# 13-17.04.20 г. Гр.23 Предмет Общая и неорганическая химия

# Тема: Электролиз. Законы Фарадея. Электролиз растворов и расплавов.

**Электролизом**называют процессы, протекающие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока через [электролиты](https://studopedia.ru/10_162966_klassifikatsiya-elektrolitov-stepen-dissotsiatsii-silnie-i-slabie-elektroliti.html).

При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные реакции. На катоде (К(-)) происходит процесс восстановления, на аноде (А(+)) – процесс окисления. Продукты этих реакций или откладываются на электродах, или вступают во вторичные реакции (взаимодействуют между собой, с молекулами растворителя или с веществом электрода), или накапливаются в растворе у электродов. Течение первичных анодных и катодных реакций подчиняется [**законам Фарадея**](https://studopedia.ru/9_210975_zakoni-faradeya.html)**.**

**Первый закон Фарадея**: масса вещества m, выделяемая на электроде электрическим током, пропорциональная количеству электричества Q, прошедшему через электролит:

m = kQ, но Q =It (9.16)

где I – сила тока, А; t – время пропускание тока, с.

m = kIt (9.17)

k – коэффициент пропорциональности, равный количеству вещества, выделяемого при прохождении одного кулона (Кл) электричества (электрохимический эквивалент).

**Второй закон Фарадея**: массы различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, пропорциональных их химическим эквивалентам (Мэ):



Для выделения 1 грамма эквивалента вещества требуется пропустить через электролит одно и тоже количество электричества, равное приблизительно 96500 Кл (число Фарадея). Следовательно:



Подставив последнее уравнение в (9.17), получим формулу, объединяющую оба закона Фарадея.

 (9.18)

Соотношение (9.18) используют в расчетах процессов при электролизе. При практическом проведении электролиза всегда некоторая часть электрической энергии затрачивается на побочные процессы. Важной характеристикой [рентабельности](https://studopedia.ru/4_97982_pokazateli-rentabelnosti.html) установки для проведения электролиза (электролизера) является выход по току (h, %):

h = (9.19)

где mпр – масса фактически выделенного вещества; mтеор – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея.

На процесс электролиза существенно влияет плотность тока, то есть сила тока, приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода.

Рассмотрим **процессы, протекающие на катоде и аноде.** Если электролиз идет в расплаве соли, то на катоде выделяется металл, а на аноде газ аниона.

Например, **электролиз расплава** хлорида натрия приводит к восстановлению ионов Na+ до металлического натрия на катоде (отрицательном электроде)

Na++ 1e ® Na

и окислению хлорид ионов Cl– до газообразного хлора на аноде (положительном электроде)

Cl– – e ® 1/2 Cl2.

Суммарная реакция:

NaClNa + 1/2 Cl2.

Если **электролиз идет в растворе соли**, то помимо катиона металла и аниона в растворе находятся ионы H+ и OH+:

H2O D H++OH-.

При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. На катоде, прежде всего, протекает реакция с наиболее положительным потенциалом. Поэтому при катодном восстановлении возможно три случая:

Катионы металлов, стоящие в ряду напряжения от Li+ до Al3+ включительно не восстанавливаются на катоде, вместо них выделяется водород:

2Н2О + 2e ® Н2 + 2OH-;

Катионы металлов, находящиеся в ряду напряжения от Al3+ до H+ (включительно) восстанавливаются одновременно с молекулами воды, что связано с более высокой поляризацией (перенапряжением) при выделении водорода, чем поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов:

Меn+ + ne ® Ме°

2Н2О + 2e ® Н2 + 2ОН-

Катионы металлов, стоящие в ряду напряжения после водорода полностью восстанавливаются на катоде:

Меn+ + ne ® Ме°.

На аноде в первую очередь реагируют наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательные потенциалы.

На нерастворимом аноде (уголь, графит, платина, иридий) анионы кислородсодержащих кислот не окисляются, а окисляется вода с образованием кислорода:

2Н2О – 4e ® 4Н+ + О2.

Анионы бескислородных кислот (Cl-, I-, Br-, S2- и т.д.) окисляются до простых веществ (Cl2, I2, Br2, S и т. д.) при высокой плотности тока. При малой плотности тока выделяется только кислород, а при выравнивании потенциала и протекают обе реакции.

