовища сприяє руйнуванню металу кавітаційною ерозією.

Концентрація розчинів

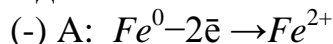
При контакті металів з розчинами солей, йони яких не виявляють властивостей активаторів чи інгібіторів корозії, швидкість корозійних

процесів залежно від концентрації підкоряється складним законам. Наприклад, якщо Fe перебуває у розчині Na_2SO_4 , то при збільшенні концентрації солі швидкість корозії спочатку зростає, оскільки підвищується електрична провідність середовища, а після досягнення певної концентрації - поступово сповільнюється, оскільки зменшуються електролітична дисоціація солі та розчинність кисню у середовищі.

Концентрація кисню

Кисень є сильним корозійно активним агентом, однак його вплив на корозійні процеси неоднозначний. Найчастіше збільшення кількості O_2 інтенсифікує корозію більшості металів. Але якщо метал легко піддається пасивації, то при підвищенні концентрації кисню корозія такого металу сповільнюється. Швидкість корозії з кисневою деполяризацією зростає при збільшенні дифузії та розчинності кисню, а також при енергійному перемішуванні.

За умов нерівномірного доступу кисню до всіх частин поверхні металу утворюються корозійні гальванічні елементи - так звані *пари диференціальної аерації*, в яких ділянки з недостатньою кількістю кисню (пори, щілини, отвори) відіграють роль анода і окиснюються. Електрони, що при цьому вивільняються, переходять на катодні ділянки на поверхні металу (де знаходиться більша кількість O_2) і беруть участь у відновленні атмосферного кисню. Наприклад, якщо сталевий цвях вбити у вологу деревину (рис. 2.6), то його внутрішня частина, до якої доступ кисню обмежений, відіграє роль анода і окиснюється:



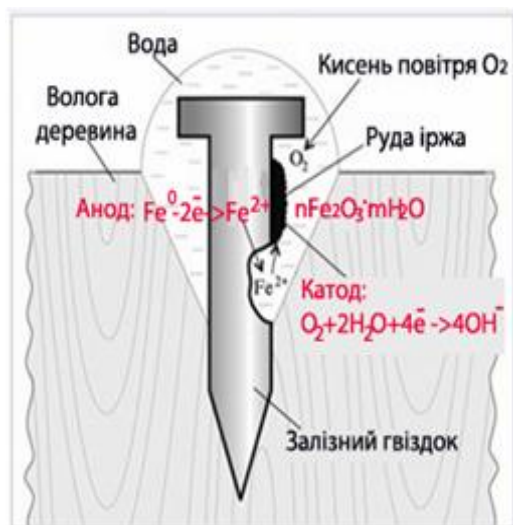
а зовнішня частина стає катодом, на якому відбувається відновлення O_2 з вологого повітря:



Первинні продукти електрохімічної корозії (Fe^{2+} і OH^-) спочатку хімічно доокиснюються:



а потім поступово дегідратуються $2n\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2n\text{H}_2\text{O}$



Кінцевим продуктом корозії є іржа, яка має невизначений склад і виражається формулою FeOON , або частіше - $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2.5. Механізм корозії сталевих цвяхів, вбитих у вологу деревину

Температура і тиск

Вплив температури на швидкість корозії обумовлений тим, що при зміні температури змінюються швидкість дифузії, розчинність продуктів корозії, величина перенапруги на

електродах. При підвищенні температури середовища швидкість електрохімічної корозії, як правило, зростає. Залежність швидкості корозії k від температури T К виражається рівнянням:

$$k = A e^{-\frac{E_{акт.}}{RT}},$$

де A – константа, e – основа натуральних логарифмів, $E_{акт.}$ – величина енергії активації, R – молярна газова постійна.

У випадку корозії з водневою деполяризацією підвищення температури прискорює електродні процеси і швидкість корозії зростає.

Коли відбувається корозія з кисневою деполяризацією, температура виявляє подвійний вплив. Так, підвищення температури збільшує швидкість електродних процесів, однак одночасно зменшує розчинність кисню. Максимальної швидкості корозія з кисневою деполяризацією досягає в інтервалі 70-80⁰С. Це зумовлюється оптимальним співвідношенням коефіцієнта дифузії кисню та величиною його розчинності у зазначених межах температур.

Підвищення тиску призводить до зростання швидкості корозії, що пояснюється збільшенням розчинності корозійно-активних газів, а також виникненням внутрішніх напруг у металах. Тому при підвищенні тиску зростає швидкість корозійних процесів, що йдуть з кисневою деполяризацією, проте тиск не впливає на процеси з водневою деполяризацією.

Методи захисту металів від корозії

В залежності від характеру корозії і умов її протікання застосовують різні методи захисту. Вибір того чи іншого способу визначають його ефективність в кожному конкретному випадку, а також економічною доцільністю. Будь-який метод захисту змінює хід корозійного процесу, зменшуючи його швидкість або припиняючи його повністю.

Для захисту металів від корозії існує багато методів. Найпоширенішими з них є:

- 1) покриття різними матеріалами (бітумами, фарбами, полімерами, мастилами, емалями, іншими металами, тощо);
- 2) обробка поверхні металів різними способами для утворення стійких плівок – оксидних (оксидування), фосфатних (фосфатування), тощо;
- 3) введення до рідкого середовища уповільнювачів (інгібіторів) корозії;
- 4) електрохімічний захист металів (протекторний метод, метод катодного захисту).

При захисті від корозії слід враховувати хімічний склад і структуру металу. Також при конструюванні необхідно уникати форм, що сприяють затримці вологи. Нижче наведено детальну характеристику основних заходів для запобігання корозії.

Захисні металеві покриття

За принципом захисної дії розрізняють анодні і катодні покриття.

Для анодного покриття використовують метали, що характеризуються негативнішим електродним потенціалом, ніж основний метал (наприклад, цинк, хром для заліза).

Для катодного покриття обирають метали, що мають менш негативне значення електродного потенціалу, ніж основний метал (мідь, олово, свинець, нікель та ін). Внаслідок зсуву потенціалу анодні покриття зменшують або повністю усувають корозію основного металу в порах покриття, тобто надають електрохімічний захист.

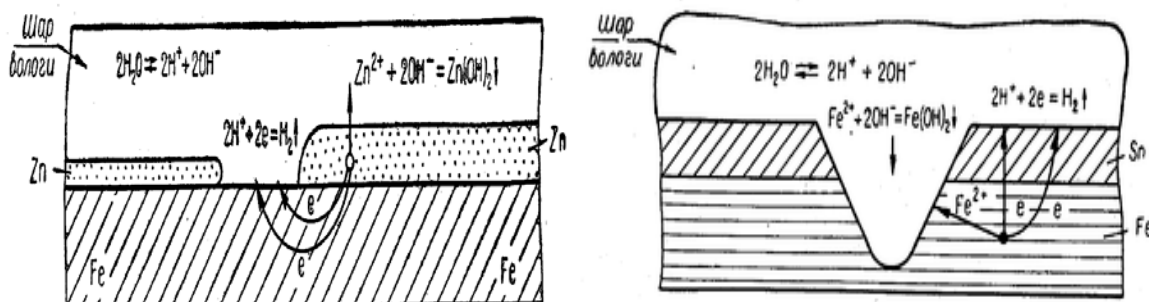


Рис. 2.6. Схеми корозії оцинкованого (а) та лудженого (б) заліза

Катодні покриття можуть підсилювати корозію основного металу в порах, проте ними користуються, оскільки вони підвищують фізико-механічні властивості металу, наприклад зносостійкість, твердість. Але при цьому потрібна значна товщина покриттів, а у ряді випадків додатковий захист.

Металеві покриття розділяються також за способом їх отримання (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням).

При *гарячому методі покриття* вироби занурюють у ванну з розплавленим захисним металом, температура якого нижча, ніж температура плавлення виробу (цинк, олово, свинець).

Гальванічний метод захисту полягає в тому, що на поверхні виробу шляхом електролітичного осадження з розчинів солей створюється тонкий шар металу. Виріб при цьому є катодом, а осаджений метал - анодом.

Металізація - покриття поверхні деталі розплавленим металом, розпорошеним стисненим повітрям. Перевагою цього методу захисту металу є те, що покривати розплавом можна вже зібрані конструкції. Недолік полягає в утворенні шорсткої поверхні.

Металеві покриття можна наносити також за допомогою *дифузії металу покриття в основний метал* - алітування, хромування, а також способом накладання на основний метал тонкого захисного шару металу (біметал) і його закріплення шляхом гарячого прокатування (наприклад, залізо - мідний сплав, дюралюміній - чистий алюміній).

Захисні неметалічні покриття

Дані покриття отримують нанесенням на поверхню різних неметалічних матеріалів: лакофарбних, каучукових, пластмасових, керамічних.

Найбільш поширеними є лакофарбові покриття, які можна розділити за призначенням (атмосферостійкі, обмежено атмосферостійкі, водостійкі, спеціальні, маслобензостійкі, хімічно стійкі, термостійкі, електроізоляційні, консервації) і по складу плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, пентафталеві і ін.).

Покриття, що отримують в результаті хімічної та електрохімічної обробки поверхні, є плівки нерозчинних продуктів, що утворилися в результаті хімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Оскільки переважна їх більшість є пористими, вони застосовуються як підшари під мастила і лакофарбові покриття, збільшуючи захисну здатність покриття на металі і забезпечуючи надійне зчеплення. Основні методи нанесення – оксидування, фосфатування, пасивування, анодування.

Оксидування - захист оксидними плівками. Для цього природну оксидну плівку зміцнюють шляхом обробки сильним окисником, наприклад концентрованою нітратною кислотою, розчинами марганцевої або хромової кислот та їх солей.

Окремим випадком оксидування є вороніння сталі, коли на поверхні також утворюється оксидна плівка, але більш складними прийомами, пов'язаними з багаторазовою термічною обробкою при температурі 300-400°C у присутності деревного вугілля.

Фосфатування полягає в отриманні на виробі поверхневої плівки з нерозчинних солей заліза або марганцю в результаті занурення металу в гарячі розчини кислих фосфатів заліза або марганцю.

Лакофарбові покриття засновані на механічному захисті металу плівкою з різних фарб та лаків. Ванни, раковини, декоративні вироби для захисту від корозії покривають емаллю, тобто наплавляють на метал при температурі 750-800°C різні комбінації силікатів.

Для тимчасового захисту металевих виробів від корозії (транспортуванні, складуванні) для покриття металу використовують масла (технічний вазелін, лак), а також інгібітори (нітрит натрію з амоній карбонатом, уротропін і ін.).

Обробка корозійного середовища

Приклади обробки середовища для зниження корозійної активності наступні: нейтралізація або знекиснення корозійних середовищ, а також застосування різного роду інгібіторів корозії, які в невеликих кількостях вводяться в агресивне середовище і створюють на поверхні металу адсорбційну плівку, що гальмує електродні процеси і змінює електрохімічні параметри металів.

Електрохімічний захист металів

Шляхом катодної або анодної поляризації від стороннього джерела струму або приєднанням до конструкції, що захищається, протекторів, потенціал металу зміщується до значень, при яких значно сповільнюється або повністю припиняється корозія.

Застосування нових металевих конструкційних матеріалів

Розробка і виробництво нових металевих конструкційних матеріалів підвищеної корозійної стійкості шляхом усунення з металу або сплаву домішок, які прискорюють корозійний процес (усунення заліза з магнієвих або алюмінієвих сплавів, сірки із залізних сплавів і так далі), або введення в сплав нових компонентів, що сильно підвищують корозійну стійкість (наприклад, хрому в залізо, марганцю в магнієві сплави, нікелю в залізні сплави, мідь в нікелеві сплави і так далі). Перехід у ряді конструкцій від металевих до хімічно стійких матеріалів (пластичні високополімерні матеріали, скло, кераміка і ін.).

Легування сталі

Легування сталі підвищує її антикорозійні властивості. Для жаростійких сплавів на основі заліза легуючими компонентами є хром, кремній, алюміній, які значно гальмують дифузійні процеси в захисних оксидних шарах. Підвищену стійкість до атмосферної корозії виявляють нержавіючі леговані сталі, що містять у великій кількості хром, який утворює на поверхні оксидні плівки та пасивує сталь. Істотно підвищується (в 1,5-3 рази) корозійна стійкість будівельних сталей при введенні до їх складу міді (0,2...0,5 %). Підвищену стійкість проти корозії забезпечують однорідність і невеликий вміст шкідливих домішок у нержавіючих сталях.

Раціональне конструювання і експлуатація металевих споруд і деталей

Раціональне конструювання і експлуатація металевих споруд і деталей, передбачає:

- виключення несприятливих металевих контактів або їх ізоляція;
- усунення щілин і зазорів в конструкції;
- усунення зон накопичення вологи, ударної дії струменів і різких змін швидкостей потоку в конструкції.

Застосування інгібіторів корозії

Останнім часом розроблено леткі (або атмосферні) інгібітори. Ними просочують папір, яким обгортають металеві вироби. Пара інгібіторів адсорбується на поверхні металу і утворює на ній захисну плівку. Інгібітори широко застосовують при хімічному очищенні від накипу парових котлів, зніманні окалини з оброблених деталей, а також при зберіганні та перевезенні агресивних речовин у сталевій тарі.

До неорганічних інгібіторів належать нітрити, хромати, фосфати, силікати.

Недоліками летких інгібіторів корозії є припинення їх захисної дії після видалення їх парів з атмосфери, яка оточує метал. Леткі інгібітори корозії можна застосовувати або у порошкоподібному вигляді (в цьому випадку їх розміщують всередині виробів або апаратів), або у вигляді розчину, нанесеного методом розпилення (в закритих приміщеннях). З летких інгібіторів корозії найбільше застосування знайшли морфолін і дициклогексинамін. Ці інгібітори ефективні і при високих температурах, мають високу пружність пари, володіють гідрофобністю і тому сприяють створенню на поверхні металу гідрофобної плівки. Знайшли також застосування як леткі інгібітори корозії нітрит дициклогексиламіну, нітрит дициклогексиламонію і карбонат циклогексиламонію.

Механізм дії інгібіторів є предметом дослідження багатьох науковців.

Експериментальна робота №2

Корозія металів та способи захисту металів від корозії

Мета роботи: дослідити механізм проходження електрохімічної корозії та способи захисту металів від корозії.

Обладнання і реактиви: штатив з пробірками, металічні Zn, Fe, Sn; розчини: H_2SO_4 (конц.), HCl, HNO_3 , NaCl, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Дослід 1. Корозія оцинкованого та лудженого заліза

В дві пробірки налити на $\frac{1}{2}$ об'єму дистильованої води і додати по 2-3 краплі розчинів 2н H_2SO_4 і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Розчини перемішати скляною паличкою. Дві залізні дротинки зачистити наждачним папером. Однією дротинкою міцно обмотати шматок цинку, другою – шматок олова і опустити їх в приготовані розчини.

Спостерігати через деякий час посиніння розчину, в який вміщено залізну дротинку в контакт з оловом. Пояснити появу Fe^{2+} - іонів в розчині. Чому в розчині з парою Fe-Zn синє забарвлення не з'являється?

Описати спостереження. Навести схеми процесів при корозії лудженого і оцинкованого заліза в кислому середовищі.

В якому випадку при місцевому порушенні захисного покриття буде відбуватися ржавіння заліза під захисним шаром, який залишається незмінним?

Дослід 2. Корозія при контакті різних металів

а) Дві пластини одного розміру з хрому та міді, що контактують між собою, занурити в розчин HCl (1:1) та залишити на 5–10 хвилин. Навести схему гальванічного елемента, що утворився при цьому.

На якому металі утворюються бульбашки водню? Що спостерігається при контакті металів? При порушенні контакту між ними? Скласти схему гальванопари.

б) Корозія алюмінію в контакт з міддю.

З'єднати попарно пластинки або стрижні алюмінію і міді. Ретельно очистити контакти. В хімічну склянку налити 3% водний розчин NaCl і додати декілька крапель фенолфталеїну. Занурити в цю склянку пару алюміній-мідь. Місце контакту повинно бути поза розчином. Уважно спостерігати за розчином у склянці.

Вказати катод і анод, напрямок переміщення електронів. Чому в склянці з'являється забарвлення? Написати рівняння реакцій, що протікають на аноді і катоді. В чому сутність хімічної й електрохімічної корозії металів? Написати рівняння реакцій, що протікають на анодних і катодних ділянках при корозії сталі в нейтральному середовищі.

Дослід 3. Дослідження протекторного захисту

Використовують 2 склянки (на 50 см³) з 3% водним розчином NaCl. В одну склянку занурюють дві скріпки, зачищені наждачним папером в контакт з цинком (магнієм або алюмінієм), в іншу – дві скріпки в контакт з мідним дротом. В обидві склянки додають по 3-4 краплі калій гексаціаноферату(III) – K₃[Fe(CN)₆] і спостерігають за появою синьо-блакитного забарвлення (турнбулевої сині) в склянках протягом 30 хвилин.

За інтенсивністю забарвлення роблять висновки про ефективність захисту сталі в одному з досліджених випадків і про відсутність захисту в іншому, пояснюючи їх.

Дослід 4. Пасивація заліза

Зачистити наждачним папером дві сталеві пластини. Одну пластину пасивувати, зануривши її в пробірку з концентрованою HNO₃. Записати свої спостереження. Після пасивації пластину промити і занурити в пробірку з розведеним розчином H₂SO₄. Відмітити процес утворення водню.

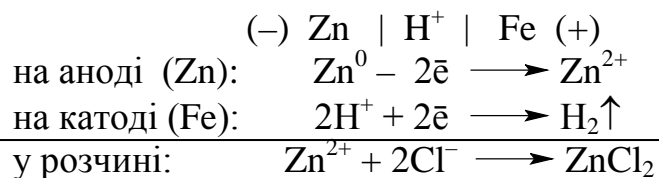
Для порівняння внести в розчин розведеної H₂SO₄ необроблену пластину. На якому зразку швидше утворюється водень?

Приклади розв'язку типових завдань

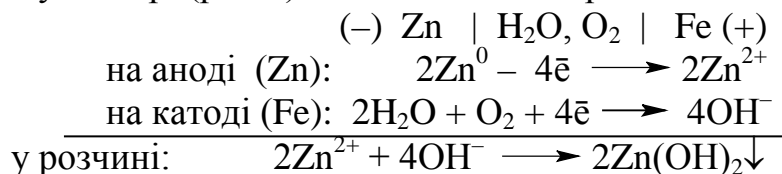
Приклад 1. Опишіть процес електрохімічної корозії, який відбувається на поверхні контактування заліза та цинку (залізний виріб, покритий цинком). Визначте, яке це покриття: анодне чи катодне? Напишіть рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу в разі порушення цілісності покриття: 1) в хлоридній кислоті; 2) у вологому повітрі.

Розв'язання: Оскільки $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 (-0,76\text{В}) < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 (-0,44\text{В})$, то таке покриття є анодним (оскільки залізний виріб покритий більш активним металом). На поверхні контактування цинку та заліза в розчині електроліту виникає гальванопара, в якій цинк є анодом, а залізо – катодом.

У кислому середовищі (HCl → H⁺ + Cl⁻; pH < 7) схема гальванопари:



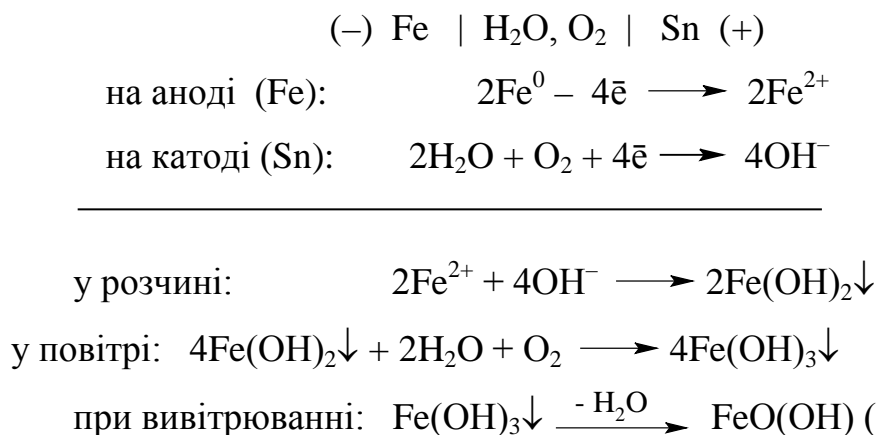
У вологому повітрі (pH=7) схема гальванопари:



Таким чином, продуктами корозії у кислому середовищі є солі (ZnCl_2), а в нейтральному – основи (Zn(OH)_2).

Приклад 2. Опишіть процес електрохімічної корозії, який відбувається на поверхні контакту заліза та олова (залізний виріб, покритий оловом). Визначте, яке це покриття: анодне чи катодне? Напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів у вологому повітрі та визначте склад продуктів.

Розв'язання: $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В} < E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ В}$. В даному випадку залізний виріб покритий менш активним металом – оловом. Тому таке покриття називається катодним. Схема гальванопари:



Приклад 3. Як проходить корозія цинку, що знаходиться у контакті з кадмієм в нейтральному та кислому середовищах? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Який склад продуктів корозії?

Розв'язання: Корозія - це самочинний поверхневий окисно-відновний процес взаємодії металів з оточуючим середовищем, що призводить до їх руйнування. В залежності від механізму процесу розрізняють хімічну, електрохімічну, біологічну та радіаційну корозію. Останні два типи зустрічаються порівняно рідко.

Найбільш небезпечною і розповсюдженою є електрохімічна корозія, яка відбувається за умов утворення мікро- та макрогальванопар у присутності електропровідної рідини (грунтові води, плівка адсорбованої води, розчини електролітів тощо). Швидкість процесу залежить від

різниці електродних потенціалів катода та анода, що утворили гальванопару.

У конкретному випадку цинк за таблицею стандартних електродних потенціалів має більш негативний потенціал (-0,763 В), ніж кадмій (-0,405 В), тому він є анодом, а кадмій – катодом (додаток, табл. 1).

Електрохімічна система цієї гальванопари в різних електролітах зображається як і у випадках гальванічного елемента



При цьому цинк - анод, кадмій - катод: анодний процес однаковий у першому та другому випадках; катодні процеси у нейтральному середовищі: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$; у кислому середовищі: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$.

Оскільки в гальванопарах електроди знаходяться у контакті незалежно від нашої участі, при написанні схем на відміну від гальванічних елементів електроди в гальванопарах символічно замикають дужкою із стрілкою, яка показує напрям потоку електронів, що в гальванопарі завжди напрямлений від аноду до катода. Внаслідок корозії цинк руйнується, а на поверхні кадмію відновлюються молекули кисню, розчиненого у воді, або іони Гідрогену - у випадку кислого середовища. В залежності від умов середовища утворюються різні продукти корозії:

у нейтральному середовищі: $2\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ - гідроксид цинку;

у кислому середовищі в надлишку в розчині залишаються аніони кислотних залишків, що веде до утворення в розчині солей кородуючих металів.

Приклад 4. Залізо, яке має включення міді, помістили у розчин сульфатної кислоти. Наведіть схему і складіть рівняння анодного і катодного процесів, що протікають при корозії.

