

В.И. ТРУСОВ

Химия, конспект лекций

1 семестр. Лекция 1

Конспект предназначен для студентов 1 курса профильных специальностей СПбГМТУ (корфак, машфак, приборфак). Допуск к экзамену получается либо по результатам лабораторных занятий.

Рекомендуемая литература:

1. А.Б. Никольский, А.В. Суворов «Общая химия».
2. А.А.Хоникевич. «Химия и коррозия в судостроении».

Читаемый курс «Химия» является инженерным, в первом семестре рассматриваются отдельные теоретические положения современной химии: химическая термодинамика и кинетика, теория растворов, природная и техническая вода, химические источники тока и процессы электролиза. Во втором семестре основное внимание уделено химическому сопротивлению материалов и защите от коррозии.

Основные понятия:

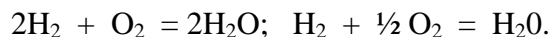
Молекула – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая химическими свойствами данного вещества.

Атомная единица массы - 1/12 часть массы атома углерода.

Моль – количество вещества, содержащее Авогадрово число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т.п.). Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Масса одного моля (объем) - **молярная масса** (объем). $V_{\text{моля газа}} = 22,4 \text{ л}$, при нормальных условиях (н.у). $T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}$ В химии чаще применяются **стандартные условия**: $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$. Все стандартные величины, функции обозначаются верхним индексом «о», например H^o, S^o .

Коэффициенты в уравнении химической реакции могут означать число реагирующих молекул веществ или их числа молей:



2 моля (молекулы) H_2 + 1 моль (молекула) $\text{O}_2 = 2$ моля (молекулы) H_2O

$2 \cdot 2 \text{ г} + 32 \text{ г} = 2 \cdot 18 \text{ г}$. При использовании дробных коэффициентов речь идет только о числах молей.

Необходимое условие реакции

Химическая система – тело или группа тел, мысленно изолированных от окружающей среды. Однородная система называется **гомогенной**, система, содержащая поверхности, отделяющие части с различными свойствами, называется **гетерогенной**. Совокупность гомогенных частей системы называется **фазой**. Обозначение фаз веществ в реакции: [] – твердая фаза; { } – жидкая фаза; () – газовая фаза.

Важнейший признак химической реакции – тепловые изменения. $\Delta Q > 0$ означает выделение тепла, экзотермическую реакцию, $\Delta Q < 0$ – поглощение тепла, эндотермическую реакцию. Наблюдатель – в окружающей среде, которая получает тепло, поэтому «+». В химии принято рассматривать процесс с точки зрения системы. Процесс при постоянном объеме системы называется **изохорным**, а при постоянном давлении – **изобарным**.

Тепловой эффект химической реакции в изобарных условиях с противоположным знаком называется изменением **энтальпии**:

$$-(\Delta Q)_{p=\text{const}} = \Delta H$$
$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

U – внутренняя энергия системы, P, V – давление и объем

Закон Лавуазье-Лапласа. Тепловой эффект прямой реакции равен с противоположным знаком эффекту обратной реакции.

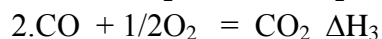
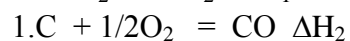
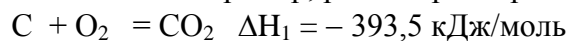
Закон Н.Гесса (1840 г.) Тепловой эффект зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Рис.1.1 Функция состояния системы

Внутренняя энергия – функция состояния системы, не зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2. Гесс доказал, что и тепловой эффект реакции обладает таким же свойством. Например, рассмотрим процесс горения углерода.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

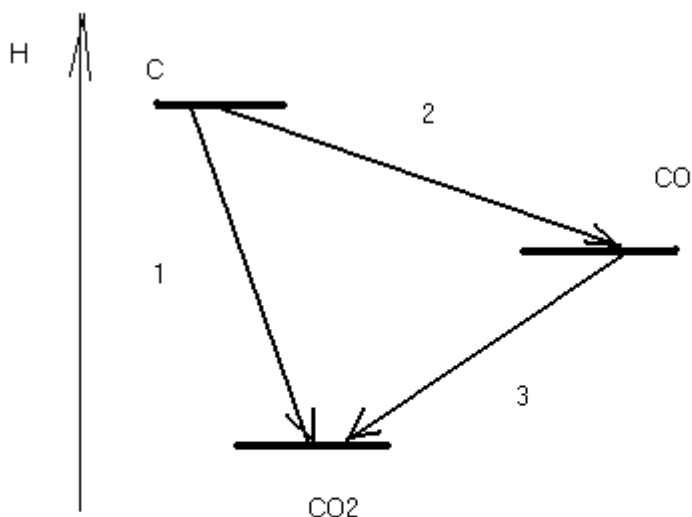
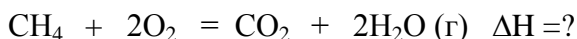