На растворимом аноде идет процесс растворения самого анода, например, Сu +- 2e ® Cu2+.

**Электролиз применяют в:**

1) металлургии для получения меди, цинка, кобальта, марганца и других металлов;

2) в химической промышленности электролизом получают газообразный хлор, водород, кислород, щелочи, окислители (пероксид водорода, перманганат калия, хлораты и другие);

3) получение гальванопокрытий: никелирование, меднение, цинкование, хромирование;

4) электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов для придания изделиям определенной формы.

**Тест по теме**

1. Вопрос 1 из 5

**1. Как сформулирован первый закон Фарадея?**

* + Масса вещества, выделившегося при электролизе, равна количеству электрического тока, пропущенного через электролит
	+ Масса вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству электрического тока, пропущенного через электролит
	+ Для определённого количества электричества масса химического элемента, образовавшегося на электроде, равна эквивалентной массе элемента
	+ Для определённого количества электричества масса химического элемента, образовавшегося на электроде, прямо пропорциональна эквивалентной массе элемента

**13-17.04.20 г**

**Тема: Коррозия и защита металлов.**

1. **Коррозия** (от латинского «corrodere» разъедать) – самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс разрушения металлов и сплавов вследствие взаимодействия с окружающей средой.

2. **Виды коррозии**: *химическая и электрохимическая*

***I. Химическая*** – коррозия, обусловленная взаимодействием металлов с веществами, содержащимися в окружающей среде, при этом происходит окислительно-восстановительное разрушение металла без возникновения электрического тока в системе.

*К химической коррозии относятся:*

- *газовая коррозия*- коррозионное разрушение  под воздействием газов при высоких температурах;

- *коррозия в жидкостях-неэлектролитах.*

**Газовая**

- химическая коррозия, обусловленная взаимодействием металлов с газами.

**Основной окислитель** – кислород воздуха.

Процессы химической коррозии железа:

2Fe + O2 = 2FeO

4Fe + 3O2 = 2Fe2O3

3Fe + 3O2 = FeO·Fe2O3 (смешанный оксид железа (II, III) )

4Fe + 3O2 + 6H2O = 4Fe(OH)3 (на воздухе в присутствии влаги)

Fe(OH)3 *t °C→* H2O + FeOOH (ржавчина)

3Fe + 4H2O(пар) = Fe3O4 + 4H2

2Fe + 3Cl2 = 2FeCl3

**Химическая коррозия  в жидкостях-неэлектролитах**

**Жидкости-неэлектролиты**- это жидкие среды, которые не являются проводниками электричества. К ним относятся:  органические (бензол, фенол, хлороформ, спирты, керосин, нефть, бензин); неорганического происхождения (жидкий бром, расплавленная сера и т.д.). Чистые  неэлектролиты не реагируют с металлами, но с добавлением даже незначительного количества примесей процесс взаимодействия резко ускоряется.  Например, если нефть будет содержать серу или серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны) процесс химической коррозии ускоряется. Если вдобавок увеличится температура, в жидкости окажется растворенный кислород - химическая коррозия усилится.

Присутствие в жидкостях-неэлектролитах влаги обеспечивает интенсивное протекание коррозии уже по электрохимическому механизму.

Химическая коррозия в жидкостях-неэлектролитах подразделяется на несколько стадий:

- подход окислителя к поверхности металла;

- хемосорбция реагента на поверхности;

- реакция окислителя с металлом (образование оксидной пленки);

- десорбция оксидов с металлом (может отсутствовать);

- диффузия оксидов в неэлектролит (может отсутствовать).

Для защиты конструкций от химической коррозии в жидкостях-неэлектролитах на  ее поверхность наносят покрытия,  устойчивые в данной среде.

***II. Электрохимическая*** – окислительно-восстановительное разрушение сплавов и металлов, содержащих примеси, с возникновением электрического тока в системе.

|  |  |
| --- | --- |
| АНОД (более активный металл) – разрушается | КАТОД (менее активный металл или примесь неметалла, способного + ē) – восстанавливается среда |
| Ме0 – nē → Men+ (процесс окисления)  | **кислая среда**: 2H+ + 2ē → H2 (процесс восстановления)**влажный воздух**: O2 + 2H2O + 4ē → 4OH- (процесс восстановления) |

 Пример:

Электрохимическая коррозия железной детали с примесями меди во влажном воздухе.