Розв'язання: Електродний потенціал заліза дорівнює -0,44 В, міді +0,34 В (додаток, табл.1). Оскільки метали знаходяться у контакті в середовищі електроліту, виникає гальванопара, схема якої:



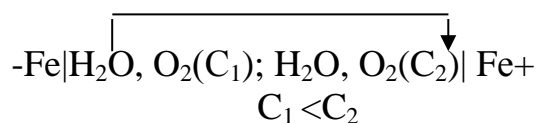
при цьому на аноді іде процес: $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, на катоді (включення міді) - відновлення іонів Гідрогену: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2^0$.

В цілому процес називається корозією заліза з водневою деполаризацією. Продуктом корозії буде розчинна сіль: $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4$.

Приклад 5. Рельєфна ділянка залізного виробу має різну товщину рідкої плівки на поверхні металу і, відповідно, різні концентрації розчиненого в ній кисню. Як буде проходити корозія, що буде виконувати роль катода, що - аноду? Запишіть рівняння електродних процесів.

Розв'язання: Кисень повітря, розчиняючись у водяній плівці, утворює розчини різної концентрації на різних ділянках поверхні в залежності від її мікрорельєфу і товщини плівки.

Ділянки металу в розчині, насиченому киснем, є катодом відносно тих, що контактують з розчином, який містить меншу кількість кисню. Останні відіграють роль аноду. Схематично гальванопару можна зобразити таким чином:



де C_1 і C_2 - концентрації кисню у воді.

Процес корозії виражається рівняннями:

анодний процес: $Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$ катодний процес: $1/2 O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$.

В розчині буде утворюватися гідроксид двовалентного заліза:

$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$, який під впливом кисню повітря окиснюється далі
 $4Fe^{2+}(OH)_2 + O_2^0 + 2H_2O = 4Fe^{3+}(OH)_3$

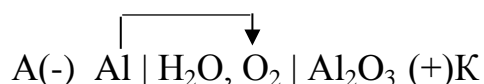
Приклад 6. Як впливає рН середовища на швидкість корозії алюмінію? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії алюмінію.

Розв'язання: Корозії підлягають і цілком чисті метали з однорідною поверхнею. Оскільки характер середовища - один з факторів, що визначає потенціал металу, вплив його на протікання корозійного процесу може бути дуже сильним. Наприклад, зміщення електродного потенціалу алюмінію в бік більш негативних значень у лужному середовищі до -2,35 В при рН = 14 знижує його корозійну стійкість. Сильні кислоти і луги руйнують оксидну плівку алюмінію і метал розчиняється. Реакційна здатність кислот по відношенню до алюмінію залежить як від концентрації, так і від типу аніонів. Кислоти, які містять галогени, інтенсивно руйнують алюміній, причому агресивність їх збільшується із зростанням атомної маси галогену. Найнижча стійкість спостерігається в кислотах середньої і дещо вищої концентрації: вона зростає з підвищенням чистоти металу. В мінеральних кислотах (хлоридній, сульфатній, фтористоводневій (або плавиковій)/ алюміній нестійкий. Фосфорна кислота також агресивна по відношенню до алюмінію.

Алюміній стійкий в концентрованій нітратній кислоті за рахунок пасивації поверхні.

Таким чином, амфотерність $Al(OH)_3$ збільшує швидкість корозії алюмінію при відхиленні рН від 7 як в бік більших, так і в бік менших значень.

Схематично склад гальванопари при корозії алюмінію в атмосфері повітря можна подати таким чином:

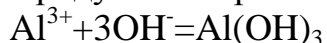


Анодом є алюміній, катодом - оксид алюмінію. При цьому будуть протікати такі процеси:

на аноді: $Al^0 - 3\bar{e} = Al^{3+}$;

на катоді: $3/4 O_2^0 + 1 1/2 H_2O + 3\bar{e} = 3OH^-$.

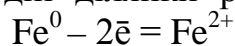
Продуктом корозії буде гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$.



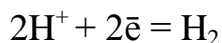
Приклад 7. Як відбувається корозія металічного трубопроводу під впливом блукаючих струмів? Наведіть рівняння електродних процесів.

Розв'язання: Велику роль у корозії підземних споруд відіграє блукаючий електричний струм. Його джерелом є обладнання, яке працює на постійному струмі: електрозварювальні апарати, трамвай, метро, електрифіковані залізниці та ін.

Механізм дії блукаючих струмів наступний. Від позитивного полюса струм по повітряному дроту надходить в двигун і повертається по рейках до негативного полюса джерела. Через неоднорідність рейок при проходженні струму виникають ділянки з більш або менш високим потенціалом (анодні та катодні ділянки). Оскільки рейка контактує з електропровідним середовищем (грунт), при деяких обставинах виникає імовірність витікання струму в землю з анодної ділянки та повернення його на катодну ділянку. Анодні ділянки рейок або труб руйнуються внаслідок окиснення заліза:



На катодних ділянках відновлюються іони Гідрогену:

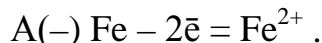


Приклад 8. Які процеси відбуваються при корозії лудженого і оцинкованого заліза при руйнуванні цілісності покриття в кислому і нейтральному середовищі?

Розв'язання: При руйнуванні цілісності покриття утворюються коротко замкнуті гальванічні елементи: залізо-олово, залізо-цинк. Стандартні електродні потенціали заліза, олова та цинку дорівнюють (додат., табл. 1): $E^0(\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$; $E^0(\text{Sn}) = -0,136 \text{ В}$; $E^0(\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$.

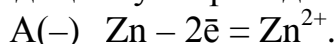
У парі залізо-олово негативним полюсом елементу є залізо, у парі залізо-цинк негативним полюсом є цинк. Тому у парі Fe – Sn електрони від заліза переходять до олова, а у парі Fe – Zn – від цинку до заліза.

У першому випадку залізо окиснюється і є анодом:

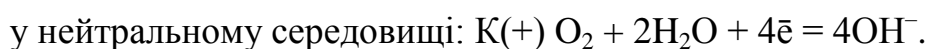
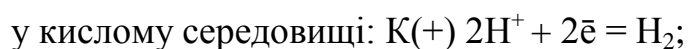


Покриття при порушенні його цілісності не захищає залізо від корозії, а прискорює процес корозії внаслідок утворення коротко замкненого елементу. Оскільки площа анодної ділянки невелика, густина струму і швидкість анодного процесу високі.

У парі Fe – Zn електрони від цинку переходять до заліза. Цинк окиснюється і є анодом:



Електрони, які перейшли від цинку до заліза, утворюють на поверхні заліза електронний бар'єр, який перешкоджає окисненню заліза. Цинкове (анодне) покриття захищає залізо від корозії навіть при руйнуванні його цілісності. Катодні процеси:



Завдання і вправи для самостійної роботи

1. Що називається корозією металів?
2. Які види корозії розрізняють і до яких належить газова корозія?
3. Як відбувається (активно чи ні) корозія заліза у воді, яка не містить розчиненого кисню, або у олії, яка насичена киснем?
4. До якого виду корозії належить утворення на поверхні міді її оксиду при нагріванні та іржі на повітрі?
5. Які види корозії металу викликає горіння рідкого палива, що містить домішки сполук Сульфуру?
6. Які метали у мікрогальванічних елементах (парах) називають анодними, а які – катодними? Чим визначається роль кожного металу?
7. Який газ виділяється на катодному металі мікрогальванічного елемента у кислому середовищі і які іони утворюються при цьому в нейтральному середовищі?
8. Чи однаковим є відношення до корозії технічного і хімічно чистого металу? Що викликає корозію звичайної сталі?
9. Яке залізо кородує швидше – те, що контактує з оловом, або те, що контактує з міддю? Відповідь обґрунтуйте.
10. Як відбувається корозія у випадку пошкодження поверхневого шару оцинкованого і нікельованого заліза при контакті їх з водою?
11. Як відбувається корозія оцинкованого і лудженого заліза в кислоті? Відповідь обґрунтуйте та напишіть електронно-іонні рівняння реакцій, що відбуваються на аноді та катоді.
12. За звичайних умов у вологому повітрі оцинковане залізо при порушенні покриття не ржавіє, тоді як при температурі вище 70°C воно покривається іржею. Чим це можна пояснити? Напишіть електронно-іонні рівняння анодного та катодного процесів корозії оцинкованого заліза у першому та другому випадках.
13. Чому деякі достатньо активні метали, наприклад алюміній, не кородують на повітрі? Назвіть інші метали, які мають аналогічні властивості.
14. Порівняйте здатність до корозії заліза та алюмінію за значеннями стандартних електродних потенціалів, а також за їх поведінкою при контактуванні з водою.
15. Чи з однаковою швидкістю буде покриватися залізний предмет іржею у прісній та морській воді?
16. Чому залізо слабо кородує у розчинах, для яких значення $\text{pH} > 10$?
17. Чому срібло не витісняє водень з розведених кислот? Якщо до срібла, зануреного у кислоту, доторкнутися цинковою паличкою, то на сріблі починається активне виділення водню. Поясніть це явище. Напишіть рівняння реакцій, які при цьому відбуваються.
18. Як впливає pH середовища на швидкість корозії заліза і цинку? Чому? Напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів атмосферної корозії цих металів.

19. Чому залізо досить швидко кородує на повітрі, а більш активний метал алюміній кородує значно повільніше?
20. Чому консервні банки покривають шаром олова, а відра – шаром цинку?
21. Якщо пластинку з чистого цинку занурити у розбавлену кислоту, то виділення водню через деякий час майже припиняється. Але при дотику до цинку мідної палички на останній починається бурхливе виділення водню. Дайте пояснення цьому явищу, напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесу. Напишіть рівняння хімічної реакції.
22. Якщо на сталевий предмет нанести краплю води, то корозії піддається середня, а не зовнішня частина змоченого металу. Після висихання краплі, в її центрі з'являється пляма іржі. Як це пояснити? Яка частина металу, що знаходиться під краплею води є анодом, а яка – катодом? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть електронні рівняння відповідних процесів.
23. Якщо цвях вбити у вологе дерево, то іржею покривається та його частина, яка знаходиться всередині дерева. Чим це пояснити? Анодом чи катодом є ця частина цвяху? Напишіть електронні рівняння відповідних процесів.
24. Цинкову та залізну пластинки занурили у розчин купрум (II) сульфату. Напишіть електронні та іонні рівняння реакцій, що відбуваються на кожній з цих пластинок. Які процеси відбуваються на пластинках, якщо зовнішні кінці їх з'єднати провідником?
25. У розчин електроліту, що містить розчинний кисень, занурили цинкову пластинку і цинкову пластинку, частково вкриту міддю. В якому випадку процес корозії цинку відбувається швидше? Напишіть електронні рівняння анодного та катодного процесів.
26. Залізні бочки застосовують для транспортування концентрованої сульфатної кислоти, але після звільнення від кислоти бочки майже повністю руйнуються внаслідок корозії. Чим це можна пояснити? Що є анодом при цьому, а що – катодом? Напишіть електронні рівняння відповідних процесів.
27. Якщо пластинку з чистого заліза занурити у хлоридну кислоту, то виділення на ній водню відбувається повільно і з часом майже припиняється. Але якщо цинковою паличкою доторкнутися до залізної пластинки, то на останній починається бурхливе виділення водню. Чому? Який метал при цьому розчиняється? Напишіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
28. Які існують способи захисту металів від корозії? Стисло викладіть сутність кожного з них.
29. Для електрохімічного захисту від корозії використовують:
а) протекторний захист – досягається контактом даного металу з іншими; б) катодний захист – приєднання об'єкта, який захищають, до катоду джерела постійного електричного струму. Поясніть, чим

- визначається вибір іншого металу у першому випадку і яке значення відіграє електричний струм від зовнішнього джерела.
30. Які речовини називають інгібіторами корозії? Наведіть приклади.
 31. У чому розходження між хімічною і електрохімічною корозією? Наведіть по одному прикладу кожного виду корозії.
 32. Опишіть атмосферну корозію оцинкованого заліза при частковому порушенні цілісності покриття.
 33. Якою є атмосферна корозія лудженого заліза у випадку часткового порушення цілісності покриття?
 34. Опишіть корозію оцинкованого заліза у випадку часткового порушення цілісності покриття в розведеній сульфатній кислоті.
 35. Наведіть електродні процеси, які спостерігаються при корозії лудженого заліза у випадку часткового порушення цілісності покриття в розведеній сульфатній кислоті.
 36. Поясніть, чому дуже чисте залізо кородує значно слабкіше, ніж технічне? Опишіть атмосферну корозію при контакті залізного і мідного дроту.
 37. У розчин хлоридної кислоти помістили цинкову пластинку і цинкову пластинку, частково покриту міддю. У якому випадку корозія цинку протікає інтенсивніше? Чому?
 38. Опишіть корозію сірого чавуну у вологому повітрі.
 39. Як відбувається корозія вуглецевої сталі в кислому середовищі?
 40. Наведіть реакції, які супроводжують корозію сірого чавуну в кислому середовищі.
 41. Яке покриття металу називають анодним, яке – катодним? Наведіть по одному прикладу таких покриттів.
 42. Метал, що покривається - залізо. Опишіть процеси, що відбуваються, у випадку часткового порушення цілісності анодного покриття в кислому середовищі.
 43. Кілька залізних пластин покрили для захисту від корозії цинком, міддю, хромом, сріблом, нікелем, оловом. Вкажіть анодні і катодні покриття.
 44. Опишіть процеси, що протікають при корозії посрібленого заліза у випадку часткового порушення цілісності покриття у кислому середовищі.
 45. У якому випадку залізо більш захищене від корозії, якщо частково порушена цілісність покриття: а) у випадку оцинкованого заліза; б) у випадку позолоченого заліза? Чому? Опишіть процеси, що протікають у цих випадках у кислому середовищі.
 46. Як впливає рН корозійного середовища на інтенсивність анодного процесу при корозії заліза і алюмінію? Чому?
 47. У чому суть протекторного захисту металів від корозії? Наведіть приклад такого захисту.

48. Яке покриття (анодне чи катодне) більш надійно захищає метал від корозії у випадку часткового порушення цілісності покриття? Опишіть атмосферну корозію оцинкованого і обмідненого заліза.
49. Чому небажаний контакт алюмінієвих і мідних проводів в електричних ланцюгах, що працюють у вологому повітрі? Опишіть процеси, що протікають при цьому.
50. Як протікає атмосферна корозія луженого заліза і луженої міді? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
51. Чи можна з'єднувати алюмінієві аркуші мідними заклепками? Опишіть корозію даної пари металів у лужному середовищі.
52. Як відбувається атмосферна корозія луженого і оцинкованого заліза при порушенні покриття? Складіть рівняння катодного і анодного процесів.
53. Мідь не витискує водень із розведених кислот. Чому? Однак, якщо до мідної пластини, зануреної в кислоту, доторкнутись цинковою, на міді починається бурхливе виділення водню. Поясніть це явище, склавши рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що протікає при цьому.
54. Порівняйте атмосферну корозію у вологому повітрі луженого заліза і луженої міді при порушенні покриття. Складіть рівняння анодного і катодного процесів.
55. В чому полягає суть протекторного захисту металів від корозії? Наведіть приклади протекторного захисту заліза в електроліті, який містить розчинений кисень. Складіть рівняння анодного і катодного процесів.
56. У розчин хлоридної кислоти помістили цинкову пластинку і цинкову пластинку, частково покриту нікелем. В якому випадку процес корозії проходить більш інтенсивно? Відповідь мотивуйте, склавши рівняння відповідних процесів.
57. Яке покриття металу називається анодним і яке катодним? Назвіть декілька металів, які можуть бути анодним і катодним покриттям заліза. Складіть рівняння катодного і анодного процесів, які проходять при корозії заліза, покритого міддю, у вологому повітрі і у сильнокислому середовищі.
58. Залізний виріб покрили цинком. Яке це покриття - анодне чи катодне? Чому? Складіть рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і сульфатній кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому та другому випадках?
59. Залізний виріб покрили свинцем. Яке це покриття - анодне чи катодне? Чому? Складіть рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і соляній кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому та другому випадках?

60. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття - анодне чи катодне? Чому? Складіть електродні рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і у хлороводневій /соляній/ кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому та другому випадках?
61. Чому хімічно чисте залізо більш стійке до корозії, ніж технічне залізо? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів, які проходять при корозії технічного заліза у вологому повітрі і в кислому середовищі.
62. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття анодне чи катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і у хлороводневій /соляній/ кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому та другому випадках?
63. Який метал доцільніше вибрати для протекторного захисту від корозії свинцевої оболонки кабелю: цинк, магній або ж хром? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії. Який склад продуктів корозії?
64. Цинкову і залізну пластинки занурили у розчин сульфату міді. Складіть електронні і іонно-молекулярні рівняння реакцій, що проходять на кожній із цих пластинок. Які процеси будуть проходити на пластинах, якщо зовнішні кінці їх з'єднати провідником?
65. У якому випадку корозія заліза буде проходити швидше: в разі луженого заліза чи оцинкованого? Відповідь мотивуйте.
66. Які процеси протікають при корозії з'єднаних залізної і мідної пластинок, які занурені у морську воду (нейтральне середовище)?
67. Які процеси протікають при корозії мідної пластинки, яка вкрита сріблом, при руйнуванні цілісності покриття в нейтральному середовищі?
68. У чому сутність анодного захисту від корозії? Що таке захисна густина анодного струму? Які процеси протікають на електродах при анодному захисті титану в розчині сульфатної кислоти?
69. Які процеси протікають при корозії мідного дроту, який вкритий оловом, при руйнуванні цілісності покриття в розчині хлоридної кислоти?
70. Яку роль відіграють йони Хлору при корозії алюмінієвого дроту в розчині купрум(II) сульфату? Зобразіть схему короткозамкнутих гальванічних елементів і запишіть рівняння процесів, які протікають на анодних та катодних ділянках при корозії алюмінієвого дроту в цих умовах.
71. Які процеси протікають при корозії залізної пластинки, яка вкрита марганцем, при руйнуванні цілісності покриття в лужному середовищі?
72. Які процеси протікають при корозії сталевий пластинки, яка вкрита міддю, в нейтральному середовищі при руйнуванні цілісності покриття?

За яких умов і чому буде більша швидкість корозія: а) в тонкій плівці вологи, б) в об'ємі розчину?

73. Як відбувається атмосферна корозія лудженого й оцинкованого заліза при порушенні покриття? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
74. Мідь не витісняє водень з розведених кислот. Чому? Однак, якщо до мідної пластинки, яка занурена в кислоту, доторкнутися цинковою, то на міді починається бурхливе виділення водню. Дайте цьому пояснення, склавши електронні рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що протікає.
75. Як відбувається атмосферна корозія лудженого заліза і лудженої міді при порушенні покриття? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
76. Якщо пластинку з чистого цинку опустити в розведену кислоту, то виділення водню, що починається, незабаром майже припиняється. Однак при дотику до цинку мідною паличкою на останній починається бурхливе виділення водню. Дайте цьому пояснення, склавши електронні рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що протікає.
77. У чому сутність протекторного захисту металів від корозії? Наведіть приклад протекторного захисту заліза в електроліті, що містить розчинений кисень. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
78. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів з кисневою і водневою деполяризацією при корозії пари магній – нікель. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?
79. У розчин хлоридної кислоти помістили цинкову пластинку і цинкову пластинку, яка частково вкрита міддю. У якому випадку процес корозії цинку відбувається інтенсивніше? Відповідь мотивуйте, склавши електронні рівняння відповідних процесів.
80. Яке покриття металу називається анодним і яке – катодним? Вкажіть кілька металів, що можуть служити для анодного і катодного покриття заліза. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів, які відбуваються при корозії заліза, яке вкрите міддю, у вологому повітрі й у кислому середовищі.
81. Дві залізні пластинки, частково покриті одна оловом, інша міддю, знаходяться у вологому повітрі. На якій з цих пластинок швидше утвориться іржа? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цих пластинок. Який склад продуктів корозії заліза?
82. Який метал слід вибрати для протекторного захисту від корозії свинцевої оболонки кабелю: цинк, магній чи хром? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії. Який склад продуктів корозії?

83. Якщо занурити в розведену сульфатну кислоту пластинку з чистого заліза, то виділення на ній водню йде повільно і згодом майже припиняється. Але, якщо цинковою пластинкою доторкнутися до залізної пластинки, то на останній починається бурхливе виділення водню. Чому? Який метал при цьому розчиняється? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
84. Цинкову і залізну пластинки занурили в розчин купрум (II) сульфату. Складіть електронні і йонно-молекулярні рівняння реакцій, що відбуваються на кожній з цих пластинок. Які процеси будуть проходити на пластинках, якщо зовнішні кінці їх з'єднати провідником?
85. Як впливає рН середовища на швидкість корозії заліза і цинку? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії цих металів.
86. У розчин електроліту, що містить розчинений кисень, опустили цинкову пластинку і цинкову пластинку, яка частково покрита міддю. У якому випадку процес корозії цинку проходить інтенсивніше? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
87. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів з кисневою і водневою деполяризацією при корозії пари алюміній – залізо. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?
88. Як протікає атмосферна корозія заліза, яка вкрита шаром нікелю, якщо покриття порушене? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Який склад продуктів корозії?
89. Олово спаяне зі сріблом. Який з металів буде окиснюватися при корозії, якщо ця пара металів потрапить у лужне середовище? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
90. Які процеси протікають при корозії залізної пластинки, яка вкрита нікелем, при руйнуванні цілісності покриття в лужному середовищі?

Тестові питання для поточного контролю

- Закінчіть формулювання: «Корозія – це процес самочинного руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, яка призводить до...»:
 - зростання величини енергії Гіббса;
 - зміни властивостей металів;
 - зменшення ентропії;
 - утворення оксидної плівки на поверхні металу.
- Вставте необхідне словосполучення у таке визначення: «Хімічна корозія – це процес самочинного руйнування металів... чи у середовищі неелектролітів».
 - при підвищених температурах;
 - в атмосфері окисних газів;
 - під дією електричного струму;
 - при високих навантаженнях.
- Що називається електрохімічною корозією?

- а) руйнування металів під дією електричного струму;
- б) нерівноважний процес на межі поділу фаз;
- в) окисно-відновна реакція за участю металів, що виявляють невелику стійкість до навколишнього середовища;
- г) руйнування металів, при якому виникає електричний струм.

4. За рахунок чого під час електрохімічної корозії відбувається просторове перенесення електронів:

- а) за рахунок сполучення анода і катода електронним провідником;
- б) завдяки тому, що корозія належить до гетерогенних процесів;
- в) за рахунок просторового розділення процесів окиснення і відновлення;
- г) за рахунок самочинного перебігу корозійних процесів.

5. Виберіть правильне висловлювання щодо електрохімічної корозії.

- а) руйнування металу при його сполученні з оксидами нітрогену;
- б) сполучення металу з киснем повітря;
- в) руйнування металу в середовищі електроліту з виникненням всередині системи електричного струму ;
- г) сполучення металу з оксидами сульфуру.

6. Які з перелічених чинників не впливають на швидкість корозійних процесів: характер продуктів корозії; температура; природа навколишнього середовища; властивості металу?

- а) характер продуктів корозії;
- б) впливають усі перелічені чинники;
- в) не впливає жоден із перелічених чинників;
- г) температура і властивості металу.

7. До якого типу хімічної корозії належить процес руйнування нафтопроводів?

- а) корозія у неелектролітах;
- б) газова корозія;
- в) фретинг-корозія;
- г) контактна корозія.

8. Як називається корозійний процес, що супроводжується поглинанням і відновленням газоподібного кисню?

- а) корозія з кисневою деполяризацією;
- б) атмосферна корозія;
- в) киснева корозія;
- г) корозія з водневою деполяризацією.