Рис.1.2 Закон Гесса

Это свойство независимости теплового эффекта от пути процесса может быть использовано для определения ΔH любой реакции расчетным путем, например, вычислим тепло при горении метана:



Представим себе следующие мысленные стадии этой реакции:

1. $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 + 74,85 \text{ кДж/моль}$
2. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 - 393,5 \text{ кДж/моль}$
3. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) - 2 \cdot 241,8 \text{ кДж/моль}$

Искомый тепловой эффект равен сумме эффектов промежуточных стадий:

$$\Delta H = (+ 74,85 - 393,5 - 2 \cdot 241,8) \text{ кДж.}$$

Тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых тел называется **стандартной энтальпией образования**. Это табличные данные, важнейшая характеристика любого сложного вещества.

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}} (\text{простого вещества}) \equiv 0$$

$\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = - 393,5 \text{ кДж/моль}$ и так далее. Как правило, при образовании сложного вещества из простых тел тепло выделяется, эндотермические соединения неустойчивы (табл.1.1).

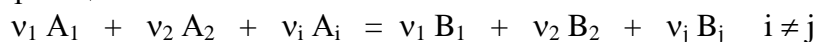
Таблица 1.1

*Термодинамические характеристики некоторых веществ при стандартных условиях
($T=298\text{K}$, $P= 760 \text{ мм рт.ст}$)*

Вещество	Состояние	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль•К	Вещество	Состояние	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль•К
Al_2O_3	Тв	-1675	50,94	H_2	Газ	0	130,6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Тв	-3434	239,2	H_2O	Газ	-241,84	188,74
C	Тв (графит)	0	5,74	H_2O	Жидк	-285,84	69,96
CO	Газ	-110,5	197,4	H_2O_2	Жидк	81,35	75,91
CO_2	Газ	-393,5	213,6	I_2	Тв	0	116,6

CS ₂	Газ	115,3	237,8	HI	Газ	25,94	206,3
CH ₄	Газ	-74,85	186,19	MgO	Тв	-601,24	26,94
C ₂ H ₂	Газ	226,75	200,8	Mn	Тв	0	31,7
C ₂ H ₄	Газ	52,28	219,4	MnCl ₂	Тв	-482,0	117,0
C ₂ H ₆	Газ	-84,67	229,5	N ₂	Газ	0	191,5
C ₃ H ₈	Газ	-103,9	269,9	NO	Газ	90,37	210,62
CH ₃ OH	Жидк	-238,7	126,7	NO ₂	Газ	33,89	240,45
C ₂ H ₅ OH	Жидк	-277,5	-	N ₂ O ₄	Газ	9,37	304,3
CaO	Тв	-635,1	39,7	NH ₃	Газ	-45,98	192,28
Ca(OH) ₂	Тв	-986,5	83,4	NH ₄ Cl	Тв	-315,39	94,5
Cl ₂	Газ	0	223,0	O ₂	Газ	0	205,03
HCl	Газ	-92,31	186,7	SO ₂	Газ	-297,78	248,29
Fe	Тв	0	27,56	SO ₃	Газ	-395,01	255,98
Fe ₂ O ₃	Тв	-821,32	89,96	SiO ₂	Тв (кварц)	-859,3	42,09
Fe ₃ O ₄	Тв	-1117,7	151,46	H ₂ S	Газ	-20,06	205,45

Для любой реакции



следствие из закона Гесса может быть представлено в виде:

$$\Delta H = \sum_j \nu_j \Delta H_{B_j}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{A_i}^0$$

Границы применимости закона Гесса обозначены при обсуждении постулатов (начал) термодинамики, запрещающих так называемые «вечные» двигатели. Первое начало представляет собой закон сохранения энергии для процессов с участием тепловой формы энергии. Изменение внутренней энергии системы ΔU может быть выражено тепловым эффектом, механической и всеми другими видами работы:

$$\Delta U = \Delta Q - A_{\text{мех}} + \sum A_i$$

$A_{\text{мех}} = P\Delta V$, и при отсутствии всех видов работы кроме механической:

$$\Delta U = \Delta Q - P\Delta V$$

а) $V = \text{const}$ $\Delta U = \Delta Q$, то есть тепловой эффект представляет собой изменение внутренней энергии системы, является тем самым функцией состояния системы.