А:  Fe0 - 2ē → Fe2+ (Окисление)

К:  O2 + 2H2O + 4ē → 4OH- (процесс восстановления)

Итог: 2Fe+ O2 + 2H2O  = 2Fe(OH)2 (белая ржавчина)

4Fe(OH)2 + 2H2O + O2 = 4Fe(OH)3  (бурая ржавчина)

Fe(OH)3 = FeOOH + H2O

**Защита от коррозии:**

1). Металлические покрытия – **анодное** (покрытие более активным металлом Zn, Cr) – оцинкованное железо;**катодное** (покрытие менее активным металлом Ni, Sn, Ag, Au) – белая жесть (лужёное железо) – не защищает от разрушения в случае нарушения покрытия.

2). Неметаллические покрытия – **органические** (лаки, краски, пластмассы, резина - гумирование, битум);

**неорганические**(эмали).

3). Протекторная защита – присоединение пластины из более активного металла (Al, Zn, Mg) – защита морских судов.

4). Электрохимическая (катодная) защита – соединение защищаемого изделия с катодом внешнего источника тока, вследствие чего изделие становится катодом. Ток идёт в противоположном направлении.

5). Добавление ингибиторов ( в зависимости от природы металла – NaNO2, Na3PO4, хромат и бихромат калия, ВМС органические соединения), адсорбируются на поверхности металла и переводят его в пассивное состояние.

***Задания и вопросы по теме: «Коррозия металлов и сплавов»***

***№1.*** При электрохимической коррозии на поверхности анода протекает процесс

А) Восстановления ионов водорода; Б) Окисления металла;

В) Восстановление молекул кислорода; Г) Окисления молекул водорода.

***№2.*** Почему считают, что рядом со стальной коронкой (Fе) не рекомендуется ставить золотую (Аu)?

***№3.*** Вот история, произошедшая с норвежским грузовым судном «Анатина». Трюмы теплохода, направлявшегося к берегам Японии, были заполнены медным концентратом. Корпус судна сделан был из стали. Внезапно судно дало течь. Объясните, что произошло.

***№4.*** Какой из компонентов загрязненного городского воздуха является наиболее коррозионно-активным по отношению к металлам, особенно при повышенной влажности:
а) N2; б) СО; в) SO2.

***№5.*** Рассмотрите рисунок, ответьте на вопросы:

*Обратите внимание! В восстановлении кислорода участвуют ионы Н+. Если концентрация Н+ понижается (при повышении рН), восстановление О2 затрудняется. Замечено, что железо, находящееся в контакте с раствором, рН которого выше 9–10, не корродирует.*

*С усилением коррозии в присутствии солей часто сталкиваются автомобилисты в тех местностях, где в зимнее время для борьбы с гололедицей дороги обильно посыпают солью. Влияние солей объясняется тем, что образуемые ионы создают электролит, необходимый для возникновения замкнутой электрической цепи.*

* Определить тип коррозии в каждом стакане.
* В каких стаканах железный гвоздь прокорродировал сильнее, в каких меньше, а в каких коррозии не подвергся? Почему?
* Объясните, что усиливает коррозию, а что ее замедляет?

***№6***. Рассмотрите процесс коррозии при соединении медной трубы с гальванизированной (оцинкованной) стальной трубой, если обе трубы находятся в земле.

***№7.*** Почему цинк не используют при изготовлении консервных банок для покрытия им железа? Почему оцинкованное железо идёт на изготовления вёдер, баков?

***№8.*** Как будет протекать процесс коррозии в том случае, если железную водосточную трубу прибить к дому алюминиевыми гвоздями?

***№9.*** При изготовлении луженого железа (белой жести) - железо покрывают оловом, какое это покрытие - А) Анодное; Б) Катодное?

***№10.***Знаменитая Кутубская колонна в Индии близ Дели вот уже полторы тысячи лет стоит и не разрушается, несмотря на жаркий и влажный климат. Сделана она из железа, в котором почти нет примесей. Объясните, почему в данном случае статуя не подвергается коррозии

******