9. Чим можна пояснити підвищену схильність більшості металів до корозії?

- а) корозія належить до самочинних процесів, для яких $\Delta G < 0$;
- б) взаємодією металів з навколишнім середовищем;
- в) тим, що у вільному стані атоми металів, які мають на зовнішній оболонці один-два електрони, прагнуть перейти у термодинамічно стійкий стан шляхом позбавлення від валентних електронів і набуття стабільної електронної конфігурації;

- г) тим, що корозія належить до самочинних гетерогенних окисно-відновних процесів, які відбувається на межі поділу фаз, і одночасно поєднує хімічну взаємодію з електрохімічними явищами.
10. В якому випадку йдеться про хімічну корозію?
- а) корозія обшивки корпусу морського судна;
 - б) корозія залізничних рейок;
 - в) корозія водопровідних труб;
 - г) корозія двигунів внутрішнього згоряння.
11. До якого типу корозійних гальванічних елементів можна віднести корозію алюмінієвого листа з мідними гвинтами?
- а) макрогальванічний корозійний елемент;
 - б) мікрогальванічний корозійний елемент;
 - в) корозійна гальванопара;
 - г) корозійна гальваносистема.
12. До якого виду електрохімічної корозії належить руйнування металів, зумовлене ударною дією корозійного середовища?
- а) фретинг-корозія;
 - б) корозійна кавітація;
 - в) корозія під напругою;
 - г) контактна корозія.
13. До якого виду електрохімічної корозії належить руйнування металів, зумовлене тертям корозійного середовища по металу?
- а) фретинг-корозія;
 - б) корозійна кавітація;
 - в) корозія під напругою;
 - г) контактна корозія.
14. Метали з якими значеннями електродних потенціалів виявляють корозійну стійкість у нейтральному середовищі та за наявності кислот-неокисників?
- а) $E_{0Me^{z+}/Me} < -0,413 \text{ В};$
 - б) $-0,413 \text{ В} < E_{0Me^{z+}/Me} < 0;$
 - в) $0 < E_{0Me^{z+}/Me} < 1,228 \text{ В};$
 - г) $E_{0Me^{z+}/Me} > 1,228 \text{ В}.$
15. Метали з якими значеннями електродних потенціалів у кислих середовищах кородують з водневою деполаризацією, а у нейтральних – з кисневою деполаризацією?
- а) $E_{0Me^{z+}/Me} < -0,413 \text{ В};$
 - б) $-0,413 \text{ В} < E_{0Me^{z+}/Me} < 0;$
 - в) $0 < E_{0Me^{z+}/Me} < 1,228 \text{ В};$
 - г) $E_{0Me^{z+}/Me} > 1,228 \text{ В}.$
16. Зазначте ряд металів, здатних кородувати у лужному середовищі.
- а) Mn, Mg, Cu, Cd;
 - б) Na, K, Cs, Li, Rb;
 - в) Ca, Ba, Sr, Ag, Os;
 - г) Al, Zn, Pb, Sn, Ga.
17. Чим пояснюється посилення корозії металів у морській воді?
- а) наявністю аніонів-активаторів Cl^- , Br^- , I^- , які утворюють з конструкційними металами розчинні солі;
 - б) підвищеною густиною морської води порівняно з питною водою;
 - в) наявністю у морській воді розчинених окиснювальних газів;
 - г) тривалим часом перебування металів у морській воді.

18. Метали з якими значеннями електродних потенціалів у нейтральних середовищах кородують лише з кисневою деполяризацією?

- а) $E_{0Me^{z+}/Me} < -0,413 \text{ В}$; б) $-0,413 \text{ В} < E_{0Me^{z+}/Me} < 0$;
в) $0 < E_{0Me^{z+}/Me} < 1,228 \text{ В}$; г) $E_{0Me^{z+}/Me} > 1,228 \text{ В}$.

19. Яку дію виявляють аніони-інгібітори, наявні у корозійному середовищі?

- а) полегшують іонізацію металів завдяки зв'язуванню їх у розчинні комплекси;
б) підвищують рН корозійного середовища, утворюючи лужну реакцію;
в) інтенсифікують корозійні процеси;
г) утворюють з металами важкорозчинні сполуки, які осідають на їх поверхні та гальмують корозійні процеси.

20. Як називається корозійний гальванічний елемент, в якому ділянки з недостатньою кількістю O_2 окиснюються і передають електрони на збагачені киснем ділянки?

- а) система з кисневою деполяризацією;
б) пара диференціальної аерації;
в) мікрогальванічний корозійний елемент;
г) макрокорозійний гальванічний елемент.

21. Як називається метод захисту металу від корозії шляхом нанесення на його поверхню шару більш активного металу?

- а) катодне покриття; б) протекторний захист;
в) анодне покриття; г) катодний захист.

22. Який метал можна використовувати як анодне покриття заліза?

- а) Cu; б) Pt; в) Cr; г) Au.

23. Які процеси проходять на катодних ділянках при атмосферній корозії лудженого заліза при пошкодженні покриття?

- а) $Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0$; б) $Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^0$;
в) $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$; г) $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$.

24. Який метал можна використовувати як катодне покриття заліза?

- а) Cu; б) Na; в) Al; г) Mg.

25. До якого типу покриттів – анодного чи катодного – належить тонкий шар свинцю на сталі, нікелю на сталі?

- а) обидва покриття – анодні;
б) нікелеве покриття – анодне, а свинцеве – катодне;
в) обидва покриття – катодні;
г) свинцеве покриття – анодне, а нікелеве – катодне.

26. Який метал можна обрати як катодне покриття сталі для захисту її від корозії?

- а) Cr; б) Zn; в) Pb; г) Al.

27. Яке покриття буде продовжувати захищати залізо від корозії не тільки механічно, але й електрохімічно навіть при частковому руйнуванні покриття?

- а) оцинковане залізо;
- б) луджене (покрите оловом);
- в) нікельоване залізо;
- г) покрите свинцевою оболонкою.

28. Запропонуйте протекторний захист сталюого виробу від корозії.

- а) з'єднати з позитивним полюсом джерела струму;
- б) покрити виріб більш активним металом;
- в) з'єднати з негативним полюсом джерела струму;
- г) з'єднати з активнішим металом.

29. Який метал можна застосувати як катодне покриття для сталюого виробу?

- а) Zn;
- б) Ni;
- в) Ti;
- г) Cr.

30. Що називається інгібітором корозії?

- а) деполяризатор, наявний у коррозійному середовищі;
- б) речовина, що прискорює процес корозії;
- в) сполука, додавання незначних кількостей якої у коррозійне середовище значно сповільнює швидкість корозії;
- г) сполука, при додаванні якої у коррозійне середовище корозія припиняється.

31. В яких випадках для захисту металів від корозії як органічне покриття використовують мастила?

- а) за необхідності нанесення на метал захисного шару з ізолювальними властивостями;
- б) для запобігання від механічних пошкоджень металевих поверхонь;
- в) при консервації металевих виробів;
- г) якщо всі інші заходи зберігання металів від корозії не підходять.

32. Яка кислота пасивує залізо за рахунок утворення на його поверхні захисної плівки важкорозчинної сполуки?

- а) H_3PO_4 ;
- б) HCl(конц.);
- в) CH_3COOH ;
- г) H_2SO_4 (розв.)

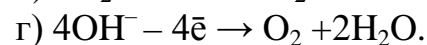
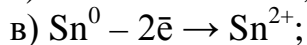
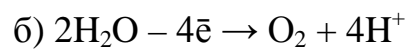
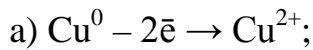
33. Який метод електрохімічного захисту від корозії реалізується, якщо виріб з нержавіючої сталі, що перебуває в окиснювальному середовищі, під'єднують до позитивного полюса джерела постійного струму?

- а) катодний протекторний захист;
- б) анодний протекторний захист;
- в) катодний захист зовнішнім струмом;
- г) анодний захист зовнішнім струмом.

34. Деталі з алюмінію були зіпсовані при потраплянні на них крапель гашеного вапна. Назвіть причину псування алюмінієвих деталей.

- а) деталі були забруднені розчином;
- б) відбулася хімічна взаємодія деталей з гашеним вапном;
- в) відбулася корозія деталей на повітрі за наявності вологи;
- г) відбулася хімічна взаємодія деталей з водою.

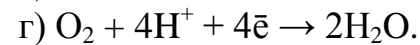
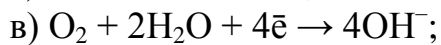
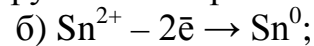
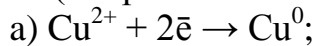
35. З якою метою контакти деяких радіодеталей вкривають шаром золота?
а) для підвищення міцності виробу; б) для підвищення вартості виробу;
в) для збереження виробу від окиснення;
г) для захисту від радіоперешкод.
36. Назвіть компонент забрудненого міського повітря, який є найбільш корозійно активним стосовно металів при високій вологості.
а) CO_2 ; б) CO ; в) N_2 ; г) SO_2 .
37. Як називається метод електрохімічного захисту від корозії, якщо виріб, виготовлений на основі алюмінію, з'єднують з мідною пластиною?
а) катодний протекторний захист; б) анодний протекторний захист;
в) катодний захист зовнішнім струмом;
г) анодний захист зовнішнім струмом.
38. Назвіть середовище, в якому найбільш інтенсивно відбуватиметься корозія сталюого виробу.
а) дистильована вода; б) вода, насичена киснем;
в) вода, насичена сумішшю кисню та вуглекислого газу;
г) вода, крізь яку попередньо пропускали водень.
39. Назвіть, який метал в парі Fe-Ni буде розчинятися в розчині оцтової кислоти і на поверхні якого металу буде виділятися водень.
а) Ni буде розчинятися, а на поверхні Fe буде виділятися водень;
б) Fe буде розчинятися, а на поверхні Ni буде виділятися водень;
в) розчиняються Fe і Ni, а водень буде виділятися на поверхні Fe;
г) розчиняються Fe і Ni, а водень буде виділятися на поверхні Ni.
40. Назвіть вид йонів, наявність яких в розчині буде сприяти руйнуванню захисної оксидної плівки на поверхні алюмінію.
а) S^{2-} ; б) SO_4^{2-} ; в) Cl^- ; г) NO_3^- .
41. Назвіть середовище, в якому найбільш інтенсивно відбуватиметься корозія металічного виробу.
а) окисник в кислому середовищі при підвищеній температурі;
б) відновник в кислому середовищі при кімнатній температурі;
в) окисник в лужному середовищі при низькій температурі;
г) відновник в лужному середовищі при підвищеній температурі.
42. При контакті з яким металом корозія магнію буде відбуватися найбільш інтенсивно.
а) Fe; б) Zn; в) Ni; г) Co.
43. Водень можна отримати при взаємодії цинку з хлоридною кислотою. Назвіть формулу солі, яку необхідно в невеликій кількості додати до розчину хлоридної кислоти, щоб посилити виділення водню.
а) Na_2SO_4 ; б) BaSO_4 ; в) CuSO_4 ; г) PbSO_4 .
44. Назвіть метал, покриття з якого не захистить залізо від іржавіння, якщо поверхня покриття виявиться ушкодженою.
а) Mg; б) Sn; в) Al; г) Zn.
45. Які процеси проходять на анодних ділянках луженої (покритої оловом) міді при атмосферній корозії у випадку порушення покриття?



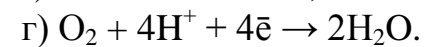
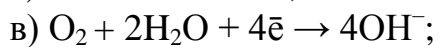
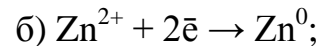
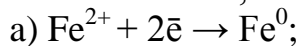
46. Для прискорення процесу розчинення цинку в хлоридній кислоті в розчин додають невелику кількість мідного купоросу. Назвіть речовину, на поверхні якої виділяється водень.

а) мідь; б) цинк; в) мідь і цинк; г) мідний купорос.

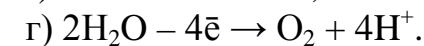
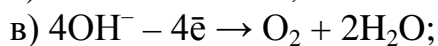
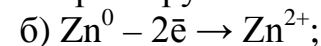
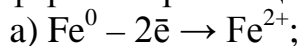
47. Які процеси проходять на катодних ділянках при атмосферній корозії луженої (покритої оловом) міді при порушенні покриття?



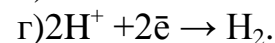
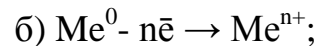
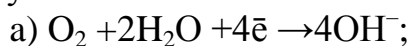
48. Які процеси проходять на катодних ділянках при атмосферній корозії оцинкованого заліза, якщо покриття порушене?



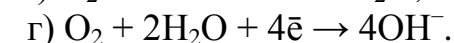
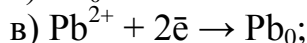
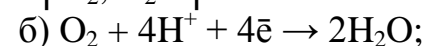
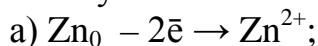
49. Зазначте процеси, що спостерігаються на анодних ділянках при атмосферній корозії оцинкованого заліза при порушенні покриття?



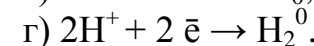
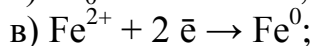
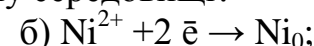
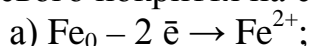
50. Виберіть схему вторинної реакції, що може відбуватися під час корозії металу.



51. Які процеси проходять на катодних ділянках при порушенні покриття в корозійному гальванічному елементі $\text{Zn} \mid \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pb}$?



52. Які процеси відбуваються на катодних ділянках при пошкодженні нікелевого покриття на сталі у кислому середовищі?



53. Як протектор для захисту від корозії заліза можна використати

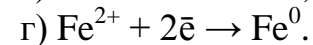
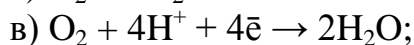
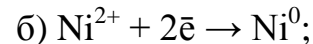
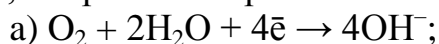
а) мідь;

б) марганець;

в) свинець;

г) цинк.

54. Які процеси проходять на катодних ділянках при атмосферній корозії заліза, покритого шаром нікелю?



55. Що відбувається під час корозії металу з водневою деполяризацією?

а) окиснення H_2 на анодних ділянках;б) відновлення H^+ на катодних ділянках;

в) зменшення електродного потенціалу металу;

г) виділення H_2 на анодних ділянках

56. На підставі значень стандартних електродних потенціалів, оберіть метал з найбільшою відновною активністю.

а) Ti;

б) Au;

в) Hg;

г) Mg.

Тема 3. Електроліз

План

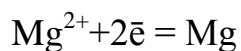
1. Основні поняття процесу електролізу.
2. Окисно-відновні процеси при електролізі.
3. Особливості електролізу розчинів та розплавів солей.
3. Кількісні розрахунки. Закони Фарадея.

Питання для поглибленого самостійного вивчення.

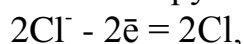
1. Електроліз розплавів.
2. Електроліз водних розчинів без виділення металів.
3. Сучасні енергоефективні технології, які застосовуються для модернізації процесу електролізу.

Під час роботи гальванічного елемента хімічна енергія перетворюється в електричну, а при пропусканні електричного струму крізь розчин електроліту електрична енергія перетворюється у хімічну. Окисно-відновні процеси, що відбуваються на електродах під час проходження постійного електричного струму через розчин (або розплав) електроліту, називаються *електролізом*.

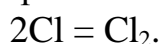
Найчастіше електролізу піддають розчини та розплави солей. При проходженні струму крізь розплав $MgCl_2$ катіони магнію під дією електричного струму рухаються до негативного електроду та взаємодіють з електронами, які приходять по зовнішньому ланцюгу. Відбувається відновлення:



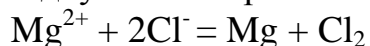
Аніони хлору переміщуються до позитивного електроду, віддають зайві електрони та окиснюються. При цьому первинним процесом є електрохімічна стадія - окиснення іонів хлору:



а вторинним - зв'язування утворених атомів хлору в молекули:



Враховуючи наведені електродні процеси, отримуємо рівняння окисно-відновної реакції, яка відбувається при електролізі розплаву $MgCl_2$:



Ця реакція не може відбуватися самовільно. Енергія, яка необхідна для її проходження, надається від зовнішнього джерела струму.

Електроліз здійснюється в електролізерах, які складаються з електролітичної ванни, двох електродів (катода та анода), занурених у розчин (або розплав) електроліту, та джерела постійного електричного струму. Електрод, приєднаний до негативного полюсу джерела струму, називається *катодом*, а до позитивного – *анодом*. При електролізі використовують як металеві, так і неметалеві електроди. Аноди можуть бути активними (розчинними) та інертними (нерозчинними). Активний

анод при електролізі окиснюється і надсилає до розчину іони, при цьому його маса з часом зменшується. Інертні електроди в електрохімічних перетвореннях участі не беруть, вони здійснюють контакт електроліту з зовнішнім ланцюгом. Їх виготовляють з графіту, вугілля, платини.

При електролізі, як і в гальванічному елементі, на катоді відбувається процес відновлення катіонів, а на аноді – процес окиснення аніонів. Але при електролізі катод має негативний заряд, а анод - позитивний. Розподіл зарядів електродів є протилежним тому, який спостерігається при роботі гальванічного елементу. Справа в тому, що процеси, які відбуваються при електролізі, зворотні процесам, що йдуть при роботі гальванічного елементу. При електролізі хімічна реакція відбувається за рахунок енергії електричного струму, який підводиться ззовні. При роботі гальванічного елементу енергія самовільної хімічної реакції, яка проходить в ньому, перетворюється в електричну енергію.

При розгляді механізму електролізу водних розчинів електролітів необхідно враховувати наявність, крім іонів електроліту, іонів Гідрогену і гідроксид-іонів, що утворюються внаслідок незначної дисоціації води за схемою:

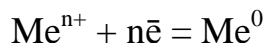


В електричному полі йони Гідрогену переміщуються до катоду, а іони OH^- - до аноду.

Таким чином, біля катоду можуть розряджатися як катіони електроліту, так і катіони Гідрогену. Аналогічно, біля аноду можуть відбуватися як розряд аніонів електроліту, так і гідроксо - іонів. Крім цього молекули води можуть електрохімічно окиснюватись або відновлюватись.

Електрохімічні процеси, які відбуваються біля електродів при електролізі, будуть залежати від відносних значень електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем. На катоді будуть відновлюватись форми електрохімічних систем, які мають найбільше значення електродного потенціалу, а на аноді будуть окиснюватись форми систем з найменшим електродним потенціалом.

При пропусканні електричного струму через розчин будь-якого електроліту до катоду прямують катіони Гідрогену і катіони металів. Окисно-відновні процеси біля поверхні катоду відбуваються згідно величин їх електродних потенціалів. На катоді відновлюються легше катіони металів, електродний потенціал яких більший потенціалу Гідрогену. Ці метали розміщені в ряді напруг після Гідрогену (від Cu^{2+} до Pt^{2+}). При електролізі розчинів їх солей на катоді відбувається лише відновлення катіонів металів:

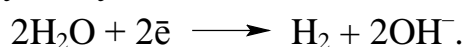


Однак, на катоді можуть відновлюватись іони металів, що розміщені в ряді напруг до Гідрогену, але поблизу нього.

Ступінь легкості, з якою розряджаються іони металів, визначається положенням металів в ряді напруг. В першу чергу на катоді відновлюються катіони металів з найбільшими значеннями стандартних електродних потенціалів.

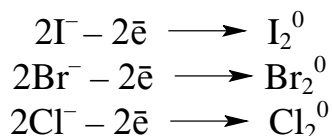
Слід відмітити, що здатність йонів металів розряджатись на катоді визначається не тільки величиною їх електродного потенціалу, але і концентрацією їх в розчині. Якщо концентрація H^+ - іонів незначна, а іонів металу велика, то розряджаються останні. При відповідних концентраціях іонів всі метали, крім розташованих на початку ряду напруг (до алюмінію включно), можуть бути виділені на катоді при електролізі.

Катіони металів, які мають малу величину електродних потенціалів (від Li^+ до Al^{+3}), при електролізі водних розчинів, на катоді не відновлюються. При цьому відбувається відновлення Гідрогену води:

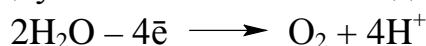


При електролізі водних розчинів, які містять катіони металів, що знаходяться в ряді напруг між алюмінієм та Гідрогеном, відбувається одночасне відновлення катіонів металів і Гідрогену води, а при електролізі водних розчинів, які містять катіони металів з додатними значеннями стандартних електродних потенціалів, відбувається тільки їх відновлення на катоді.

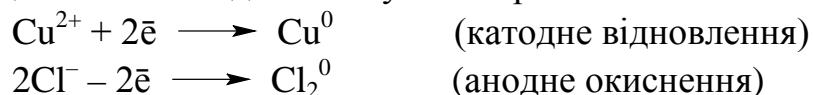
На аноді також відбуваються реакції, характер яких залежить від природи аніонів розчинених солей. Так, в ряду аніонів S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , (H_2O) , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- , F^- зменшується здатність аніонів окиснюватися (розряджатися на аноді). Якщо, наприклад, в розчині містяться аніони галогенів, то на аноді виділяються вільні галогени (крім F^-):



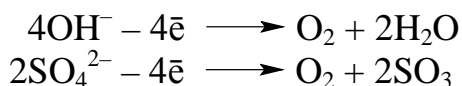
При електролізі водних розчинів, які містять аніони оксигеновмісних кислот (а також іони F^-), відбувається окиснення води:



При електролізі розплавів солей безоксигенних кислот, наприклад $CuCl_2$, електродні процеси можна подати наступними рівняннями:



При електролізі розплавів основ та солей оксигеновмісних кислот на аноді виділяється кисень:



Якщо катодні процеси при електролізі звичайно зводяться до відновлення тих або інших катіонів розчину електроліту, то анодні

процеси можуть відбуватися по-різному в залежності від природи речовин самих анодів.

У випадку нерозчинних електродів на аноді окиснюються або аніони кислотних залишків, гідроксид-аніони. Якщо процес електролізу відбувається на розчинних анодах, то має місце їх анодне розчинення, а не розрядження аніонів з розчину електроліту.

Мінімальна різниця потенціалів, яку необхідно створити, щоб електроліз відбувався, називається *напругою розкладання* (E_p).

Теоретичне значення $E_p^{\text{теор.}}$ дорівнює різниці між стандартними електродними потенціалами анодного та катодного процесів:

$$E_p^{\text{теор.}} = E_{\text{аніона}} - E_{\text{катіона}},$$

ця різниця є ЕРС внутрішнього гальванічного елемента, який виник в результаті виділення на електродах продуктів електролізу; ця ЕРС має напрям, протилежний зовнішній ЕРС (джерела струму). Тому практична величина $E_p^{\text{практ.}}$ повинна бути більша, ніж $E_p^{\text{теор.}}$.

Різниця між величинами практичної та теоретичної напруг розкладання називається *перенапругою розкладання*:

$$\eta = E_p^{\text{практ.}} - E_p^{\text{теор.}}$$

Величина η залежить від перенапруг на катоді ($\eta_{\text{кат.}}$) і аноді ($\eta_{\text{ан.}}$), від матеріалу електродів, їх поверхні та конфігурації, від природи і концентрації електроліту та інших факторів.

Перенапруга (її ще називають електрохімічна поляризація) зумовлюється сповільненістю власно електрохімічних стадій електродного процесу - окиснення та відновлення.