б) $P = \text{const}$ $\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H$, в изобарных условиях тепловой эффект есть изменение энтальпии, тоже функции состояния.

При добавлении других видов работы, например, электрической, приведенные рассуждения несправедливы и тепловой эффект будет сильно зависеть от пути реакции. Окислительно-восстановительный процесс может быть реализован химически или электрохимически в топливном элементе, тепловой эффект при этом не только способен изменить значение, но и даже знак.

Вопрос о направленности реакции решается в рамках второго постулата термодинамики, согласно которому запрещено полное, без потерь превращение тепла в

работу. Перенос тепла возможен только от горячего к холодному, не наоборот:

$$\Delta H = \Delta G + (\Delta H)',$$

где ΔG – полезное тепло, изменение энергии Гиббса, а второй член – неизбежные потери тепла. Показано, что это «бесполезное» тепло связано с изменением функции состояния системы, называемой энтропией.

$$(\Delta H)' = T \Delta S$$

Энтропия (S) – мера неупорядоченности (беспорядка) системы.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Понятие «беспорядок» связано с числом способов осуществления данного состояния, при переходе от кристалла к жидкости и пару беспорядок системы растет, особенно в газовой фазе, где молекулы двигаются хаотично, беспорядочно. Энтропия одного моля газа примерно составляет 200-250 Дж/моль•град. Знак изменения энтропии в химической реакции может быть оценен при сравнении числа газовых молей в левой и правой частях уравнения. Расчет изменения энтропии аналогичен расчету изменения энтальпии химической реакции, только следует учитывать как сложные, так и простые вещества:

$$\Delta S = \sum_j \nu_j S_{Bj}^{\circ} - \sum_i \nu_i S_{Ai}^{\circ}.$$

Энтропия идеального кристалла при $T=0K$ равна нулю, это начало отсчета. Увеличение энтропии всегда выгодный, самопроизвольно протекающий процесс, как и снижение энергии системы. Оба всеобщих принципа минимума энергии и роста энтропии совмещены в выражении второго начала термодинамики. Рассмотрим возможные варианты энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение энергии Гиббса.

1. Экзотермический процесс с увеличением энтропии. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$.



Вне зависимости от температуры, при $\forall T \Delta G < 0$, это необходимое условие необратимого процесса слева направо.

2. Эндотермический процесс с уменьшением температуры, $\Delta H > 0, \Delta S < 0$.

Вне зависимости от температуры, при $\forall T \Delta G > 0$, это необходимое условие запрета процесса слева направо. Не может быть таких физических условий, при которых бы хлорид калия прореагировал с кислородом с образованием бертолетовой соли.

3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ или $\Delta H > 0, \Delta S > 0$. Один фактор способствует протеканию реакции, а другой препятствует. В этом случае неизбежно существует такая равновесная температура $T_{равн}$, при которой $\Delta G = 0$. Это условие равновесия, обратимой химической реакции, которая разрешена и слева направо и наоборот – справа налево.

$$0 = \Delta G = \Delta H - T_{равн} \Delta S,$$

откуда значение $T_{равн} = \Delta H / \Delta S$.

Например, при какой температуре установится равновесие в гомогенной газовой системе $H_2 + 1/2 O_2 \leftrightarrow H_2O$?

$$\Delta H_{H_2O(газ)}^{\circ} = -241,84 \text{ кДж/моль}, S_{H_2O(газ)}^{\circ} = 188,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S_{O_2(газ)}^{\circ} = 205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, S_{H_2(газ)}^{\circ} = 130,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \Delta H_{H_2}^{\circ} = \Delta H_{O_2}^{\circ} = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_{H_2O(газ)}^{\circ} = -241,84 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta S = S_{H_2O(газ)}^{\circ} - S_{H_2(газ)}^{\circ} - 1/2 S_{O_2(газ)}^{\circ} = 188,74 - 130,6 - 102,5 \\ = -44,36 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = -0,044 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$$

$$T_{равн} = \Delta H / \Delta S = -241,84 / -0,044 = 5500 \text{ К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

При $T < 5500K$ для прямой реакции $\Delta G < 0$ и этот процесс разрешен, водород горит в кислороде с образованием воды; при $T > 5500K$ прямой процесс запрещен: $\Delta G > 0$, протекает обратная реакция термической диссоциации воды. При 5500K состояние равновесия. Особенности этого состояния будут подробно рассмотрены на следующей лекции.