Перенапруга виділення більшості металів на катоді, як правило, невелика. При мінімальній густині струму вона коливається у межах 10^{-3} - 10^{-1} В, а деякі метали (Au, Hg, Sn, Pb) виділяються з водних розчинів їх солей майже зовсім без перенапруги.

Високих значень перенапруга досягає під час виділення водню і кисню. Водень на катоді виділяється при потенціалі, більш від'ємному, ніж рівноважний потенціал, який відповідає рН даного розчину. Перенапруга виділення водню залежить від природи катода і стану його поверхні. Найменшою є перенапруга виділення водню на золоті та гладкій платині, а на губчастій платині вона взагалі відсутня. За збільшенням величини перенапруги виділення водню метали можна розташувати у ряд: Ag, Ni, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn, Hg.

Перенапруга виділення кисню на аноді виявляється у зміщенні його потенціалу від рівноважного потенціалу кисневого електроду в бік додатних значень при відповідному рН. При цьому потенціал анодного виділення кисню набуває настільки великих значень, що задовго до їх досягнення більшість металевих анодів стають нестійкими і розчиняються.

Воднева і киснева перенапруги відіграють подвійну роль в електрохімічних процесах. Їх негативна дія пов'язана з додатковою

витратою електроенергії при промисловому одержанні H_2 і O_2 електролітичним способом. Однак у деяких випадках перенапруга є корисною, оскільки дозволяє проводити такі електрохімічні процеси, які без перенапруги неможливі.

Слід зазначити, що явище поляризації виникає не тільки при електролізі, але і під час будь-яких електрохімічних процесів, у тому числі при роботі гальванічного елемента і у випадку електрохімічної корозії.

Отже, на поляризацію впливають наступні чинники: густина струму, природа і стан поверхні електрода, склад і концентрація електроліту, температура, швидкість перемішування тощо. Залежно від того, вплив якого чинника відіграє найбільш помітну роль, розрізняють ще декілька видів поляризації.

Концентраційна поляризація зумовлюється різницею між концентрацією електроліту в об'ємі розчину і концентрацією безпосередньо біля електрода. Концентраційна поляризація підвищується, якщо зростає густина струму, сповільнюється дифузія, зменшується концентрація реагенту або збільшується розмір дифузійного шару - тонкого шару біля поверхні електрода, де перемішування не відбувається (конвекція відсутня), а молекули переміщуються лише завдяки дифузії. Концентраційна поляризація при електролізі - шкідливе явище, яке призводить до непродуктивної витрати електроенергії. Певною мірою її можна знизити, перемішуючи електроліт і підвищуючи температуру, але повністю усунути її не вдається.

Хімічна поляризація виникає при зміні складу поверхні електрода внаслідок його реакції з середовищем чи з електролітом при проходженні струму.

Газова поляризація спостерігається при виділенні газоподібних продуктів в ході електрохімічних процесів. Поверхня електрода покривається шаром адсорбованого газу, що змінює значення електродного потенціалу. При високій густині струму кількість газу, що виділяється, може бути настільки значною, що електрод повністю ізолюється і процес припиняється.

Газову поляризацію зменшують за допомогою деполіаризаторів - речовин, що реагують з атомарними газами, утворюючи рідку речовину. Наприклад, катодними деполіаризаторами для атомарного водню можуть бути сильні окисники ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2), які окиснюють H^0 до води, а анодними деполіаризаторами для атомарного кисню - сильні відновники (Na_2SO_3 , Na_3PO_3), які зв'язують атоми O у момент їх розрядки.

З кількісної сторони процес електролізу вперше було вивчено в 30-х роках XIX століття М. Фарадеєм, який встановив наступні закони (*закони Фарадея*):

I закон Фарадея: маса речовини, яка виділяється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, яка проходить крізь електроліт.

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau,$$

де Q – кількість електрики, Кл;

k – електрохімічний еквівалент, г/А·с;

I – сила струму, А;

τ – час проведення електролізу, с.

Електрохімічним еквівалентом називають масу речовини, яка виділяється на електроді при проходженні одиниці кількості електрики. За одиницю кількості електрики прийнятий 1 Кл = 1 А·с.

II закон Фарадея: при проходженні однакової кількості електрики крізь розчини (або розплави) різних електролітів маси речовин, що виділилися на електродах, пропорційні їх еквівалентним масам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}}.$$

Враховуючи I закон Фарадея маємо наступний вираз:

$$\frac{k_1 \cdot Q}{k_2 \cdot Q} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}}, \quad \text{звідси} \quad \frac{E_{m_1}}{k_1} = \frac{E_{m_2}}{k_2} = \text{const} = F$$

Відношення еквівалентної маси будь-якої речовини до його електрохімічного еквівалента є сталою Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл або 26,8 А·год.

Таким чином, кількість електрики, що дорівнює 1 F, відновлює на катоді та окиснює на аноді 1 моль-еквівалент будь-якої речовини, незалежно від її природи.

Обидва закони поєднуються загальною формулою:

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot E_m}{F},$$

де m – маса відновленої або окисненої речовини, г;

E_m – еквівалентна маса речовини, г/моль;

I – сила електричного струму, А;

τ – час проведення електролізу, с;

F – стала Фарадея, 96500 Кл/моль.

Це рівняння дає змогу визначати масу речовини, що виділяється на електроді, її еквівалент, сталу Авогадро тощо.

Показником ефективності електролізу є вихід за струмом (ВС), який визначають за відношенням маси речовини, фактично одержаної за даних умов ($m_{\text{факт.}}$), до маси речовини, теоретично розрахованої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теор.}}$):

$$BC = \frac{m_{\text{прак.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

На практиці доводиться зустрічатися з уявним відхиленням від законів Фарадея. Причини таких відхилень часто пов'язані із зайвими побічними явищами на електродах і в об'ємі електроліту.

Експериментальна робота №3

Електроліз розчинів солей

Мета роботи: дослідити протікання електродних процесів при електролізі водних розчинів солей.

Обладнання і реактиви. Джерело постійного струму, графітові електроди, електролізер, скляний кристалізатор, наждачний та фільтрувальний папір, металева пластинка, фенолфталеїн, розчини сульфату натрію та сульфату купруму.

Дослід 1. Електроліз розчину солі купруму з графітовими і мідними електродами

Налити в електролізер розчин CuSO_4 , опустити в нього графітові електроди і пропустити через розчин електричний струм. Через декілька хвилин припинити електроліз і відмітити на катоді червоний наліт міді. Написати рівняння анодного і катодного процесів. Який газ виділяється на катоді?

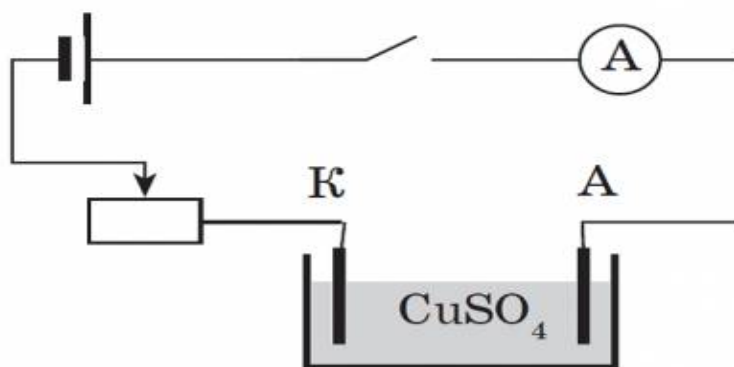


Рис. 3.1. Схема установки для проведення електролізу розчину CuSO_4

Поміняти місцями електроди в електроліті, внаслідок чого анод буде покритим міддю. Знову пропустити електричний струм. Що відбувається з міддю на аноді? Яка речовина виділяється на катоді?

Написати рівняння анодного і катодного процесів.

Описати явища, що спостерігаються, записати рівняння відповідних реакцій. Відповісти на поставлені питання.

Дослід 2. Електроліз стануму (II) хлориду

Заповнити електролізер розчином хлориду стануму (II). В обидва коліна електролізера опустити графітові електроди і сполучити їх з

джерелом постійного струму. Спостерігати на катоді появу блискучих кристалів металічного олова. Окиснення чи відновлення олова відбувається на катоді? Написати рівняння катодного процесу. Довести утворення вільного хлору на аноді, для чого через 4-5 хв пропускання електричного струму вийняти анод з електролізера, додати в анодний простір по 3-4 краплі розчинів KI і крохмального клейстера. Спостерігати появу синього забарвлення. Записати рівняння анодного процесу. Описати явища, що спостерігаються, і відповісти на поставлені в ході роботи питання.

Дослід 3. Електроліз розчину сульфату натрію

Змішати розчин Na_2SO_4 з нейтральним розчином лакмусу і залити одержаний розчин в електролізер. Пропустити через розчин електричний струм і відмітити зміну забарвлення в обох колінах електролізера.

Написати рівняння катодного і анодного процесів, що протікають при електролізі розчину Na_2SO_4 . Які речовини виділяються на аноді і катоді? Пояснити зміну забарвлення лакмусу в катодному і анодному просторах.

Дослід 4. Виготовлення визначника полюсів джерела струму

Приєднати до кожного полюсу джерела струму шматок дроту. На фільтрувальний папір, покладений на скло, нанести 3 краплі розчину NaCl або Na_2SO_4 і 1-2 краплі фенолфталеїну. Вільні кінці дротів притиснути до змоченого фільтрувального паперу на деякій відстані один від одного.

Біля якого полюсу з'явилося малинове забарвлення? Пояснити явище, що спостерігалось, написавши рівняння відповідної реакції.

Дослід 5. Електричне «ПЕРО»

«Пером» є мідний стержень, діаметр якого складає близько 2-3 мм. Кінець його закруглюють напилком, дрібним наждачним папером, а потім полірують.

Готують 50-100 г 10% - ного розчину сульфату натрію, додають до нього 4-5 крапель спиртового розчину фенолфталеїну і цим розчином просочують у скляному кристалізаторі аркуш фільтрувального паперу розміром приблизно 20×30 см. Зайвій рідині дають стекти.

Писати електричним «пером» можна тільки на вологому папері. Вологий аркуш кладуть на скло і притискають з краю по всій довжині металевою (мідною, алюмінієвою чи залізною) пластинкою. Її з'єднують дротиком з додатним полюсом батареї, напруга якої 6-12 В (2-3 батареї кишенькового ліхтарика з'єднують послідовно). Полюс батареї з'єднують провідником з «пером» і, не дуже натискаючи, повільно пишуть ним на вологому папері. З-під «пера» з'являються знаки малинового забарвлення.

Коли «перо» торкається вологого паперу, у розчині відбувається електроліз. Біля катода – «пера» - утворюється луг, а точніше аніони OH^- , які і забарвлюють фенолфталеїн.

Аркуш паперу можна змочити сумішшю водних розчинів хлориду натрію і тіоціанату калію чи амонію. Залізний штифт, цвях або учнівське перо з'єднують з позитивним полюсом батареї і пишуть електричним «пером» на вологому папері. З'являються криваво-червоні знаки. Пояснити це явище.

Приклади розв'язку типових завдань

Приклад 1. Чому дорівнює електрохімічний еквівалент Cu(II) ?

Розв'язання:
$$\frac{E_{\text{Cu(II)}}}{K_{\text{Cu(II)}}} = 96500 \text{ Кл}, \quad \text{звідси} \quad K_{\text{Cu(II)}} = \frac{E_{\text{Cu(II)}}}{96500},$$

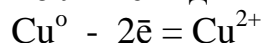
оскільки
$$E_{\text{Cu(II)}} = \frac{A}{B} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г/моль}, \quad \text{то}$$

$$K_{\text{Cu(II)}} = \frac{31,77}{96500} = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ г/Кл} \quad \text{або} \quad K_{\text{Cu(II)}} = \frac{31,77}{26,8} = 1,185 \text{ г/А·год.}$$

Приклад 2. Як проходить електроліз водного розчину сульфату купруму на мідному аноді? Запишіть електродні процеси.

Розв'язання. На катоді відновлюються іони Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$. При анодному процесі можуть піддаватися окисненню як сам мідний анод, так і йони SO_4^{2-} за схемою $2 \text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Проте другий процес значно енергоємніший, ніж перший. Тому при електролізі окиснюється практично лише мідний анод. Йде процес:



Концентрація сульфату купруму у розчині в результаті цього зберігається постійною.

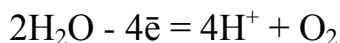
При певних умовах під час електролізу на аноді подібно до міді поведуть себе і деякі інші метали, наприклад: золото, срібло, цинк, кадмій, нікель, залізо та інші. Аноди, виготовлені з цих металів, перетворюються під час електролізу в катіони та одержали назву розчинних.

Окрім розчинних, використовуються нерозчинні аноди, які в умовах електролізу не перетворюються в йони і не дають розчинних продуктів електролізу. До таких нерозчинних анодів відносяться платина, іридій, графіт, вугілля, а в окремих умовах нерозчинними стають і аноди з заліза, нікелю, золота, свинцю, алюмінію та інші. На нерозчинних анодах проходить окиснення відновників, які знаходяться в розчині.

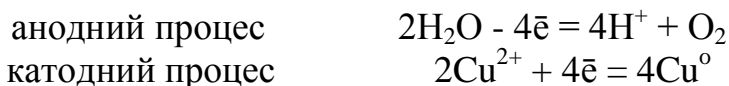
Приклад 3. Як проходить електроліз водного розчину сульфату купруму з графітовим анодом? Запишіть електродні процеси.

Розв'язання. При електролізі цього розчину, як згадувалося вище, на катоді відновлюються йони Cu^{2+} . До аноду рухаються йони SO_4^{2-} , але для

їх окиснення до йонів $S_2O_8^{2-}$ необхідний анодний потенціал +2,01 В. Крім того сама вода приймає участь у реакціях як відновник за наступною реакцією:



і для її проведення необхідний електродний потенціал, який дорівнює +1,23 В. Отже, на аноді проходить процес окиснення води з утворенням йонів H^+ та газоподібного кисню. Електроліз у цьому випадку буде виражатися схемою:



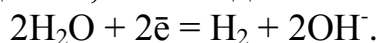
В прианодному просторі створюється кисле середовище розчину.

Таким чином, при електролізі водних розчинів, в яких беруть участь оксигеновмісні аніони електроліту з найвищими ступенями окиснення (NO_3^- , PO_4^{3-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , ClO_4^- та ін.), які, хоч і можуть окиснюватися, але потребують для цього значного анодного потенціалу (зокрема, SO_4^{2-} та F^-), біля аноду проходить окиснення води з виділенням кисню.

Приклад 4. Як проходить електроліз водного розчину кухонної солі (NaCl)? Запишіть електродні процеси.

Розв'язання. Вода може брати участь у хімічних реакціях при електролізі не лише як відновник, а й як окисник. Ця властивість води виявляється при електролізі розчинів солей активних металів, наприклад, натрію.

Для відновлення йонів натрію, які знаходяться у розчині, необхідний катодний потенціал -2,71 В. Вода як окисник реагує за схемою:



Ця реакція проходить при катодному потенціалі -0,41 В. І тому при пропусканні струму через розчин хлориду натрію біля катода відновлюється вода та виділяється вільний водень, а катодний простір насичується йонами OH^- , які з йонами Na^+ утворюють розчин NaOH. На аноді проходить окиснення хлорид-йонів та виділення елементарного хлору:



Аналогічно проходить процес електролізу водних розчинів солей металів, електродний потенціал яких менший, ніж у марганцю.

Приклад 5. Навести схему електролізу водного розчину NaCl, якщо анод нерозчинний - вугільний (графіт).



Біля катода накопичуються молекули NaOH.



Рис. 3.2. Електроліз водного розчину NaCl

Приклад 6. Навести схему електролізу водного розчину NaCl з розчинним мідним анодом.

Розв'язання:



На аноді відбувається окиснення атомів міді, які віддають електрони легше, ніж іони Cl⁻. В розглянутому прикладі з електролітом не відбувається ніяких хімічних змін, кількість NaCl не змінюється і тільки мідний анод поступово розчиняється при проходженні струму.

Приклад 7. Навести схему електролізу розплаву NaCl на вугільних електродах.

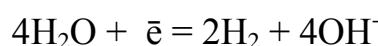
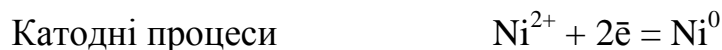
Розв'язання:



При електролізі розплавів носіями електричних зарядів є тільки іони самого електроліту. Вода в електродних процесах не бере участі, оскільки вона в розплавах відсутня.

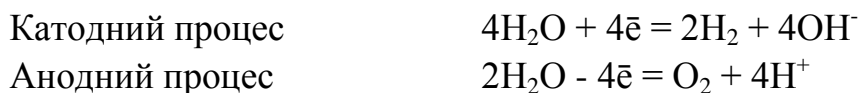
Приклад 8. Навести схему електролізу водного розчину Ni(NO₃)₂ (анод розчинний – нікелевий).

Розв'язання:

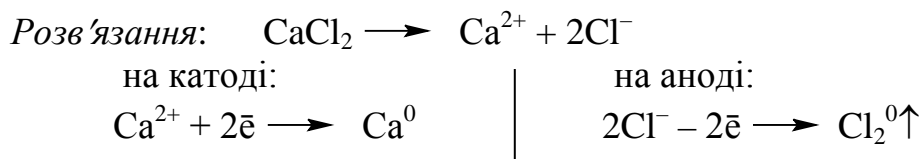


Приклад 9. Навести схему електролізу водного розчину K₂SO₄; анод нерозчинний - платиновий.

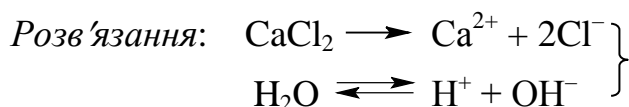
Розв'язання: при електролізі розкладається вода. Біля аноду накопичується H₂SO₄, а біля катоду KOH.



Приклад 10. Визначте продукти електролізу розплаву CaCl_2 (анод нерозчинний).



Приклад 11. Визначте продукти електролізу розчину CaCl_2 (анод нерозчинний).

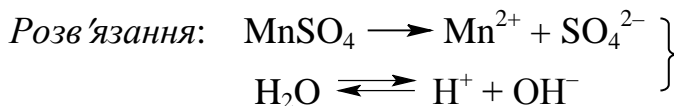


Катіони Ca^{2+} з водного розчину не можуть відновлюватися на катоді, тому електродні процеси відбуваються наступним чином:

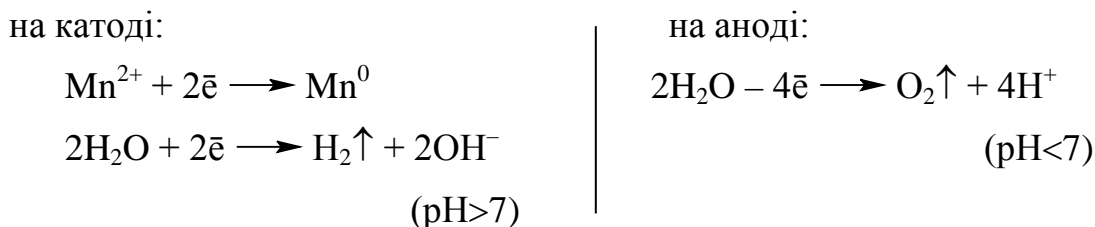


Отже, при електролізі розчину CaCl_2 на катоді виділяється H_2 і в прикатодному просторі накопичуються OH^- -іони ($\text{pH} > 7$). На аноді утворюється Cl_2 .

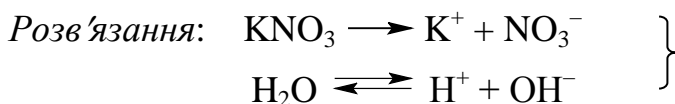
Приклад 12. Визначте продукти електролізу розчину MnSO_4 (анод нерозчинний).



При електролізі розчинів солей, які містять метали, що розташовані в електрохімічному ряді напруг від мангану до водню, на катоді одночасно відбуваються два процеси: процес відновлення катіонів металу та відновлення водню з води. На аноді іони SO_4^{2-} не можуть окиснюватись, тому на аноді відбувається розкладання молекул води:

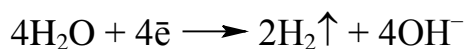


Приклад 13. Визначте продукти електролізу розчину KNO_3 (анод нерозчинний).

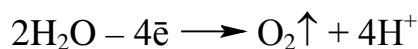


Іони даної солі не можуть відновлюватися на катоді та окиснюватися на аноді. Отже, в такому випадку електродні процеси обумовлюються лише розкладанням молекул води:

на катоді:



на аноді:



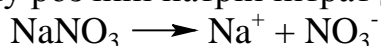
Приклад 14. При рафінуванні міді струмом силою в 50 А за 5 год виділилось 281 г чистої міді. Якому виходу за струмом це відповідає?

Розв'язання: 1) $m = \frac{I \cdot \tau \cdot E}{F} = \frac{50 \cdot 180000 \cdot 31,77}{96500} = 296,3 \text{ г};$

2) $\text{BC} = \frac{m_{\text{прак.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{281}{296,3} \cdot 100 = 94,8\% .$

Приклад 15. Електричний струм силою 6 А пропускали через водний розчин натрій нітрату протягом 1,5 години. Написати рівняння процесів, що відбуваються при електролізі з інертним анодом. Які речовини та в якій кількості виділяються на електродах?

Розв'язання. У водному розчині натрій нітрат дисоціює за схемою:



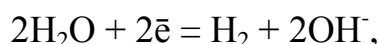
К (-)

А (+)

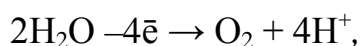
$\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$

$\text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$

Стандартний електродний потенціал системи $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ дорівнює -2,71 В. Стандартний електродний потенціал відновлення води -0,41 В. Тому на катоді буде відбуватися електрохімічне відновлення води, що супроводжується виділенням водню:

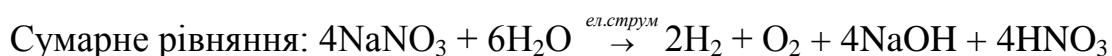


а іони Na^+ і OH^- будуть накопичуватися в катодному просторі. На аноді буде відбуватися електрохімічне окиснення води, що призводить до виділення кисню:



а іони NO_3^- , H^+ будуть накопичуватися в анодному просторі.

Таким чином, одночасно з виділенням водню і кисню при електролізі водного розчину натрій нітрату утворюється натрій гідроксид (у катодному просторі) і нітратна кислота (в анодному просторі), якщо між катодом і анодом розташована діафрагма.



Обчислимо кількість утвореного кисню і водню по першому закону Фарадея:

$$V = \frac{V_e \cdot I \cdot \tau}{F}$$

Оскільки за нормальних умов еквівалентний об'єм водню дорівнює 11,2 л, кисню – 5,6 л, а $t = 1,5$ години, то одержуємо:

$$V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 1,5}{26,8} = 3,76 \text{ л}; \quad V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 1,5}{26,8} = 1,88 \text{ л};$$

Відповідь: $V_{H_2} = 3,76 \text{ л}; V_{O_2} = 1,88 \text{ л}$.

Приклад 16. При електролізі розчину купрум (II) сульфату на аноді виділилось 168 см^3 кисню за н.у. Скільки грамів міді виділилося на катоді?

Розв'язання. Використовуючи закон еквівалентів, запишемо:

$$\frac{V_{O_2}}{m_{Cu}} = \frac{EV_{e(O_2)}}{Em_{e(Cu)}}$$

Отже, маса міді: $m_{Cu} = \frac{V_{O_2} \cdot Em_{e(Cu)}}{EV_{e(O_2)}} = \frac{0,168 \cdot 64/2}{5,6} = 0,96 \text{ г}$. (об'єм кисню

виражаємо в системі СІ: $168 \text{ см}^3 = 168 \text{ мл} = 0,168 \text{ л}$).

Відповідь: $m_{Cu} = 0,96 \text{ г}$.

Приклад 17. Електричний струм силою 2,5 А, проходячи через розчин електроліту, за 30 хвилин виділяє з розчину 2,77 г двовалентного металу. Визначите, який це метал.

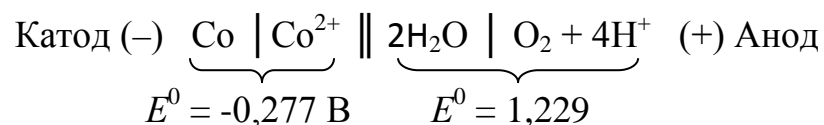
Розв'язання. Використовуючи закон Фарадея ($m = m_e \cdot I \cdot t / F$), розрахуємо еквівалентну масу цього металу по формулі:

$m_e = (m \cdot F) / (I \cdot t)$; $m_e = \frac{2,772 \cdot 96}{2,5 \cdot 0,5} = 5,94 \text{ г/моль}$. Еквівалентна маса пов'язана з атомною масою співвідношенням: $m_e = A/B$, з якого випливає: $A = m_e \cdot B = 59,4 \cdot 2 = 118,5 \text{ г/моль}$. Отже, даний метал – олово (Sn).

Відповідь: Sn

Приклад 18. Чому дорівнює теоретична величина потенціалу розкладання при електролізі водного розчину CoSO_4 ?

Розв'язання. Для проведення електролізу до електродів слід прикласти різницю потенціалів, яка дорівнює або перевищує різницю потенціалів аніона і катіона ($E_{\text{аніона}} - E_{\text{катіона}}$) внутрішнього гальванічного елементу:



$$E_p = 1,229 - (-0,277) = 1,506 \text{ В}$$

Приклад 19. Скільки грамів срібла виділиться на катоді, якщо пропускати через розчин AgNO_3 струм силою 4 А протягом 10 хв?

Розв'язання. Кількість речовини, окисненої чи відновленої на електроді, може бути розрахованою відповідно до закону Фарадея за

формулою: $m = \frac{EIt}{F}$, де m – маса речовини, окисненої чи відновленої на електроді; E – еквівалентна маса речовини (г/моль); I – сила струму, А; t – час електролізу, с; F – число Фарадея (96500 Кл). Підставляючи в цю формулу відповідні значення $E = 107,88$ г/моль; $I = 4$ А; $t = 10 \cdot 60 = 600$ с, для срібла одержимо:

$$m = \frac{107,88 \cdot 4 \cdot 600}{96500} = 2,68 \text{ г}$$

В тому випадку, коли речовина, яка утворюється при електролізі, знаходиться у газоподібному стані, її об'єм можна розрахувати за

формулою: $V = \frac{V_{\text{екв}} \cdot I \cdot t}{96500}$.

Приклад 20. Скільки грамів гідроксиду калію утворилося біля катода при електролізі розчину K_2SO_4 , якщо на аноді виділилося 11,2 л кисню?

Розв'язання. Еквівалентний об'єм кисню за н.у. $22,4/4=5,6$ л. Відповідно, 11,2 л містять дві еквівалентні маси кисню. Стільки ж еквівалентних мас KOH утворилося біля катода, тому $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (56,11 г/моль – молярна і еквівалентна маси KOH).

Завдання і вправи для самостійної роботи

1. Як називають процес перетворення електричної енергії у хімічну? Які прилади це здійснюють?
2. Чим обумовлений напрям руху іонів електроліту в процесі електролізу? Які електроди називають катодом і анодом? Яку роль відіграє зовнішнє джерело струму?
3. Які електрохімічні процеси відбуваються на електродах при електролізі розплаву електролітів? Наведіть приклади.
4. З яких процесів складається загальна реакція електрохімічного розкладання речовини?
5. Які речовини утворюються на аноді при електролізі розплавів лугів, оксокислот та їх солей? Наведіть приклади рівнянь цих процесів.
6. Чим відрізняється електроліз водних розчинів електролітів від електролізу їх розплавів? Які іони і молекули, що знаходяться у водних розчинах солей, відновлюються на катоді та окиснюються на аноді? Наведіть рівняння відповідних реакцій.
7. Визначте залежність процесів відновлення $O\Phi$ та окиснення $B\Phi$ від величини електродного потенціалу системи.

8. Визначте послідовність розрядження на катоді наступних іонів: Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} . Відповідь обґрунтуйте.
9. Якщо на електродах можуть відбуватися декілька електрохімічних процесів, то який з них переважає, і що є критерієм визначення цієї переваги?
10. При якому значенні рН потенціал водневого електрода приймається за нуль і чому він дорівнює при рН=7? В якому з цих випадків водень утворюється на катоді легше?
11. Якими катодними процесами характеризується електроліз водних розчинів солей металів, що знаходяться на початку ряду напруг і в середній його частині? Чим це визначається?
12. Наведіть відмінність катодних реакцій, що відбуваються при електролізі двох розчинів аргентум нітрату та калій нітрату?
13. Що називається потенціалом розкладання? Визначте його величину для хлоридів: купруму (II), цинку та аргентуму. Відповідь обґрунтуйте.
- (Відповідь: 1,02 В; 2,12 В; 0,56 В)
14. За рахунок чого створюється при електролізі внутрішня ЕРС або ЕРС поляризації? Визначте її напрям по відношенню до зовнішнього струму? За яких умов електроліз стає можливим?
15. Що називають анодним розчиненням металу і за яких умов можливий цей процес? Порівняйте метали – кальцій, мідь і золото – щодо можливості їх використання як розчинного аноду.
16. На чому заснований метод очищення металів електролізом?
17. Сформулюйте закони Фарадея і наведіть їх математичний вираз. Що називається сталою Фарадея F ? Чому дорівнює її величина в кулонах і ампер-годинах?
18. Що називається електрохімічним еквівалентом (k)? Яким співвідношенням він пов'язаний з молярною масою хімічного еквіваленту речовини і сталою Фарадея?
19. Визначте значення електрохімічних еквівалентів $k(\text{Ag})$ і $k[\text{Cu(II)}]$, виражені у г/Кл і $\text{г/А}\cdot\text{год}$.
- (Відповідь: $11,2 \cdot 10^{-4}$; 4,03 Ag і $3,3 \cdot 10^{-4}$; 1,185 Cu)
20. Розрахуйте електрохімічний еквівалент для Літію, Магнію, Оксигену, гідроксид-іонів, сульфат-іонів.
21. Визначте масу заліза, яка виділиться на катоді при проходженні 96500 Кл електрики крізь розчини FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- (Відповідь: 27,9 г; 18,6 г; 18,6 г)
22. Крізь розчин мідного купоросу пропущено 1 А·год електрики. Яка маса міді виділилася при цьому на катоді?

(Відповідь: 2,4 г)

23. Крізь послідовно ввімкнені до ланцюга постійного струму розчини AgNO_3 і CuSO_4 пропускали струм силою 5 A впродовж 10 хв . Яка маса кожного з металів виділиться при цьому на катодах?
(Відповідь: $3,36\text{ г Ag}$ і $0,99\text{ г Cu}$)
24. Яка маса алюмінію виділиться при електролізі розплаву AlCl_3 за одну годину при силі струму $10,0\text{ A}$?
(Відповідь: $3,36\text{ г}$)
25. Визначте силу струму, яка необхідна для виділення з розчину AgNO_3 срібла масою 108 г впродовж 6 хв .
(Відповідь: 268 A)
26. Крізь розчин ZnCl_2 пропущено 96500 Кл електрики. При цьому маси цинку і хлору, які виділилися, відповідно дорівнюють: $19,61$ і $32,00\text{ г}$. Чому дорівнює вихід за струмом?
(Відповідь: $60\% \text{ Zn}$ і $90\% \text{ Cl}_2$)
27. Крізь розчин AgNO_3 пропускали струм силою у 5 A впродовж 15 хвилин . Маса срібла, яка при цьому виділилася, дорівнює $5,04\text{ г}$. Якому виходу за струмом це відповідає?
(Відповідь: 100%)
28. При електролізі розчину, який містить 76 г FeSO_4 , до повного розкладання солі на катоді виділилося залізо масою $13,44\text{ г}$, а на аноді – кисень об'ємом $4,48\text{ л}$ (н.у.). Визначте вихід за струмом для заліза і кисню.
(Відповідь: $48\% \text{ Fe}$ і $80\% \text{ O}_2$)
29. Струм силою 2 A впродовж $1\text{ год } 28\text{ хв}$ виділив на катоді (при 100% -му виході за струмом) $6,5\text{ г}$ металу. Знайдіть молярну масу його еквіваленту.
(Відповідь: $59,39\text{ г/моль}$)
30. При електролізі солі двохвалентного металу силою струму 1 A впродовж 1 год на катоді виділилося $2,219\text{ г}$ металу. Визначте, який це метал.
(Відповідь: олово)
31. Струм силою 4 A пропускали крізь електролізер впродовж $16\text{ хв } 5\text{ с}$. За цей час на катоді виділився свинець масою $4,14\text{ г}$ з розплаву однієї з його сполук. Визначити, ця сполука двох- або чотирьохвалентного Плюмбуму?
32. При електролізі однієї з сполук Стануму струм силою 10 A за 3 хв виділив на електродах метал масою $0,554\text{ г}$ і хлор об'ємом 209 мл (н.у.). Визначте формулу цієї сполуки.
(Відповідь: SnCl_4)

33. Крізь дві послідовно з'єднані електролітичні комірки пропускали струм, який виділив на катоді першої комірки мідь масою 19,5 г з розчину CuSO_4 . Визначте масу цинку, яка виділиться при цьому на катоді другої комірки, якщо вихід за струмом складає 60%.
- (Відповідь: 11,96 г)
34. Яку кількість електрики (в Кл) слід витратити на повне електролітичне розкладання CdSO_4 , що міститься в 0,5 н розчині об'ємом 200 мл. За теоретичними розрахунками визначте також масу продуктів електролізу.
- (Відповідь: 5202,7 Кл; 3,03 г Cd; 562 мл O_2)
35. Яку кількість електрики (у А·год) слід витратити для одержання чистої міді з 1 кг чорнової, що містить домішки, масова частка яких складає 5%? Як експериментально провести цей процес?
- (Відповідь: 802 А·год)
36. Розрахувати масову частку домішок у чорновому свинці, якщо при його очищенні електролізом втрата маси свинцевого аноду, що дорівнює 414 г, супроводжувалась виділенням на катоді чистого свинцю масою 372,6 г.
- (Відповідь: 10%)
37. Для оцинковування залізної деталі необхідно витратити цинк масою 327 г. Визначте мінімальну масу цинк сульфату в розчині, що використовується для електролізу, якщо вихід за струмом становить 60%.
- (Відповідь: 1350 г)
38. Для покриття металічної пластинки необхідне золото масою 9,85 г. Як експериментально виконати цю задачу за допомогою електролізу? Яка маса AuCl_3 для цього потрібна і яку кількість електрики (в Кл) слід витратити?
- (Відповідь: 15,175 г; 14475 Кл)
39. Яка маса хрому виділиться на деталі при її хромуванні, якщо крізь розчин $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ пропускати струм силою 5 А впродовж 30 хв, а вихід за струмом становить 40%?
- (Відповідь: 0,647 г)
40. Який час необхідний для нанесення гальванічного покриття з нікелю ($\rho_{\text{Ni}} = 8,7 \text{ г/см}^3$) товщиною 8 мкм на деталь, поверхня якої дорівнює 500 см^2 , при силі струму 12 А і 100% виході за струмом?
- (Відповідь: 15 хв 54 с)
41. Яка кількість електрики (в А·год) теоретично необхідна для виділення срібла масою 1 г з розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?
- (Відповідь: 0,248 А·год)

42. За який час електролізу розчину NaCl при силі струму 2 А виділиться хлор об'ємом 11,2 л (н.у.), якщо вихід за струмом складає 80%?
(Відповідь: 16 год 45 хв)
43. Який час слід витратити на повне виділення нікелю з 2%-го розчину NiSO₄·7H₂O об'ємом 100 мл ($\rho=1,01 \text{ г/см}^3$) при силі струму 0,3 А і виході за струмом 90%?
(Відповідь: 1 год 25 хв 39 с)
44. При електролізі розчину нікель сульфату впродовж 1 год струмом силою 268 А одночасно з нікелем виділився водень об'ємом 11,2 л (н.у.). Визначте вихід за струмом для нікелю і водню.
(Відповідь: 90 і 10%)
45. При електролізі розчинів AgNO₃, CuSO₄ та BiCl₃, що містяться у послідовно з'єднаних електролізерах, виділяється 5,4 г срібла. Визначте маси міді та вісмуту, що при цьому виділяються.
(Відповідь: 1,59 і 3,48 г)
46. При електролізі розчинів HCl та NiSO₄, що знаходяться у двох послідовно з'єднаних комірках, виділився нікель масою 3 г. Який об'єм (н.у.) хлору виділився при цьому у першому електролізері?
(Відповідь: 1,142 л)
47. Цинково-мідний гальванічний елемент дає струм силою 6 А. Яка маса цинку має розчинятися за кожну хвилину при роботі цього гальванічного елемента?
(Відповідь: 0,121 г)
48. Яка маса алюмінію (кг) утворюється при електролізі розплаву Al₂O₃, якщо при напрузі 6,0 В та виході за струмом 90% витрата електроенергії складає $5 \cdot 10^4 \text{ кВт/год}$?
(Відповідь: 2508 кг)
49. Складіть рівняння катодного та анодного процесів під час електролізу розчину калій нітрату.
50. Напишіть рівняння реакцій катодного та анодного процесів, які відбуваються під час електролізу вказаних нижче розчинів з графітовими електродами: а) ферум (II) хлориду; б) кальцій нітрату; в) калій гідроксиду; г) кадмій сульфату; д) сульфатної кислоти.
51. Яка кількість міді виділиться на катоді при електролізі розчину CuSO₄ за 16 хв 40 с і струму в 1,5 А?
(Відповідь: 0,494 г)
52. Який час необхідно пропускати струм у 3 А через розчин нітрату срібла, щоб на катоді виділилося 1,0 г срібла?
(Відповідь: 1012 с)
53. Скільки грамів купрум(II) сульфату виділиться на катоді при електролізі розчину сульфату купрум(II) протягом 1 год при силі струму 4 А?
(Відповідь: 4,74 г)
54. Електроліз розчину сульфату калію проводили при силі струму 5 А протягом 3 год. Складіть електродні рівняння процесів, які проходять

на електродах, розрахуйте об'єми речовин, які виділилися на електродах.

(Відповідь: 6,27 л; 3,13 л)

55. Скільки грамів води розклатося при електролізі розчину сульфату натрію при силі струму 7 А протягом 5 год?

(Відповідь: 11,75 г)

56. Електроліз розчину нітрату срібла проводили при силі струму 2 А протягом 4 год. Скільки грамів срібла виділилося на катоді?

(Відповідь: 132,2 г)

57. Електроліз сульфату двохвалентного металу, розчинного у воді, проводили при силі струму 6 А протягом 45 хв, в результаті чого на катоді виділилося 5,49 г металу. Визначте еквівалентну масу металу. Що це за метал?

(Відповідь: 32,7 г/моль.)

58. Які речовини і в якій кількості виділяються на вугільних електродах при електролізі розчину йодиду натрію протягом 2,5 год, якщо сила струму дорівнює 6 А?

(Відповідь: 0,56 г, 71,07 г)

59. При електролізі розчину нітрату срібла маса срібного аноду зменшилась на 5,4 г. Скільки кулонів електрики витрачено на цей процес?

(Відповідь: 4825 Кл)

60. Які речовини і в якій кількості виділяються на вугільних електродах при електролізі розчину бромиду калію протягом 1 год 35 хв при силі струму 15 А?

(Відповідь: 0,886 г і 70,881 г)

61. Чому дорівнює сила струму, якщо при електролізі розчину $MgCl_2$ протягом 30 хв на катоді виділилося 8,4 л водню (н.у.) Визначте масу речовини, яка виділилася на аноді.

(Відповідь: 40,2 А, 26,625 г)

62. Визначте силу струму, знаючи, що при електролізі розчину КОН протягом 1 год 15 хв 20 с на аноді виділилося 6,4 г кисню. Яка речовина і в якій кількості виділилася на катоді?

(Відповідь: 17,08 А, 0,8 г)

63. Написати рівняння реакцій катодного і анодного процесів, що протікають при електролізі вказаних нижче водних розчинів з графітовими електродами:

- хлориду нікелю;
- нітрату кальцію;
- гідроксиду натрію;
- сульфату феруму (II);
- сульфатної кислоти.

64. Струм силою 1,5 А проходить послідовно через розчини сульфату феруму (II) і хлориду феруму (III) протягом години. Визначити масу феруму, що виділився в кожному випадку.
65. Протягом якого часу треба пропускати через розчин електроліту електричний струм силою 5 А, щоб виділити одну еквівалентну масу металу?
66. Проходячи через розчин електроліту, струм силою 0,5 А за 1 год. виділяє 0,55 г металу. Визначити еквівалентну масу цього металу.

Тестові питання для поточного контролю

1. Основною ознакою окисно-відновних реакцій є:
- А. молекулярний механізм реакції; В. зміна енергії в системі;
 С. зміна ступеня окиснення елементів; Д. зміна протонного числа
2. Електронно-іонну теорію окисно-відновних реакцій уперше запропонував:
- А. англ. фізик і хімік М. Фарадей В. укр. і рос. хімік М. Бекетов
 С. укр. фізико-хімік М. Измайлов Д. нім. фізико-хімік В. Оствальд
3. Напишіть рівняння таких хімічних реакцій:
- 1) гідролізу кальцій гідриду;
 - 2) розкладання бертолетової солі при нагріванні;
 - 3) взаємодії нітроген(III) оксиду з водою;
 - 4) взаємодії заліза з хлором;
 - 5) термічного розкладання амоній фосфату.
- Які з цих реакцій належать до окисно-відновних?
- А. 2,4,5 В. 1,2,4 С. 2,5 Д. 1,3 Е. 1,3,5
4. Яка з наведених реакцій належить до окисно-відновних?
- А. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 В. $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 С. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 Д. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{ніє.}} \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 Е. $\text{CaO} + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
5. Визначте тип наведеної нижче окисно-відновної реакції
- $$4\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$$
- А. Диспропорціонування; В. Міжмолекулярна;
 С. Внутрішньомолекулярна; Д. Електроліз; Е. Заміщення
6. Нульове значення ступеня окиснення мають:
- 1) атоми в молекулах ізомерних речовин;
 - 2) атоми в сполуках з ковалентним зв'язком;
 - 3) алотропні видозміни простих речовин;
 - 4) атоми в сполуках з йонним зв'язком;
 - 5) поодинокі атоми речовини в атомарному стані;
 - 6) атоми в молекулах простих речовин.
- А. 1,4,6 В. 2,3,5 С. 4,6 Д. 1,3 Е. 3,5,6

7. Визначте ступінь окиснення Оксигену в сполуках:



Зазначте варіант відповіді, наведений у вигляді суми чисельних значинь ступеней окиснення з урахуванням знаку заряду.

А. +3 В. +2 С. -2 Д. -3 Е. -4

8. Перший закон Фарадея встановлює взаємозв'язок:

А. між кількістю речовини, що виділяється на електродах, і числом електронів, які надходять від відновника до окисника;

В. між кількістю речовини, що виділяється на електродах, і кількістю електронів, які приєднує окисник;

С. між масою речовини, що утворюється під час електролізу, і кількістю електронів, які віддає відновник;

Д. між масою речовини, що утворюється під час електролізу, і кількістю електрики, яка пройшла крізь розплав або розчин електроліту.

9. Напишіть молекулярне рівняння електролізу водного розчину натрій сульфату на інертних електродах. Зазначте процеси, що відбуваються на катоді і на аноді.

	Катод	Анод
А	$K^+ + e^- \rightarrow K$	$SO_4^{2-} - 4e^- \rightarrow 2SO_2$
В	$SO_4^{2-} - 4e^- \rightarrow 2SO_2$	$K^+ + e^- \rightarrow K$
С	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$
Д	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

10. Напишіть рівняння електролізу водного розчину натрій хлориду на інертних електродах і зазначте суму коефіцієнтів у ньому.

А. 12 В. 10 С. 9 Д. 8 Е. 7

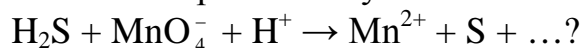
11. Скласти в молекулярній формі рівняння електролізу розчину кальцій хлориду і вказати продукти електролізу.

А. $Ca(OH)_2, H_2$ і O_2 В. Ca, H_2 і O_2 С. $Ca(OH)_2, O_2$ і Cl_2
 Д. Ca, O_2 і Cl_2 Е. $Ca(OH)_2, H_2$ і Cl_2

12. Під час електролізу водного розчину калій йодиду на катоді виділилося $10,1 \text{ дм}^3$ газу (н.у.). Яка маса йоду утворилася на аноді?

А. 114,7 г В. 92,4 г С. 66,8 г Д. 78,1 г Е. 82,6 г

13. Чому дорівнює молярна маса еквівалента відновника (г/моль) в ОВ процесі, що відбувається при пропусканні сірководню крізь підкислений розчин калій перманганату за схемою:



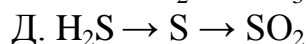
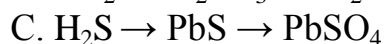
А. 34 В. 32 С. 17 Д. 13 Е. 19

14. Скільки електронів приєднує або віддає атом Нітрогену в процесі наведених нижче перетворень?

- $NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$
- $NO_3^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$
- $2NH_3 \rightarrow N_2 + 6H^+$

	1	2	3
A	Приєднує 2ē	Приєднує 6ē	Віддає 2ē
B	Приєднує 3ē	Приєднує 8ē	Віддає 3ē
C	Приєднує 4ē	Приєднує 5ē	Віддає 4ē
Д	Віддає 3ē	Віддає 6ē	Віддає 5ē
Е	Віддає 3ē	Віддає 4ē	Віддає 1ē

15. Зазначте схему перетворення, в якій ступінь окиснення Сульфуру не змінюється.



16. Скільки кілограмів металічного натрію можна добути електролізом розплаву кухонної солі, якщо відомо, що на аноді утворюється $11,2 \text{ м}^3$ хлору за нормальних умов

A. 10,

B. 23,

C. 45,

D. 5

17. Який продукт утворюється під час електролізу розплавленого хлориду калію на аноді (електроди вугільні)? У відповіді вказати молярну масу цього продукту:

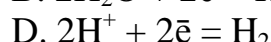
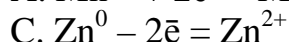
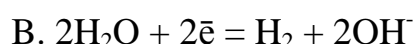
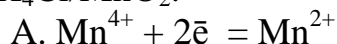
A. 39,

B. 71,

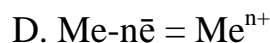
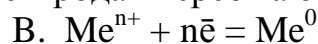
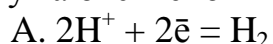
C. 35,5,

D. 32

18. Який процес перебігає на катоді під час розряду елемента $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$:



19. При електролізі з інертним анодом водного розчину солі активного металу та оксигеновмісної кислоти на електродах перебігають процеси:



20. Струм силою 2,5 А, який проходить крізь розчин електроліту, за 30 хвилин відновлює з розчину 2,77 г металу. Знайти еквівалентну масу металу.