Лекция 2 Химическая кинетика и равновесие

Термодинамическое разрешающее условие $\Delta G < 0$ является необходимым, но не достаточным. Должны быть созданы условия для протекания процесса с заметной скоростью.

$v_{\text{ср}} = \Delta C / \Delta t$ Скорость реакции – изменение концентрации за единицу времени.

$v = \pm dC/dt$ – первая производная концентрации по времени.

Для реакции $A \rightarrow B$ $\Delta C_A = C_2 - C_1 < 0$, поэтому производная со знаком «минус», иначе получится отрицательная скорость. При использовании концентраций продуктов реакции (B) производная со знаком «плюс».

Изменение концентраций веществ A и B графически можно представить следующим образом:

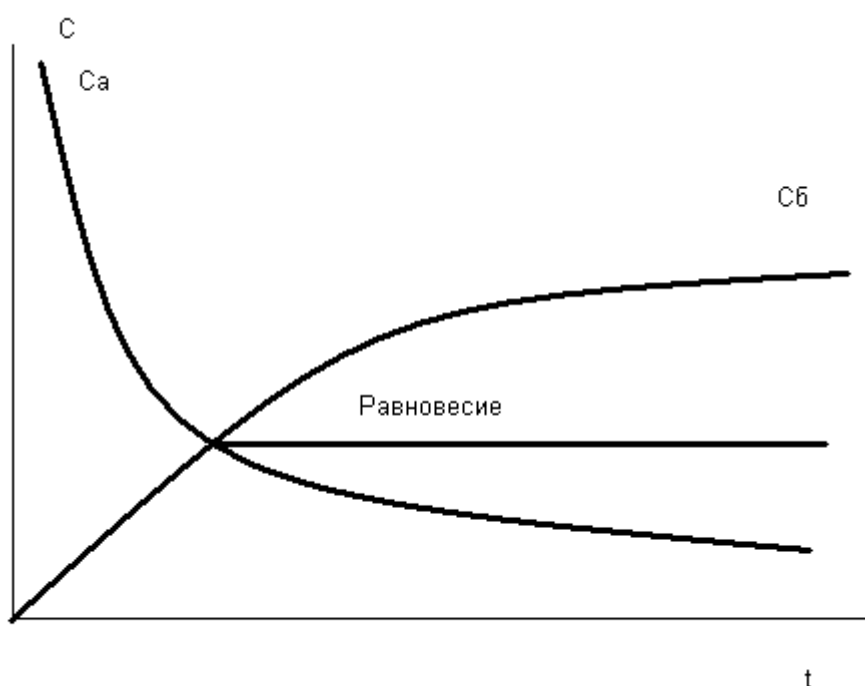


Рис.2.1 Скорости прямой и обратной реакций во времени

Скорость реакции зависит от ряда факторов, прежде всего от **концентраций реагирующих веществ**. Пусть в газовой фазе протекает реакция между веществами A и B с образованием продукта AB. В любой фиксированной точке пространства молекулы A могут оказаться с какой-то вероятностью $P(A)$. В этой же точке могут оказаться молекулы B с вероятностью $P(B)$. Химическая реакция возможна между A и B только при соударении молекул, пусть вероятность этого события будет $P(AB)$. Соударение – событие совместное, вероятность равна произведению вероятностей (при несовместном событии – суммация):

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B).$$

Левая часть уравнения пропорциональна скорости реакции, а вероятности $P(A)$ и $P(B)$ прямо пропорциональны концентрациям веществ A и B, для перехода от пропорциональности к равенству введем коэффициент пропорциональности k – константу скорости:

$$v = k C_A \cdot C_B$$

Физический смысл k : $k=v$ при $C_A = C_B = 1$ моль/л. Если в реакции принимают участие m молей A и n молей B, выражение для скорости реакции принимает вид:

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n.$$

Сумму показателей степеней называют **порядком реакции**. Полученное уравнение

является одним из основных в кинетике реакций, это закон действия масс. Вероятность соударения трех и более молекул минимальна и быстро падает до нуля, поэтому любая химическая реакция протекает не сразу, а в несколько стадий. На каждой стадии сталкиваются две, максимум три молекулы. Совокупность стадий химической реакции называется ее **механизмом**. Самая медленная стадия называется лимитирующей (контролирующей, определяющей). Скорость реакции в целом определяется скоростью лимитирующей стадии.

Решающее влияние на скорость реакции оказывает изменение **температуры**. Температурная зависимость скорости реакции выражается правилом Вант - Гоффа: при увеличении температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2-4 раза. При охлаждении происходит снижение скорости в такое же число раз:

$$v_{T+\Delta T} / v_T = \gamma^{\Delta T/10}$$

где γ - температурный коэффициент реакции равный 2-4.

В чем заключается причина такого сильного влияния температуры на скорость реакции? Ведь при увеличении на 100° при $\gamma=3$ скорость увеличится в 3^{10} раз! Общее число соударений между молекулами в газовой фазе при этом возрастает всего в 1,2 раза, это доказано в молекулярно-кинетической теории газов.

Дело заключается в том, что исходные вещества, если они существуют сами по себе, то есть стабильны, не могут превратиться в продукты реакции без начальных затрат энергии, необходимо преодолеть энергию межэлектронного отталкивания при соударении молекул. Этот энергетический барьер на пути реакции называется **энергией активации** – минимальная энергия, которую необходимо затратить, чтобы началась химическая реакция.

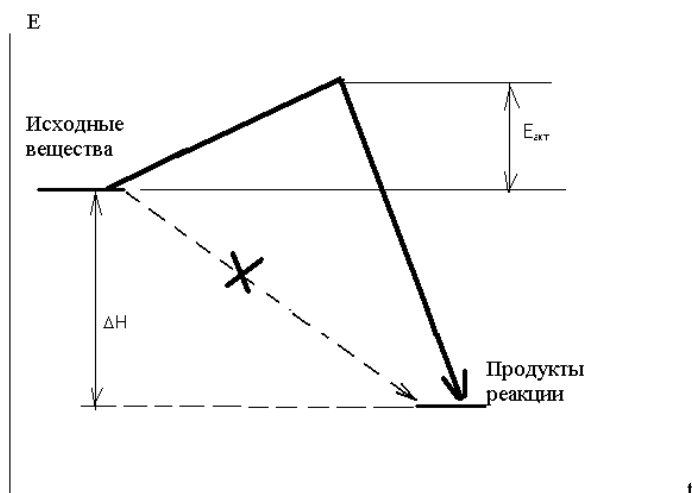


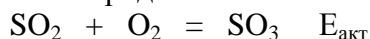
Рис.2.2 Энергия активации реакции

ΔH – изменение энтальпии, рассмотрен случай экзотермической реакции, $E_{акт}$ – энергия активации. Кинетическая энергия сталкивающихся молекул может быть меньше величины энергии активации и тогда реакция невозможна, соударении неэффективно. Переход в продукты реакции возможен только в противоположном случае, когда энергия соударения превышает активационный барьер (эффективное соударение). С ростом температуры растет скорость движения молекул, их кинетическая энергия – еще в большей степени ($mv^2/2$), поэтому сильно возрастает доля эффективных соударений в общем числе и, соответственно, скорость реакции. Нагреванием можно «разогнать» реакцию даже вплоть до взрыва, а при снижении температуры реакцию можно остановить, «заморозить».

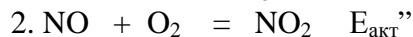
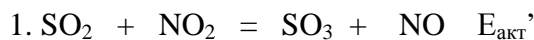
В случае гетерогенной системы реакция протекает на поверхности твердой фазы и ее скорость будет существенно зависеть от величины **поверхности**. Например, скорость выделения водорода из кислоты на металлическом порошке гораздо больше, чем на отдельной

грануле.

Скорость химической реакции можно существенно увеличить добавлением в систему **катализатора**. В случае гомогенного катализа (участники реакции и катализатор в одной фазе) изменяется механизм процесса в сторону снижения энергии активации, например, реакция окисления сернистого газа кислородом:



катализируется диоксидом азота.



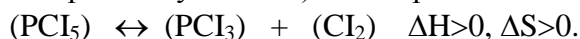
при этом $E_{\text{акт}}' \ll E_{\text{акт}}$ и $E_{\text{акт}}'' \ll E_{\text{акт}}$.