A. 80,9,

B. 59,4,

C. 23,5,

D. 54,2

21. Струм силою 6 А пропускали крізь водний розчин сульфатної кислоти протягом 1,5 години. Розрахувати об'єм отриманого водню (умови нормальні):

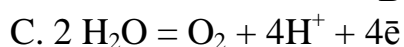
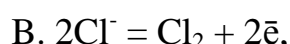
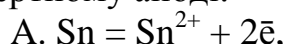
A. 11,2 л,

B. 22,4 л,

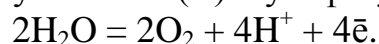
C. 3,76л,

D. 1,88 л

22. Який процес відбувається при електролізі розчину хлориду олова (II) на інертному аноді:



23. При електролізі водного розчину нікель (II) сульфату на аноді відбувається процес:



З якого матеріалу зроблено анод:

A. з нікелю,

B. з міді,

C. з золота.

24. Напишіть рівняння електролізу водного розчину натрій хлориду на інертних електродах і зазначте суму коефіцієнтів у ньому.
A. 12 B. 10 C. 9 D. 8 E. 7
25. Скласти в молекулярній формі рівняння електролізу розчину кальцій хлориду і вказати продукти електролізу.
A. Ca(OH)_2 , H_2 і O_2 B. Ca , H_2 і O_2 C. Ca(OH)_2 , O_2 і Cl_2
D. Ca , O_2 і Cl_2 E. Ca(OH)_2 , H_2 і Cl_2
26. Під час електролізу водного розчину калій йодиду на катоді виділилося $10,1 \text{ дм}^3$ газу (н.у.). Яка маса йоду утворилася на аноді?
A. 114,7 г B. 92,4 г C. 66,8 г D. 78,1 г E. 82,6 г
27. Виберіть твердження щодо реакції згорання залізних ошурок у струмені хлору:
A. Ферум віддає три електрони; B. Ферум віддає два електрони;
C. Хлор віддає два електрони; D. Ферум приймає два електрони.
28. Виберіть твердження щодо процесу добування заліза з оксидів у доменній печі з використанням коксу:
A. відбувається окиснення Феруму;
B. відбувається відновлення Карбону;
C. відбувається відновлення Феруму;
D. відбувається утворення ферум карбонату.
29. Вкажіть визначення процесу електролізу:
A. процес на електродах, у результаті якого утворюється електричний струм;
B. процес, який відбувається на електродах під впливом струму;
C. процес розпаду речовин на іони у розчинах;
D. окисно – відновна реакція між іонами у розчині та металевими електродами.
30. Виберіть формулу речовини, при електролізі водного розчину якої на обох електродах відбувається розклад води:
A. AgNO_3 ; B. KCl ; C. Na_2SO_4 ; D. LiBr
31. Виберіть формулу речовини, при електролізі водного розчину якої на катоді виділяється метал:
A. AgNO_3 ; B. AlI_3 ; C. K_2SO_4 ; D. LiOH .
32. Виберіть формулу речовини, при електролізі водного розчину якої на катоді виділяється водень:
A. AgNO_3 ; B. CdJ_2 ; C. FeSO_4 ; D. NaOH .
33. Виберіть рядки металів, які одержують у промисловості електролізом водних розчинів:
A. цинк, кадмій, кобальт; B. алюміній, магній, кальцій;
C. хром, цинк, марганець; D. нікель, кобальт, марганець.
34. Виберіть рядки речовин, які одержують у промисловості електролізом водних розчинів:
A. Cl_2 , I_2 , KOH , NaOH ; B. F_2 , KOH , Cl_2 , NaOH ;
C. KOH , Mg(OH)_2 , Cl_2 , F_2 ; D. Cl_2 , NaOH , KOH , H_2 .

Розділ 4. Гальванотехніка

План

1. Гальваностегія. Класифікація гальванічних покриттів.
2. Основні закономірності електродних процесів при осадженні металевих покриттів.
3. Гальванопластика.

Питання для поглибленого самостійного вивчення:

1. Неметалічні покриття.
2. Виробництво плат друкованого монтажу.

Електроліз знаходить застосування в металургійній, хімічній промисловостях та в гальванотехніці. Гальванотехніка як складова частина технічної електрохімії відіграє значну роль в усіх галузях промислового виробництва.

Розвиток гальванотехніки нерозривно пов'язаний з іменами видатних вчених Н. Т. Кудрявцева, В. І. Лайнера, Н. П. Федотьєва, М. О. Шлугера, П. М. Вячеславова. Значний внесок і представників української школи електрохіміків: М. О. Лошкар'єв, Л. І. Антропов, Л. І. Каданер, О. П. Ейчис, Ю. М. Лошкар'єв, В. С. Кублановський та ін.

Існують дві галузі гальванотехніки: гальваностегія та гальванопластика.

Гальваностегія

Гальваностегія - нанесення шляхом електролізу тонкого шару металу на інший метал для захисту його від корозії. Гальванічні покриття є одним з ефективних методів захисту від корозії. Вони також широко застосовуються для надання поверхні деталей спеціальних властивостей: покращення зовнішнього вигляду виробів, підвищення твердості та зносостійкості, відбивної здатності, збільшення антифрикційних властивостей, поверхневої електропровідності, поліпшення паяння.

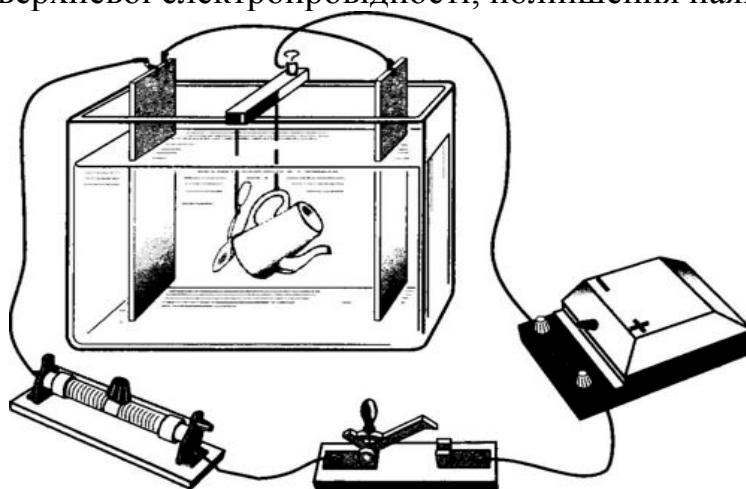


Рис. 4.1. Принципова схема гальваностегії

За своїм призначенням покриття поділяються на захисні, захисно-декоративні і функціональні. *Захисні покриття* осаджують з метою

захисту поверхні деталей від корозії. *Захисно-декоративні покриття* не тільки забезпечують захист від корозії, але й надають поверхні декоративного зовнішнього вигляду. *Функціональні покриття* призначені для надання поверхні деталі спеціальних властивостей (здатності до паяння, електропровідності, твердості, зносостійкості та ін.), для відновлення зношених поверхонь деталей, захисту від цементації, азотування.

За характером захисту металеві покриття поділяють на анодні і катодні. *Анодними покриттями* називають покриття, які мають в даних умовах електронегативніший потенціал, ніж потенціал металу основи. Такі покриття захищають основу від корозії не тільки механічно, а також забезпечують і електрохімічний захист. При виникненні гальванопари "покриття - метал основи" покриття буде анодом, а метал основи – катодом. Кородуючи само, покриття захищає основу від руйнування. Наприклад, цинкові покриття є анодними відносно сталі.

Катодні покриття мають більш електропозитивний потенціал, ніж метал основи. Вони забезпечують механічний захист, ізолюючи поверхню від корозійного середовища. Наприклад, до катодних покриттів слід віднести мідні, нанесені на сталь, або срібні – на міді та її сплавах. При виникненні гальванопари "покриття - основа" метал основи виступає анодом і буде руйнуватись.

З великої кількості металів у вигляді металевих покриттів широко використовуються цинк, кадмій, олово, свинець, мідь, нікель, хром, срібло, золото та ін. Крім металевих покриттів, у гальванотехніці застосовують також і неметалеві покриття.

Під *неметалевими покриттями* розуміють покриття виробів тонкими шарами неметалевих речовин, які забезпечують захист від дії навколишнього середовища і надають їм декоративний вигляд.

Неметалеві покриття можуть бути поділені на дві основні групи: органічні і неорганічні покриття. До *органічних неметалевих покриттів* відносяться лакофарбові покриття, а також гумові та полімерні покриття.

Неорганічні неметалеві покриття - це отримані на поверхні металів неорганічні сполуки - фосфати, оксиди та ін., або ж покриття на основі силікатних емалей. Широке розповсюдження мають оксидні і фосфатні покриття.

Оксидні покриття наносяться методом оксидування. *Оксидуванням* називається хімічний процес утворення на поверхні металічних виробів захисних оксидних плівок. В тих випадках, коли утворюється оксидна плівка чорного кольору, процес називається воронінням.

Фосфатні покриття наносять методом фосфатування. *Фосфатуванням* називається хімічний процес створення на металічній поверхні захисної плівки, яка складається з дво- і трьохзаміщених фосфатів мангану і феруму. Для фосфатування використовується

водний розчин, який містить у воді одно заміщені фосфати мангану і феруму (сіль "Мажеф").

При виборі виду покриття слід враховувати призначення деталей і покриття нанесення, умови експлуатації деталі з покриттям, допустимість контакту деталей з покриттям, металевих і неметалевих неорганічних покриттів, економічну доцільність. Товщину покриття вибирають такою, щоб покриття забезпечило захисну здатність або його функціональні властивості протягом тривалого часу за тих або інших умов експлуатації. Вибір виду і товщини покриттів слід робити за Держстандартом 9.303-84 "Покриття металеві і неметалеві неорганічні. Загальні вимоги до вибору. Стандартом "Види, ряди товщин і позначення" встановлені значення мінімальних товщин покриттів на робочій поверхні виробів.

До гальванічних покриттів у процесі виробництва і приймання висувають такі вимоги:

- повинні мати якісний зовнішній вигляд і дрібнокристалічну структуру;

- бути міцно зчепленим з основним металом;
- мати мінімальну поруватість;
- бути рівномірними за товщиною;
- бути економічно вигідними.

Крім того, у випадку покриттів сплавами встановлюють вимоги до хімічного складу, а для неметалевих покриттів – вимоги до захисних властивостей і, при необхідності – до товщини.

Технологічний процес нанесення гальванічних покриттів складається з ряду послідовних операцій, які не можна змінювати ні за порядком їх виконання, ні за параметрами процесу. Кількість і послідовність операцій технологічного процесу залежить від виду покриття, вимог до покриття, технологічного обладнання та інших факторів.

Основні закономірності електродних процесів при осадженні металевих покриттів

Електроосадження металів і сплавів є результатом електродних реакцій, які відбуваються в розчинах електролітів під дією постійного струму від зовнішнього джерела електричної енергії.

Основними стадіями реакції відновлення металу (катодний процес) є:

- 1) доставка іонів із об'єму електроліту до поверхні електрода;
- 2) хімічна реакція, яка передуює стадії розрядження;
- 3) електрохімічна стадія, на якій відбувається приєднання електронів; стадія побудови кристалічної ґратки металу.

Одночасно з процесом виділення металу на катоді можлива реакція відновлення іонів водню і його виділення. В анодній реакції (анодний процес) перелічені стадії реакцій перебігають в зворотному напрямку.

Якість гальванічних покриттів у значній мірі визначається складом електроліту для їх нанесення: на основі простих гідратованих іонів

(простий електроліт) чи комплексних іонів (комплексний електроліт). Вибір того чи іншого типу електроліту проводиться залежно від вимог до структури покриття, швидкості нарощування осаду, а також з урахуванням складності конфігурації поверхні.

В загальному випадку до складу простих електролітів входять такі компоненти: основний компонент, що постачає іони металу; електропровідна добавка; буфер; депасиватор анодного процесу; поверхнево-активна добавка (ПАР). Основний компонент вводиться у вигляді солі металу, який осаджується на катоді. Частіше використовують сульфати або хлориди металів. У ряді електролітів використовують також борфториди, кремнійфториди, сульфамати та ін. Для підвищення електропровідності вводять кислоту або сіль лужного металу, що містить аніон, однойменний з аніоном основної солі. Наприклад, якщо основна сіль – сульфат, то електропровідною добавкою може бути H_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 і т. п.

Проходження реакції виділення водню в слабко кислому або нейтральному середовищі викликає залужування прикатодного шару, що може призвести до утворення гідроксидів, які включаються в покриття і погіршують його якість. Щоб уникнути цього явища, до складу електролітів вводять буферну добавку, що забезпечує підтримку рН на заданому рівні. В ролі буфера може виступати слабка кислота, наприклад борна H_3BO_3 , або буферна суміш, яка містить слабку кислоту або її сіль, що добре дисоціює, наприклад оцтову кислоту та ацетат натрію.

Для забезпечення нормальної роботи анодів до складу електроліту при необхідності вводять депасиватори, які перешкоджають утворенню на поверхні анода пасивної плівки. В кислих електролітах роль депасиваторів виконують хлориди.

Важливу роль при отриманні покриттів з кислих електролітів відіграють ПАР. При виділенні олова, свинцю, цинку, кадмію у відсутності ПАР покриття осаджуються губчатими або шорсткуватими. Для осадження дрібнокристалічних і компактних мідних і нікелевих покриттів присутність ПАР необов'язкова. Їх використовують для одержання блискучих осадів.

Структура покриття обумовлюється величиною перенапруги виділення металу на катоді. За величиною перенапруги виділення металів з простих електролітів вони поділяються на три групи:

1) Метали (олово, свинець) виділяються з перенапругою, яка не перевищує декілька мілівольтів, тому осади цих металів мають грубу структуру, вони губчаті або порошкоподібні. Компактні покриття можна отримати тільки при додаванні до електроліту спеціальних добавок ПАР.

2) Для металів другої групи (вісмут, цинк, кадмій, мідь) перенапруга складає декілька десятків мілівольт, що зумовлює утворення більш тонкої структури покриттів. Особливо це стосується покриттів міддю, які осаджуються компактними навіть за відсутності в розчині ПАР.

3) Перенапруга при виділенні металів третьої групи (нікель, хром, залізо) досягає кількох десятків часток вольт, тому ці метали утворюють щільні дрібнокристалічні покриття.

Якщо метал знаходиться в розчині у вигляді комплексних іонів (комплексні електроліти), величина перенапруги визначається не стільки природою металу, стільки природою ліганду, координаційним числом та міцністю комплексних іонів, величиною і знаком їх заряду. Відновлення металів з комплексних електролітів супроводжується, як правило, значно більшою перенапругою, що сприяє осадженню дрібнокристалічних покриттів.

На структуру і властивості металевих покриттів, крім складу електроліту, впливають густина струму, температура, перемішування розчину, реверсування струму та ін. З ростом густини струму зростає перенапруга катодної реакції, що сприяє осадженню більш дрібнокристалічних покриттів. Характер зміни електродної поляризованості залежить від природи перенапруги. Якщо перенапруга пов'язана з ускладненнями стадії переносу електрона, то зі зростанням густини струму поляризованість падає. Зі зростанням густини струму збільшується перенапруга дифузійна або хімічна, поляризованість зростає.

Густина струму, вихід за струмом, величина електрохімічного еквівалента металів визначають продуктивність процесу. Водночас підвищення густини струму обмежено граничним її значенням, за яким осаджуються темні шорсткуваті покриття ("підпал").

Дія температури і перемішування проявляється однаково. Ці фактори сприяють підвищенню граничної густини струму, але погіршують розсіювальну здатність електроліту і роблять осади більш крупнокристалічними.

При виборі того або іншого режиму електролізу необхідно виходити зі складності конфігурації деталей, вимог до дрібнокристалічності покриттів і до швидкості їх нарощування.

Суттєву роль при катодному виділенні металів відіграють *умови електролізу*, до яких відносяться густина струму, температура, перемішування, наявність нестационарних режимів. Від густини струму і виходу за струмом залежить також швидкість виділення металу на катоді. Чим вище густина струму і вихід за струмом, тим більша продуктивність процесу. Для кожного процесу існує допустима густина струму, вище якої якість покриття різко погіршується, а вихід за струмом падає.

Максимально допустима густина струму визначається складом електроліту, концентрацією іонів металу, що розряджаються, температурою електроліту та умовами проведення електролізу.

Підвищення температури і перемішування електроліту сприяють зростанню робочих густин струму, тобто інтенсифікації процесу електроосадження металів. При нагріванні електроліту зростають катодний та анодний виходи за струмом, підвищується розчинність солей металів та

електропровідність розчинів, зменшується внутрішня напруга. Разом з цим підвищення температури і перемішування призводять до зниження металевої перенапруги, внаслідок чого осади стають більш крупнокристалічними, погіршується розсіювальна здатність електролітів, знижується воднева перенапруга, тобто зростає виділення водню, збільшується перебіг побічних реакцій виділення домішок, зростає випарювання електроліту через дзеркало ванни, посилюються процеси гідролізу, окиснення компонентів, карбонізації розчину, знижується стійкість електроліту, спостерігається його розклад. Застосування підігріву або перемішування, окрім того, потребує ускладнення устаткування і збільшення енергетичних витрат.

Разом з тим є процеси, які без підігріву або без перемішування розчинів стають неможливими. Наприклад, для отримання блискучих нікелевих покриттів потрібні як підігрів, так і інтенсивне перемішування електроліту, якісні хромові чи олов'яні покриття (зі станатного електроліту) осаджуються тільки в певному температурному режимі.

Перемішування електроліту також сприяє видаленню бульбашок водню з поверхні деталей, забезпечує рівномірність доставки блискоутворюючих добавок до поверхні катода. При електролітичному утворенні сплавів підігрів і перемішування широко використовуються для отримання сплавів заданого складу. Таким чином, підігрів і перемішування відносяться до найважливіших факторів, які впливають на процеси електроосадження металів і сплавів.

З наведеного вище виходить, що фактори, пов'язані з режимом електролізу, дозволяють впливати як на структуру покриттів, так і на швидкість їх осаження, але вирішальну роль в регулюванні і керуванні цими величинами відіграє склад електроліту.

Гальванопластика

Інша галузь – гальванопластика – отримання художніх та технічних рельєфних копій. Першим досвідом промислового використання електрохімії був розроблений у 1836 році Б. С. Якобі спосіб гальванопластичного отримання копій з різних оригіналів. Цей спосіб застосовували при виготовленні художніх творів мистецтва. З того часу прикладна електрохімія набула широкого застосування в різних галузях.

Метою гальванопластики є отримання металевих копій шляхом електроосадження металу. За допомогою гальванопластики отримують рефлектори, матриці для пресування різноманітних виробів, гальваностереотипи, друковані схеми, фольгу, сітки. Гальванопластика широко застосовується у мистецтві для виготовлення скульптур, барельєфів, медалей, ювелірних виробів.

На відміну від гальваностегії, де потрібно отримати гарне зчеплення металу, який осаджують, з металом основи, у гальванопластиці, навпаки, осад металу повинен легко відокремлюватися від поверхні катода. Тому між технологією гальваностегії та гальванопластики є суттєві відмінності.

Одна з основних суттєвих відмінностей складається у методах підготовки поверхні перед осадженням. В гальванопластиці для відокремлення металічної копії перед електроосадженням форми з металу покривають роздільним шаром. Якщо метал нарощують на неметалеву форму (гіпс, віск, скло, пластмасу), то на неї наносять тонку плівку провідного шару. В технологічному процесі електроосадження в гальванопластиці додають додаткову операцію, яка має назву "затяжки" металу. Її роблять до нарощування металу в умовах, які суттєво відрізняються за складом електроліту та режимом роботи від прийнятих для осадження металів. Крім того, зміна режиму роботи і складу електроліту потрібна для різної товщини покриття: гальванопластичне покриття набагато товще, ніж одержане гальваностегією. Гальванопластичне покриття може мати товщину декілька міліметрів.

В залежності від вигляду покриття матеріалу, на який наносять метал, та призначення металу характер технологічних операцій може змінюватись.

Експериментальна робота №4 **Гальванотехніка**

Мета роботи: ознайомитись з процесами гальваностегії та гальванопластики.

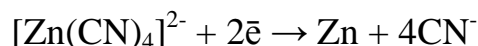
Обладнання і реактиви. Джерело живлення, електролізер, металеві електроди та зразки, електроплитка, аналітичні та технічні терези, водяна баня.

Дослід 1. Гальваностегія. Електролітичне цинкування

Цинкові покриття належать до захисних та використовуються для захисту чорних металів від корозії. У більшості корозійних середовищ цинк має електронегативніший потенціал, ніж залізо. Тому він забезпечує ефективний захист його від корозії не тільки механічно, а й електрохімічно. Товщина цинкового покриття на виробах вибирається у залежності від умов експлуатації від 3 до 40 мкм. Для підвищення захисних властивостей оцинковані деталі пасивують у хроматних розчинах.

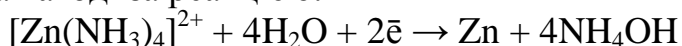
Є два основних типи електролітів для електрохімічного цинкування: прості кислоти (наприклад, сульфатний чи фторборатний) та комплексні (ціаністі, цинкатні, амікатні, пірофосфатні та ін.). У *кислих електролітах* цинк знаходиться у вигляді двовалентних катіонів і розряд їх на катоді відбувається з невеликою поляризацією. Тому осадки цинку мають крупнозернисту структуру. Домішки поверхнево-активних органічних сполук (декстрин, клей та ін.) ведуть до отримання більш дрібнокристалічних, світлих осадків. Кислі електроліти стійкі у роботі та допускають використання великих густин струму, особливо при перемішуванні. Недолік цих електролітів – низька розсіювальна здатність, тому осадки на деталях отримують нерівномірними по товщині.

У комплексних електролітах цинк знаходиться у вигляді складних іонів (катионів або аніонів). Наприклад, з ціанистих електролітів метал виділяється у результаті відновлення адсорбованого на катоді комплексного аніону:



Ціанисті електроліти мають високу розсіювальну здатність. При використанні цих електролітів отримують дрібнозернисті за структурою катодні осади. До недоліків ціанистих електролітів відносять: токсичність, нестабільність складу та низьку робочу густина струму.

Ціанисті електроліти цинкування можна замінити аміакатними. Ці електроліти стабільні у роботі, мають високу розсіювальну здатність. У аміакатних електролітах цинк знаходиться у вигляді комплексних катионів типу $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$, склад яких залежить від рН розчину. При рН=8 цинк виділяється на катоді за реакцією:



В промисловості застосовуються також цинкатні та пірофосфатні електроліти.

Методика проведення роботи.

Електролізер має вигляд прямокутної посудини з органічного скла (250 мл – 500 мл). В електролізер завішують по 2 аноди з цинку марки ЦО чи Ц1, між ними завішують катод – зразок (прямокутні залізні пластини розміром 2×5 см або сталеві деталі невеликих розмірів). Схема установки для електролізу наведена на рис. 4.2.

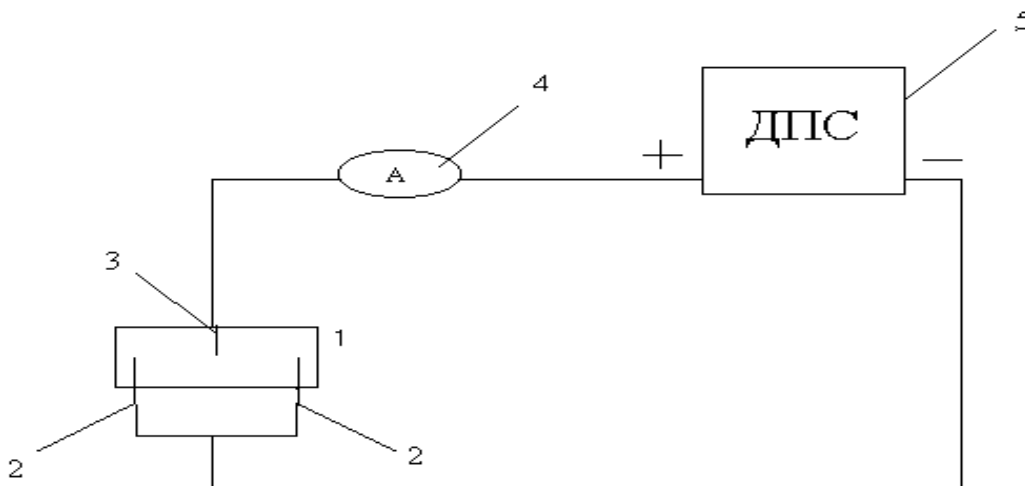


Рис. 4.2. Електрична схема установки: 1 – електролізер, 2 – аноди, 3 – зразок, 4 – амперметр, 5 – стабілізоване джерело постійного струму.

Перед нанесенням покриття необхідно підготувати поверхню зразків.

Підготовка зразків перед нанесенням покриттів

Підготовка зразків або деталей перед нанесенням покриттів істотно впливає на якість одержуваних осадів металів.

Поверхня зразків повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових, оксидних та сольових плівок.

Механічні забруднення та оксидні плівки, іржу можливо зняти за допомогою шліфувального паперу середньої зернистості. Поверхню зачищають до одержання однорідного стану зразка з обох сторін.

Після механічної обробки зразки необхідно знежирити. Знежирення потрібно проводити за допомогою хімічного лужного розчину такого складу (г/л):

Na_2CO_3 (15-35 г/л),

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (15-35 г/л),

NaOH (5-10 г/л),

Na_2SiO_3 (5-10 г/л).

Зразки вміщують у нагрітій до 80 – 90°C розчин для знежирення і витримують в ньому 20-30 хвилин, виймають з розчину і ретельно промивають струменем водопровідної води, а потім ополіскують дистильованою.

Таке знежирення рекомендується проводити при наявності на поверхні зразків значних жирових забруднень. Якщо жирові забруднення невеликі або провадили попереднє механічне шліфування зразків, то рекомендується їх знежирювати за допомогою протирання поверхні “віденським” вапном або сумішшю крейди CaCO_3 і кальцинованої соди Na_2CO_3 у співвідношенні 1:1 по вазі. Для цього на змочену водою невелику ганчірку або вату наносять вапно або суміш і нею протирають поверхню зразків. Консистенція знежирюваної суміші на зразках має бути кашоподібною. У такому стані зразки витримують 1-2 хвилини, після чого суміш змивають струменем водопровідної води, а потім зразки ополіскують дистильованою водою.

Після знежирення поверхні зразків необхідно перевірити, чи якісно виконана ця операція. Перевірка здійснюється на повноту змочування зразків водою. Якісно знежирена поверхня повинна рівномірно змочуватись водою. При необхідності знежирення необхідно повторити.

Після підготовки поверхні зразки висушують фільтрувальним папером або у сушильній шафі при 105°C 5 – 10 хвилин. Знежирені зразки необхідно брати лише пінцетом.

Безпосередньо перед зануренням зразків у електролізер для нанесення покриттів рекомендується провести операцію активації (занурення зразків у розчин H_2SO_4 або HCl (50 г/л) на 0,5 – 1 хв. при кімнатній температурі) з подальшим промиванням у холодній воді.

Підготовані, промиті, висушені зразки та катод мідного кулометра зважують на аналітичних терезах. При застосуванні стабілізованих джерел струму кулонометр можна не використовувати.

Перед початком досліду розраховують час, необхідний для отримання покриття заданої товщини при даній густині струму. Закінчивши електроліз, зразки промивають, висушують та зважують на аналітичних терезах, розраховують вихід за струмом ВС та визначають якість покриття.

Вихід за струмом ВС визначають за законом Фарадея, знаючи кількість пропущеної через електролізер електрики та приріст маси катодів за час електролізу. При визначенні виходу металу за струмом час електролізу потрібно вибирати із розрахунку маси виділеного металу не менш 0,05 г. Зважувати на аналітичних терезах потрібно з точністю до 0,0001 г. Візуально визначають структуру осаду.

Електроліз проводять у заданому для даного електроліту режимі (за вказівкою викладача).

Склад та режими електролізу для електролітів цинкування:

<p>Електроліт №1 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 215 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 30 г/л $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 50 г/л рН 3,6 – 4,5; $t^\circ C$ 18 – 25; $i_k = 1-3 \text{ А/дм}^2$</p>	<p>Електроліт №2 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 200 - 250 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 20 - 30 г/л $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 50 – 100 г/л Декстрин 8 - 10 г/л рН 3,6 – 4,4; $t^\circ C$ 15 – 30; $i_k = 1-4 \text{ А/дм}^2$</p>
<p>Електроліт №3 ZnO 10 - 15 г/л $NaOH$ 90-100 г/л Sn (у вигляді Na_2SnO_3) 0,15- 0,25 г/л $t^\circ C$ 50 – 60; $i_k = 1,5- 2 \text{ А/дм}^2$</p>	<p>Електроліт №4 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 80 – 100 г/л NH_4Cl 160 – 200 г/л Клей столярний 1 – 2 г/л рН = 5,8 – 6,5; $t^\circ C$ 15 – 30; $i_k = 0,8 – 1,5 \text{ А/дм}^2$</p>

Для підвищення корозійної стійкості покриття та якості проводять пасивування цинкових покриттів в розчині:

Біхромат натрія 100 – 150 г/л

Сірчана кислота 8 – 10 г/л

$t^\circ C = 15 – 25^\circ C$; $\tau = 5 – 30$ сек

Перед пасивуванням зразки обробляють 1 – 3% розчином HNO_3 протягом 10–20 с і промивають водою.

Завдання №1. Визначити вихід за струмом V_T та порівняти якість цинкових покриттів з електролітів №1,3 або №2, 3, 4.

Розраховують час електролізу, необхідний для нанесення покриття товщиною 15...20 мкм. Електроліз проводять при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$. Промиті та висушені зразки після електролізу порівнюють за якістю покриття візуально або під мікроскопом та розраховують катодні виходи за струмом.

Завдання №2. Встановити граничну робочу густину струму та визначити вихід за струмом ВС цинку в електроліті №2.

Граничною густиною струму вважається густина, при якій покриття є суцільним, гладким, щільним, без дендритів. Цинкові покриття товщиною 10 мкм одержують при катодних густинах струму 1, 2, 3, 4, 5 А/дм^2 . Розраховують ВС та будують графік залежності ВС від $f(i_k)$.

Дослід 2. Гальванопластика.

Електрохімічне отримання металевої копії

При гальванопластичному отриманні металевої копії з металу технологічний процес поділяють на наступні операції:

1. Виготовлення форми.
2. Нанесення провідного шару.
3. Підготовка до завантаження у ванну.
4. Електрохімічне осадження металу.
5. Відділення форм від отриманих копій і кінцева обробка останніх.

Форму готують як проміжну копію з оригіналу. Шар металу, відокремлений від форми, повинен співпадати з оригіналом повністю.

Як матеріал для форми використовують віск. Але чистий бджолиний віск легко руйнується. Тому для виготовлення форм використовують спеціальні композиції.

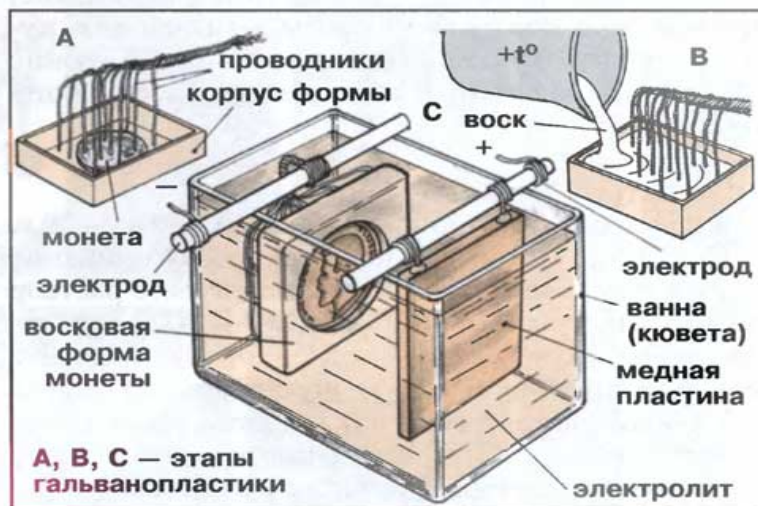


Рис. 4.3. Технологічна схема гальванопластики

Склади композицій:

Склад №1: бджолиний віск (40%), церезин (30%), парафін (10%), графіт (15%), скіпідар (5%).

Склад №2: каніфоль (70%), бджолиний віск (20%), парафін (10%).

При заливанні розплавленої воскової маси використовують металічні противні з висотою стін, яка перевищує висоту рельєфу структури. Щоб воскова форма легко віддалялась, противні злегка нагрівають і змазують касторовим маслом. Периметр противню повинен бути більшим периметра моделі, тоді готові форми мають міцні та широкі борти. Це необхідно для розташування отворів для грузил та контактної підвіски, а також для того, щоб при обрізанні залишку металу по периметру скульптури можливо було користуватися ножицями. Форму знімають з формовочного столу після повного затвердіння, коли температура воску понизиться приблизно

до 50⁰ С. Воскова форма є діелектриком, тому для створення на її поверхні електропровідного шару потрібна спеціальна обробка. Як провідний шар можна використовувати тонкі плівки графіту або металів.

Для нанесення провідного шару на непровідний застосовують різні способи:

- 1) механічні (графітування або покриття металевими порошками);
- 2) хімічні (хімічне відновлення металів з водних розчинів їх сполук);
- 3) вакуумні (катодне запилення або випаровування у вакуумі).

Графітування – один з найстаріших та дешевих способів нанесення провідного шару. Найбільш вдалим є лусковий літейний графіт. Графіт розтирають у порцеляновій ступці або порцеляновому кульковому млині. Розмолотий графіт обробляють хлоридною кислотою для видалення оксидів феруму. Після промивання та сушіння графіт просіюють крізь сито з кількістю отворів не менш 400 на 1 см². Воскові форми графітують дуже ретельно. Для цього застосовують акварельні пензлі, які використовують у живопису.

Для підводу струму до форми виготовляють надійний контакт, оскільки провідний шар тонкий і тому має електричний опір. Контактуювання можна робити до і після нанесення провідного шару. В залежності від розмірів моделі застосовують різні форми контактів: при малих розмірах – місцеві (крапкові), при великих розмірах – по периметру форми. Провідники для контакту повинні бути з мідного м'якого дроту, який попередньо зачищають та протравлюють. Діаметр дроту може бути від 0,2 до 2 см.

Якщо густина матеріалу, з якого виготовляють форму, менша за густину електроліту, форми повинні мати грузила, які тримають їх під рівнем електроліту та не розчиняються в електроліті. Грузила роблять з свинцю та вкривають парафіном або воском. Як грузила можна застосовувати скло або кераміку.

При завішуванні форм в електролізер необхідно звернути увагу на те, щоб вся поверхня, яка вкрита провідним шаром, повністю змочувалась електролітом. З цією метою воскову форму перед завішуванням обробляють етиловим спиртом. Після такої обробки форму переносять в електролізер.

Первинне покриття по провідному шару здійснюють у слабко кислому електроліті при кімнатній температурі та малій густині струму без перемішування, щоб не руйнувати електропровідний шар. Для цієї операції застосовують електроліт наступного складу:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (150-200 г/л), H_2SO_4 (15-30 г/л), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10-30 г/л).

Осадження проводять при катодній густині струму 50-200 А/м² та 18-25⁰С одну годину. Після закінчення первинного покриття форму переносять у другий електролізер для нарощування товстого шару міді з електроліту наступного складу:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (240-260 г/л), H_2SO_4 (60-70 г/л).

У цьому електроліті при перемішуванні катодна густина струму може бути доведена до 1000 A/m^2 . По закінченні процесу нарощування і до відділення металічної копії форму необхідно ретельно помити.

Відокремлення металічної копії від воскової форми відбувається за рахунок різних коефіцієнтів розширення металу та воску при нагріванні шляхом занурення у гарячу воду. Після відокремлення від форми копію обробляють бензином та водою для того, щоб залишки матеріалу форми і електроліту були повністю видалені з її поверхні. Для цього копію ретельно промивають бензином (у витяжній шафі) та водою. Потім зрізують та обробляють краї.

Методика проведення роботи. Поверхня медалі повинна бути очищена від механічних домішок. Для цього поверхню медалі обробляють ватним тампоном, який змочують бензином (операцію проводять у витяжній шафі). Воскову композицію вміщують у водяну баню та нагрівають на електроплитці або газовому пальнику до $95-100^\circ\text{C}$.

Бронзову медаль вміщують у алюмінієву форму та нагрівають до $50-60^\circ\text{C}$. Ступінь нагріву медалі визначають приблизно. Розплавлений віск заливають у форму. Висота шару воску повинна бути на 8-10 мм більша, чим товщина медалі. Потім воскову композицію охолоджують до $40-50^\circ\text{C}$. При цій температурі вона має найбільшу пластичність. Ножем надрізають воскову форму по периметру та дістають разом з медаллю. Потім забирають медаль з воскової форми.

До повного затвердіння воску у стінках форми (неробочих ділянках) необхідно зробити отвори для контактів та грузила, які утримують воскову форму у вертикальному положенні. Гачки роблять з мідного дроту діаметром 1,5-2,0 мм. Довжина гачків повинна бути такою, щоб при розміщенні воскової форми в електролізері гачки не занурювались у електроліт.

Далі проводять операцію графітування. Графіт ретельно втирають пензлем у поверхню форми до появи металічного блиску (роботу виконують під витяжною шафою). До гачків для контакту прикручують два тонких мідних провідника («вуса») діаметром 0,2 мм. Вони повинні надійно прилягати до графітованої поверхні форми, але не порушувати цілісності графітового шару. Цього досягають шляхом надання U – подібної форми кінцям мідних «вус». На капроновій нитці завішують грузило (скло, свинець).

Підготовану форму зважують на технічних терезах з точністю до десятих грамів, обливають спиртом над скляною кюветою, потім швидко занурюють під струмом в електролізер для міднення та проводять електроліз при густині струму приблизно 50 A/m^2 . Електроліз при цій густині струму продовжують до того часу, поки не відбудеться покриття шаром міді всієї графітованої поверхні. Потім за допомогою реостатів виставляють струм з розрахунку $150 - 200 \text{ A/m}^2$ та проводять електроліз 4-5 годин.

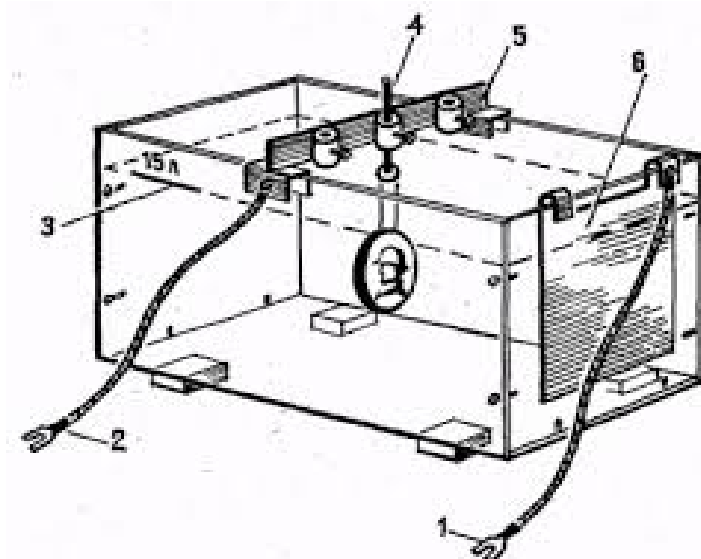


Рис. 4.4. Загальний вигляд електролітичної ванни з оргскла з анодною пластиною та катодною штангою: 1 - позитивний полюс джерела живлення, 2 - негативний полюс джерела живлення, 3 - рівень електроліту, 4 - підвіс, 5 - катодна штанга, 6 - анодна пластина.

Після електролізу форму промивають водою, зважують на технічних терезах та занурюють у гарячу воду. Після того, як віск пом'якшає його легко відділяють від міді. Отриману мідну копію звільняють від залишку воску (протирають ватним тампоном з бензином під тягою).

Для надання поверхні медалі кольору бронзи можна її тонувати (оксидувати під колір бронзи). Для цього потрібно протягом кількох хвилин нагрівати її на вогні пальника. Гарний коричневий колір можна отримати також після кип'ятіння медалі у розчині перманганату калію.

Приклади розв'язку типових завдань

Приклад 1. Як розрахувати середню товщину покриття та тривалість електролізу?

Розв'язання. Товщина покриття δ дорівнює:

$$\delta = \frac{m_{Me}}{\gamma \cdot S},$$

де m_{Me} - маса металу, який виділяється на катоді, г; γ - густина металу, г/см³; S - поверхня покриття, м².

Якщо m_{Me} виразити з закону Фарадея та врахувати, що сила струму (A) на комірці розраховується за формулою:

$$I = i_k \cdot S,$$

де i_k – середня густина струму (A/м²), S – сумарна поверхня всього катоду, на якій осаджується метал (м²), отримаємо:

$$\delta = \frac{k_e \cdot i_k \cdot BC \cdot \tau}{\gamma \cdot 60} \cdot 10^{-2},$$

де τ - час електролізу, хв.; δ - товщина шару осаду, мкм; γ - густина осаджуваного металу, г/см³; k_e - електрохімічний еквівалент осаджуваного металу, г/А·год; i_k – катодна густина струму, А/дм²; BC – вихід за струмом (у частинах одиниці).

Тривалість електролізу отримують з останнього рівняння:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \gamma \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{k_e \cdot i_k \cdot BC}$$

Вихід металу за струмом (BC) розраховується за формулою:

$$BC = \frac{m}{I \cdot \tau \cdot k_e}$$

Якщо кількість електрики визначається за допомогою мідного кулометра, тоді BC розраховують за формулою:

$$BC = \frac{m \cdot k_{eCu}}{m_{Cu} \cdot k_e},$$

де m , m_{Cu} – маса металу, яка виділяється на катоді в комірці Молера та маса міді, яка виділяється в кулометрі відповідно;

I – сила струму, А;

k_e , k_{eCu} - електрохімічний еквівалент металу, який осаджується в комірці та електрохімічний еквівалент міді відповідно.

При визначенні виходу металу за струмом тривалість електролізу потрібно розрахувати таким чином, щоб маса осаджуваного металу була не меншою, ніж 0,05 г. Зважувати зразки з покриттям та без нього необхідно на аналітичних терезах із точністю до 0,0001 г. Значення електрохімічних еквівалентів та густини металів брати з таблиці.

Таблиця 4.1

Електрохімічні еквіваленти та густини деяких металів

Метал	Окисно-відновна система	Електрохімічний еквівалент, г/А·год	Густина металу, г/см ³
Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	0,335	2,70
Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$ $Cu^+ + \bar{e} = Cu$	1,185 2,372	8,96
Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	1,095	8,90
Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$ $Sn^{4+} + 4\bar{e} = Sn$	2,214 1,107	7,30
Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	3,870	11,34
Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	1,220	7,14

Склад розчину для кулометра, г/л:

CuSO_4 (200 - 250 г/л), H_2SO_4 (50 г/л)

температура 18 - 20°C, аноди - мідь, катоди - латунь або мідь, катодна густина струму - 50 - 150 А/м².

Приклад 2. Послідовно з лабораторною ванною цинкування працює мідний кулометр. За 20 хвилин процесу деталь з робочою поверхнею 1,4 дм² збільшилась у масі на 1,82 г. За цей час на катоді мідного кулометра виділилось 2,10 г міді. Розрахувати: а) вихід за струмом для цинку; б) середню товщину цинкового покриття; в) середню катодну густина струму на ванні цинкування.

Розв'язання. а) знаходимо кількість електрики, яка проходить крізь ланцюг:

$$Q = \frac{m(\text{Cu})}{k(\text{Cu})} = \frac{2,10}{1,185} = 1,77 \text{ А} \cdot \text{год}$$

Вихід за струмом для процесу цинкування:

$$\text{BC} = \frac{m_{\text{прак.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{прак.}}}{Q \cdot K(\text{Zn})} \cdot 100 = \frac{1,82}{1,77 \cdot 1,22} \cdot 100 = 84,2\%$$

б) Середня товщина цинкового покриття:

$$\delta = \frac{m_{\text{Zn}}}{\gamma_{\text{Zn}} \cdot S} = \frac{1,82}{140 \cdot 1,4} = 0,00182 (\text{см}) = 18,2 (\text{мкм})$$

в) Середня катодна густина струму для процесу цинкування:

$$i_k = \frac{Q}{\tau \cdot S} = \frac{1,77 \cdot 60}{20 \cdot 1,4} = 3,79 \text{ А/дм}^2$$

Приклад 3. В ванну цинкування навантаженням 80 А одночасно поміщено 15 кг деталей з питомою поверхнею 19,2 дм²/кг. Яка тривалість процесу покриття необхідна для отримання товщини цинкового осаду 15 мкм, якщо вихід за струмом в такій ванні дорівнює 90%?

Розв'язання. Поверхня деталей одного завантаження:

$$S = m \cdot S_n = 15 \cdot 19,2 = 288 \text{ дм}^2$$

Маса катодного осаду цинку для деталей всього завантаження:

$$m_{\text{Zn}} = S \cdot \delta \cdot \gamma_{\text{Zn}} = 28800 \cdot 0,0015 \cdot 7,14 = 308 (\text{г})$$

Тривалість процесу покриття:

$$\tau = \frac{m_{\text{Zn}}}{I \cdot K \cdot \text{BC}} = \frac{308}{80 \cdot 1,22 \cdot 0,9} = 3,5 (\text{год})$$

Приклад 4. Процес електрохімічного нікелювання деталей відбувається в стаціонарній ванні при катодній густині струму 4,0 А/дм² з виходом за струмом 96 %. Необхідна товщина шару нікелю на деталях 25 мкм. Розрахувати тривалість процесу нікелювання.

Розв'язання. Тривалість процесу нікелювання:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \gamma_{\text{Ni}}}{i_k \cdot K \cdot \text{BC}} = \frac{0,0025 \cdot 8,9}{0,04 \cdot 1,095 \cdot 0,96} \cdot 60 = 31,8 (\text{хв})$$

Приклад 5. За 20 хвилин гальванічного цинкування густиною струму $3,2 \text{ А/дм}^2$ на деталі поверхнею $0,8 \text{ дм}^2$ виділяється $62,7 \text{ мл}$ водню (насиченого парами води), зібраного при $+23^\circ\text{C}$ та тиску 752 мм. рт. ст. Розрахувати вихід за струмом для цинку та середню товщину цинкового покриття.

Розв'язання. Зниження виходу за струмом для цинку практично повністю обумовлено паралельним протіканням на катоді процесу виділення водню. Тому, знаючи кількість електрики, яка витрачається на останній процес, легко розрахувати вихід за струмом для цинку. Тиск насиченої пари при $+23^\circ\text{C}$ дорівнює 21 мм. рт. ст. Приведемо вимірний об'єм водню, який виділяється протягом процесу, до нормальних умов.

$$v_0 = \frac{62,7 \cdot 273(752 - 21)}{760 \cdot (273 + 23)} = 55,6 \text{ мл}$$

Електрохімічний еквівалент водню:

$$K_H = \frac{22400}{2 \cdot 26,8} = 418 \text{ мл/А} \cdot \text{год}$$

Кількість електрики, яка витрачається на виділення H_2 :

$$Q_H = \frac{v_0}{K} = \frac{55,6}{418} = 0,133 \text{ А} \cdot \text{год}$$

Загальна кількість електрики:

$$Q = i_k \cdot S \cdot \tau = 3,2 \cdot 0,8 \cdot \frac{20}{60} = 0,853 \text{ А} \cdot \text{год}$$

Вихід за струмом для цинку:

$$BC = \frac{Q - Q_H}{Q} \cdot 100 = \frac{0,853 - 0,133}{0,853} \cdot 100 = 84,3\%$$

Кількість металу, який осаджується:

$$m_{Zn} = k_{Zn} \cdot Q_{Zn} = 1,22 \cdot (0,853 - 0,133) = 0,878 \text{ г}$$

Товщина цинкового покриття:

$$\delta = \frac{m_{Zn}}{\gamma_{Zn} \cdot S} = \frac{0,878}{80 \cdot 7,14} \cdot 10^4 = 15,4 \text{ мкм}$$

Завдання і вправи для самостійної роботи

1. Чому консервні банки вкривають шаром олова, а відра - шаром цинку? Які покриття називаються анодними, а які катодними?
2. Який процес називається водневою деполяризацією катоду і коли він відбувається?
3. Сформулювати вимоги до гальванічних покриттів.
4. Вказати, які електроліти існують для процесу цинкування.
5. Методи підготовки поверхні металів для нанесення покриттів.
6. Електролітичне осадження на деталях цинкового покриття товщиною 18 мкм відбувається з сірчаного електроліту при катодній густині струму 2 А/дм^2 та виходу за струмом 98% . Яка необхідна тривалість процесу?

(Відповідь: $32,2 \text{ хв.}$)

7. Електролітичне цинкування деталей відбувається протягом 22 хвилин при катодній густині струму $3,0 \text{ А/дм}^2$ з середнім виходом за струмом для цинку 85%. Скільки цинку осаджується на деталі поверхнею $2,7 \text{ дм}^2$ протягом процесу? Яка при цьому середня товщина цинкового покриття?

(Відповідь: 3,08 г, 16 мкм)

8. При електролітичному кадміюванні деталі поверхнею $1,4 \text{ дм}^2$ за 32 хвилини процесу отримано кадмієве покриття товщиною 18 мкм. При цьому на катоді виділилось 37,8 мл H_2 (об'єм приведено до нормальних умов). Яка величина виходу за струмом для кадмію? Якої сили струм був використаний при кадміюванні деталі?

(Відповідь: 92%, 2,11 А)

9. Яка тривалість електролітичного осадження шару міді товщиною 25 мкм:

а) з мідно-ціаністих ванн при густині струму $3,0 \text{ А/дм}^2$ та виходу за струмом 75 %; б) з сірчаноокислих мідних електролітів при густині струму $3,0 \text{ А/дм}^2$ та виходу за струмом 99%?

(Відповідь: 37,9 хвилин, 25 хвилин)

10. Яка тривалість електролітичного осадження шару олова товщиною 15 мкм у стаціонарних ваннах: а) з станатних електролітів при катодній густині струму 3 А/дм^2 та виході за струмом 65%; б) з сірчаноокислих електролітів при катодній густині струму 4 А/дм^2 та виході за струмом 90%.

(Відповідь: 30,5 хв., 8,25 хв.)

11. Після 1 години 10 хвилин катодного осадження свинцю з борфтористоводневого електроліту (сіль свинцю $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$) при густині струму 3 А/дм^2 на деталі поверхнею $1,2 \text{ дм}^2$ отримано 14,7 г свинцю. Розрахувати: а) вихід за струмом; б) об'єм водню, приведений до нормальних умов, виділяється на деталі; в) середню товщину свинцевого покриття.

(Відповідь: 90,5%, 167 мл, 108 мкм).

12. Нанесення на деталі шару золота товщиною 3 мкм відбувається в ціаністому електроліті на основі $\text{KAu}(\text{CN})_2$ при катодній густині струму $0,2 \text{ А/дм}^2$ з виходом за струмом 70 %. Розрахувати тривалість процесу золочення.

(Відповідь: 22, 5 хвилини)

13. При нанесенні індію на деталі поверхнею 32 см^2 у борфтористоводневому електроліті, який вміщує індій у вигляді $\text{In}(\text{BF}_4)_3$ за 35,5 хвилин процесу при катодній густині струму $2,0 \text{ А/дм}^2$ отримано покриття загальною масою 0,165г. Розрахувати вихід за струмом для індію та його середню товщину на деталі.

(Відповідь: 30,6%, 7,07 мкм)

Тестові питання для поточного контролю

1. Механічна підготовка поверхні виробів здійснюється з метою:
 - А. Вирівнювання поверхні виробів.
 - В. Видалення з поверхні жирових забруднень та іржі.
 - С. Надання поверхні необхідної шорсткості.
 - Д. Видалення з поверхні окалини, задирок та надання поверхні необхідної шорсткості.
2. При шліфуванні вирівнювання поверхні здійснюється шляхом:
 - А. Знімання з поверхні тонкої стружки металу .
 - В. Згладжування найменших нерівностей.
 - С. Зрізання мікроступів металу.
 - Д. Заповнення мікрощілин продуктами шліфування.
3. Оксид хрому у складі полірувальної пасти використовують:
 - А. Як абразивний матеріал.
 - В. Для забарвлення полірувальної пасти.
 - С. Для зв'язування часток металу, що зрізаються з поверхні.
 - Д. З метою надання пасти еластичності.
4. Поверхнево-активні речовини в склад полірувальної пасти вводять з метою:
 - А. Прискорення процесу полірування.
 - В. Полегшення наступного видалення пасти з поверхні виробу.
 - С. Збільшення терміну придатності пасти.
 - Д. Покращення блиску полірованої поверхні.
5. Вкажіть, який із наведених розчинників є пожегобезпечним.
 - А. Бензин. В. Бензол. С. Ксилол. Д. Трихлоретилен.
6. Який спосіб знежирення органічними розчинниками є найбільш економічно вигідним?
 - А. Обробка в парах киплячого розчинника.
 - В. Занурювання в розчинник.
 - С. Занурювання в розчинник з наступною обробкою в парах.
 - Д. Промивання з наступною обробкою в парах розчинника.
7. Вкажіть, яку групу розчинів використовують для грубого очищення сталевих деталей при їх хімічному знежиренні:
 - А. Сильнолужні. В. Середньолужні.
 - С. Слабколужні. Д. Нейтральні.
8. Для знежирення деталей із чорних металів перед нанесенням гальванічних покриттів використовують:
 - А. Сильнолужні розчини. В. Середньолужні розчини.
 - С. Слабколужні розчини. Д. Нейтральні розчини.
9. Знежирення деталей із кольорових і легких металів здійснюється у:
 - А. Сильнолужних розчинах. В. Середньолужних розчинах.
 - С. Слабколужних розчинах. Д. Нейтральних розчинах.
10. Використання ПАР у розчинах хімічного знежирення дозволяє:
 - А. Знизити поверхневий натяг на межі поділу фаз.

- В. Зменшити вміст окремих компонентів.
 С. Збільшити термін використання розчинів.
 D. Прискорити гідроліз лужних солей у розчині.
11. При виборі ПАР для розчинів хімічного знежирення обов'язково необхідно врахувати:
 А. Ціну ПАР. В. Розчинність ПАР у воді.
 С. Можливість знешкодження стічних вод після знежирення.
 D. Дефіцитність ПАР.
12. Деталі з нанесеними гальванопокриттями промивають спочатку холодною водою, а потім гарячою водою з метою:
 А. Скоротити загальні витрати води на промивання.
 В. Полегшити і прискорити висихання деталей.
 С. Підвищити ступінь чистоти поверхні деталей.
 D. Попередити утворення сольової плівки на поверхні деталей.
13. Використання води із завищеним вмістом солей магнію і кальцію для фінішного промивання деталей призводить до:
 А. Утворення плям на поверхні покриття.
 В. Збільшення витрат води на промивання.
 С. Ускладнення наступного очищення стічних вод.
 D. Скорочення терміну служби обладнання для промивання деталей.
14. Вкажіть вид гальванопокриттів, для фінішної промивки яких дозволяється використовувати технічну воду:
 А. Захисні покриття, до яких не ставлять підвищених вимог.
 В. Захисні покриття, до яких ставлять підвищені вимоги.
 С. Захисно-декоративні покриття.
 D. Зносостійкі хромові покриття.
15. Для фінішної промивки захисно-декоративних покриттів, до яких ставлять підвищені вимоги, необхідно застосовувати:
 А. Технічну воду. В. Воду із міського водопроводу.
 С. Дистильовану воду. D. Конденсат, дистильовану чи демінералізовану воду.
16. Для кінцевого промивання захисних покриттів, до яких ставлять підвищені вимоги, та більшості захисно-декоративних покриттів повинні використовувати:
 А. Технічну воду. В. Воду із міського водопроводу.
 С. Дистильовану воду. D. Демінералізовану воду.
17. Яку електропровідну добавку в кислій електроліті додають:
 А. Сильні кислоти. В. Слабкі кислоти.
 С. Кислоту з однойменним аніоном основної солі.
 D. Солі слабких кислот.
18. Яку з наведених сполук використовують як буферну добавку в електролітах?
 А. Борна кислота. В. Оцтова кислота. С. Ацетат натрію.

- D. Використовують усі наведені сполуки.
19. Підвищення електропровідності лужних електролітів здійснюють шляхом додавання:
- A. Гідроксиду натрію чи калію. В. Гідроксиду кальцію.
C. Солей лужних металів. D. Солей лужноземельних металів.
20. З метою підвищення електропровідності у слабкокислі електроліти додають:
- A. Сильні кислоти. В. Слабкі кислоти.
C. Солі лужних або лужноземельних металів. D. Нітрати.
21. Вкажіть, які з наведених типів ПАР використовуються при нанесенні гальванічних покриттів:
- A. Аніонні ПАР. В. Катіонні ПАР. C. Неіоногенні ПАР.
D. Усі типи наведених ПАР.
22. Які з наведених добавок використовують в електролітах для нанесення блискучих гальванічних покриттів?
- A. Блискоутворюючі. В. Змочувальні.
C. Вирівнювальні. D. Усі наведені добавки.
23. Вкажіть, який із наведених чинників не сприяє отриманню якісних гальванічних покриттів при вищих густинах струму:
- A. Збільшення температури електроліту;
B. Підвищення концентрації основного компонента електроліту;
C. Застосування нерозчинних анодів;
D. Використання примусової циркуляції електроліту.
24. Надмірне підвищення катодної густини струму при електроосаженні викликає:
- A. Утворення блискучих покриттів;
B. Появу дендритів і наростів;
C. Підвищення зносостійкості покриття;
D. Формування еластичних покриттів.
25. Використання граничної густини струму при електроосаженні металів призводить до утворення:
- A. Блискучих покриттів; В. Порошкоподібних осадів;
C. Еластичних покриттів; D. Зносостійких покриттів.
26. Широкий робочий інтервал густин струму в гальванотехніці сприяє:
- A. Осаженню рівномірних покриттів на складнопрофільній поверхні;
B. Утворенню блискучих покриттів;
C. Формуванню еластичних покриттів;
D. Підвищенню зносостійкості покриттів.
27. Підвищення температури електроліту при електролізі дозволяє:
- A. Скоротити енергетичні витрати;
B. Інтенсифікувати процес нанесення покриття.
C. Використовувати більш розбавлені електроліти;

- D. Подовжити термін експлуатації електроліту.
28. Вкажіть, який із наведених чинників використовують для запобігання прилипанню пухирців водню до поверхні катодів:
- A. Струшування деталі;
 - B. Перемішування електроліту;
 - C. Підвищення температури електроліту;
 - D. Використовують усі наведені чинники.
29. Вкажіть на причину, яка не дозволяє використовувати нерозчинні титанові аноди при нанесенні гальванічних покриттів:
- A. Руйнування захисної плівки на поверхні анодів після вмикання струму;
 - B. Утворення на поверхні анодів пасивної плівки, що викликає зростання напруги на ванні;
 - C. Велика вартість;
 - D. Корозійне руйнування.
30. За яких умов цинкове покриття захищає сталеву основу лише механічно?
- A. Мала товщина покриття;
 - B. Наявність наскрізних пор у покритті;
 - C. Існування забоїн і подряпин;
 - D. Температура середовища перевищує 70 °C.
31. В умовах морського клімату цинкові покриття:
- A. Є стійкими;
 - B. Не рекомендуються до використання;
 - C. Покривають плівкою гідроксидів.
 - D. Мають обмежений термін експлуатації.
32. Як присутність в атмосфері H_2S і SO_2 впливає на властивості цинкового покриття?
- A. Не впливає;
 - B. На поверхні покриття утворюється захисна сольова плівка;
 - C. Прискорюється корозія цинкового покриття;
 - D. Покриття втрачає декоративні властивості;
33. Сірчаноокислий амоній у складі сульфатного електроліту цинкування застосовують:
- A. Для підвищення електропровідності;
 - B. Як буферну добавку;
 - C. Для депасивації анодів;
 - D. Як антипітингову добавку.
34. Наявність у кислих електролітах цинкування іонів міді, заліза та олова призводить до:
- A. Утворення темних губчастих осадів;
 - B. Збільшення напруги на ванні.
 - C. Появи дендритів;
 - D. Зменшення розсіювальної здатності.
35. Яким є оптимальний діапазон рН для сульфатного електроліту цинкування:
- A. рН 2-4;
 - B. рН 3,5-4,5;
 - C. рН 4-6;
 - D. рН 2-6.
36. Вкажіть, яка з наведених сполук використовується як буферна добавка в хлоридних електролітах цинкування.
- A. Сірчаноокислий алюміній;
 - B. Борна кислота;
 - C. Ацетат натрію;
 - D. Оцтова кислота.

37. Оптимальний діапазон рН при експлуатації хлоридних електролітів цинкування знаходиться в межах:
А. 2-4; В. 3,5-4,5; С. 4,5-6; D. 3-6.
38. Широкому використанню хлоридних електролітів цинкування перешкоджає:
А. Велика вартість компонентів електроліту;
В. Висока корозійна активність іонів хлору;
С. Обмежений термін експлуатації електроліту;
D. Необхідність у спеціальних заходах із техніки безпеки.
39. Яким є оптимальний робочий діапазон рН для борфторводневих електролітів цинкування?
А. рН 2-4; В. рН 3-4,5; С. рН 4-5,5; D. рН 2-6.
40. Для підвищення електропровідності в борфторидний електроліт цинкування додають:
А. Борну кислоту; В. Борфторводневу кислоту;
С. Борфторид амонію; D. Борфторид натрію.
41. Яку буферну добавку використовують у борфторидних електролітах цинкування?
А. Ацетат натрія; В. Оцтову кислоту;
С. Борну кислоту; D. Сірчанокислий алюміній.
42. Вкажіть, яка з наведених характеристик не властива для комплексних електролітів цинкування:
А. Велика розсіювальна здатність;
В. Дрібнокристалічна структура покриття;
С. Здатність цинкувати деталі складного профілю;
D. Висока продуктивність та вихід за струмом.
43. Товщина захисних хроматних плівок на цинкових покриттях знаходиться в межах:
А. 0,1-0,5мкм; В. 0,5-1,0 мкм; С. 1-2мкм; D. 2-3мкм.
44. Відтінок райдужного забарвлення хроматних плівок на цинкових покриттях визначається:
А. Вмістом сполук тривалентного хрому у плівці;
В. Вмістом сполук шестивалентного хрому у плівці;
С. Співвідношенням тривалентного і шестивалентного хрому у плівці;
D. Вмістом барвника у плівці.
45. Температура повітря при висушуванні хроматних плівок не повинна перевищувати:
А. 100⁰С; В. 80⁰С; С. 50⁰С; D. 40⁰С
46. Хлоридні електроліти цинкування відрізняються від сульфатних:
А. Меншою вартістю;
В. Більш високою розсіювальною здатністю;
С. Більшим терміном експлуатації; D. Меншою агресивністю

Література

1. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. Гальванотехника. Справочное издание [Текст] / Ф.Ф.Ажогин, М.А. Беленький и др. - М: Металлургия, 1987. – 736 с.
2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. Технічна електрохімія: підручник в 5 ч. – ч.4: Гідроелектрометалургія [Текст] / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – 496 с.
3. Байрачний Б.І., Тульський Г.Г., Токарєва І.А. Технічна електрохімія: підручник в 5 ч. – ч.5: Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин [Текст] / Б.І. Байрачний, Г.Г. Тульський, І.А. Токарєва. – Харків: НТУ «ХП», 2016. – 272 с.
4. Бахчисарайцьян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии [Текст] / Н.Г. Бахчисарайцьян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат, 3-е изд. – Л: Химия, 1990. – 304с.
5. Большанина С.Б. Корозія металів та захист від неї: конспект лекцій [Текст] / С. Б. Большанина. – Суми: Сумський державний ун-т, 2012. – 53с.
6. Волков А.И., Черник А.А. Справочник по электрохимии [Текст] / А.И. Волков, А.А. Черник. – Минск: Книжный дом «Литера Гранд», 2017. – 128 с.
7. Голубєв А. В., Голуб О. А., Лисін В. І., Коваленко І. В., Тарасенко Г.В. Хімія. Підручник [Текст] / А. В. Голубєв, О. А. Голуб, В. І.Лисін, І.В. Коваленко, Г.В.Тарасенко. – К.: Кондор, 2016. – 264 с.
8. Дасоян М.А., Пальмская И.Я. Технология электрохимических покрытий [Текст] / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская и др. – Л: Машиностроение, 1989. – 391с.
9. Кудрявцев Н.Т., Вячеславов П.М. Практикум по прикладной электрохимии [Текст] / Н. Т. Кудрявцев, П. М. Вячеславов. – Л.: Химия, 1980. – 288 с.
10. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти: навчальний посібник [Текст] / І.Ф.Миронюк, І.М.Микитин – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний ун-т імені Василя Стефаника, 2016. – 174с.
11. Мустяца О.Н. Окисно-відновні реакції та електрохімія: навч. посіб. [Текст] / О.Н. Мустяца. – 3-тє видання, перероб. та доп. – К. : Арістей, 2007. – 148 с.
12. Томилов А.Г. Прикладная электрохимия [Текст] / А.Г. Томилов. – М: Химия, 1984. – 520с.
13. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. Изд. 3-е [Текст] / В.Н. Флеров – М: Высшая школа, 1987. – С. 144-230.
14. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія: підручник в 5 ч. – ч. 3: Гальванічні виробництва [Текст] / Г.Я.Якименко, В.М. Артеменко. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 272 с.

Інтернет-ресурси

1. Вікіпедія. Україномовний розділ відкритої багатомовної мережевої енциклопедії [Електронний ресурс] - Режим доступу: uk.wikipedia.org
2. Сайти науково-технічної бібліотеки КНУТД [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://biblio.co.ua/> або <http://forum.biblio.co.ua>
3. Модульне середовище навчального процесу КНУТД [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://msnp.knutd.edu.ua>

Додатки

Таблиця 1. Стандартні електродні потенціали металів

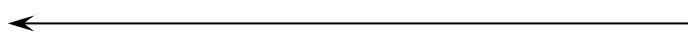
Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В	Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	- 3,02	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	- 2,34
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	- 2,99	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	- 1,05
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	- 2,92	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	- 0,76
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	- 2,90	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	- 0,71
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	- 2,89	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	- 0,44
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	- 2,87	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	- 0,40
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	- 2,71	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	- 0,29
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	- 0,25	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+ 0,52
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	- 0,14	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+ 0,79
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	- 0,13	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+ 0,80
H ⁺ / 1/2H ₂	H ⁺ + e ⁻ = 1/2H ₂	± 0,00	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+ 0,83
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+ 0,20	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+ 0,86
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+ 0,23	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+ 1,20
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+ 0,34	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+ 1,42

1

Електрохімічний ряд напруг металів

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb,

H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au



← посилення відновних властивостей

Таблиця 2. Стандартні окисно-відновні потенціали деяких систем

Окиснена форма	Відновлена форма	Схема реакції	E^0 , В
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
SO_3^{2-}	$\text{S}_{(\text{тв.})}$	$\text{SO}_3^{2-} + 4\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S} + 6\text{OH}^-$	- 0,90
NO_3^-	NO_2 (газ)	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,85
N_2	NH_4OH	$\text{N}_2 + 6\bar{e} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	- 0,74
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	- 0,67
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,56
H_3PO_4	$\text{P}_{(\text{тв.})}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\bar{e} + 3\text{H}^+ = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	- 0,41
NO_2^-	NH_4OH	$\text{NO}_2^- + 6\bar{e} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	- 0,15
NO_3^-	NO (газ)	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	- 0,14
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,01
N_2 (газ)	NH_3 (газ)	$\text{N}_2 + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = 2\text{NH}_3$	+ 0,06
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{4-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\bar{e} = [\text{SnCl}_6]^{4-} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,15
$\text{S}_{(\text{тв.})}$	H_2S (газ)	$\text{S} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	+ 0,17
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+ 0,17
SO_4^{2-}	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + \text{H}^+ = \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
$\text{AgCl}_{(\text{тв.})}$	$\text{Ag}_{(\text{тв.})}$	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,22
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+ 0,25
Hg_2Cl_2	Hg (рід.)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,27
SO_4^{2-}	H_2S (газ)	$\text{SO}_4^{2-} + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,31
SO_4^{2-}	$\text{S}_{(\text{тв.})}$	$\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,36
O_2 (газ)	2OH^-	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$	+ 0,37
BrO_3^-	Br_2 (рід.)	$\text{BrO}_3^- + 10\bar{e} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+ 0,54
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+ 0,60
MnO_4^-	MnO_2 (тв.)	$\text{MnO}_4^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,65
O_2 (газ)	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,96
NO_3^-	NO (газ)	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,07
Br_2 (рід.)	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+ 1,33
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,80
BiO_3^-	Bi^{3+}	$\text{BiO}_3^- + 2\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 2,87
F_2 (газ)	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	

Навчальне видання

Кислова Ольга Володимирівна

Макєєва Ірина Сергіївна

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Навчальний посібник

Редактор Л. Л. Овечкіна

Відповідальний за поліграфічне видання Ю. В. Коноваленко

Коректор Н. П. Біланюк

Підп. до друку 27.09.2017 р. Формат 60x84 1/16.

Ум. друк. арк. 7,44. Облік. вид. арк. 5,82. Тираж 15 пр. Зам. 94.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ-11, 01011.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 993 від 24.07.2002.