При гетерогенном катализе реакция будет протекать на поверхности катализатора. При этом за счет адсорбции увеличена концентрация исходных веществ, химические связи в которых ослаблены за счет образования промежуточных соединений. Таковы основные закономерности кинетики химической реакции.

Чаще химическая реакция обратима, когда имеет одинаковые знаки изменения энтальпии и энтропии. Рассмотрим подробнее свойства состояния равновесия.

Во-первых, химическое равновесие устойчиво, то есть система будет пребывать в состоянии равновесия сколь угодно длительное время при поддержании постоянных внешних условий.

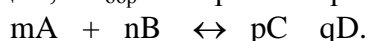
Во-вторых, химическое равновесие подвижно. Если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, например, температуру, давление или концентрацию, то равновесие сместится в направлении реакции, которая противодействует этому изменению (при прочих равных условиях) – это принцип Ле-Шателье.



При увеличении температуры это равновесие смещается вправо, в сторону реакции с поглощением тепла. При увеличении давления равновесие смещается влево, в сторону реакции с уменьшением давления. При уменьшении концентрации хлора равновесие смещается вправо, в сторону реакции с увеличением этой концентрации. Так обратимый процесс можно довести практически до конца. Реакция системы направлена на компенсацию возмущающего действия, в сторону возврата в состояние равновесия. В живом организме одновременно протекает много процессов, это более сложная система и в этом случае говорят не о равновесии, а о **гомеостазе** – способности живого организма к саморегуляции при изменении условий окружающей среды.

И, в третьих, химическое равновесие имеет динамический характер. Химические реакции не остановлены, и прямой, и обратный процессы продолжают протекать, но без видимых изменений.

Пусть $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции, а $v_{\text{обр}}$ – скорость обратной реакции в обратимой системе



$$v_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} C_A^m C_B^n, \text{ а } v_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Кривые $v_{\text{пр}}$ и $v_{\text{обр}}$ (C_A и C_B на рис.2.1 для реакции $A \rightarrow B$) расположены таким образом, что в какой-то момент времени пересекаются и далее состоянию равновесия соответствует линия, параллельная оси времени, при этом выполняется кинетическое условие равновесия – равенство скоростей прямой и обратной реакций:

$$K_{\text{пр}} C_A^m C_B^n = K_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Приводим равенство к виду:

$C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n = K_{\text{пр}} / K_{\text{обр}}$. Отношение констант скоростей реакций не зависит от концентраций, это также константа при данной температуре, обозначим ее K_c – константой химического равновесия. В случае газообразных веществ удобнее пользоваться не концентрациями, а парциальными давлениями компонентов системы.

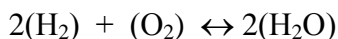
$$C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n = K_c ;$$

$$P_C^p P_D^q / P_A^m P_B^n = K_p .$$

Константа равновесия – постоянная при данной температуре величина, которая определяет соотношение концентраций (парциальных давлений) всех веществ – участников равновесия.

Изменим (увеличим концентрацию вещества С), тогда все концентрации изменят значения таким образом, чтобы константа равновесия сохранила свое постоянное значение. Вещество С в знаменателе, значит, возрастут концентрации веществ А и В в числителе, равновесие смещается влево в сторону обратной реакции (по принципу Ле-Шателье).

Например, для гомогенной газовой системы:



выражение для константы равновесия K_p может быть записано в виде:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2},$$

а для гетерогенной реакции:



$$K_p = P_{\text{CO}_2},$$

потому что твердые вещества оксид и карбонат кальция являются фазами постоянного состава, их концентрации не изменяются и как постоянные величины автоматически включаются в константу равновесия.

Фазовые равновесия имеют названия, если речь идет о превращении твердого вещества X в жидкость, то это **плавление**:



$[\text{X}] \leftrightarrow (\text{X})$ – это равновесие **сублимации**,

$\{\text{X}\} \leftrightarrow (\text{X})$ – а это равновесие **испарения**.

В химической термодинамике показано, что константа химического равновесия прямо связана со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ где } R \text{ – газовая постоянная.}$$

Например, для равновесия сублимации $K_p = P_x$,

$$-RT \ln P_x = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Решаем относительно P_x :

$$P_x = \exp(\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT)$$

На рис.2.3 представлен график температурной зависимости давления от температуры.

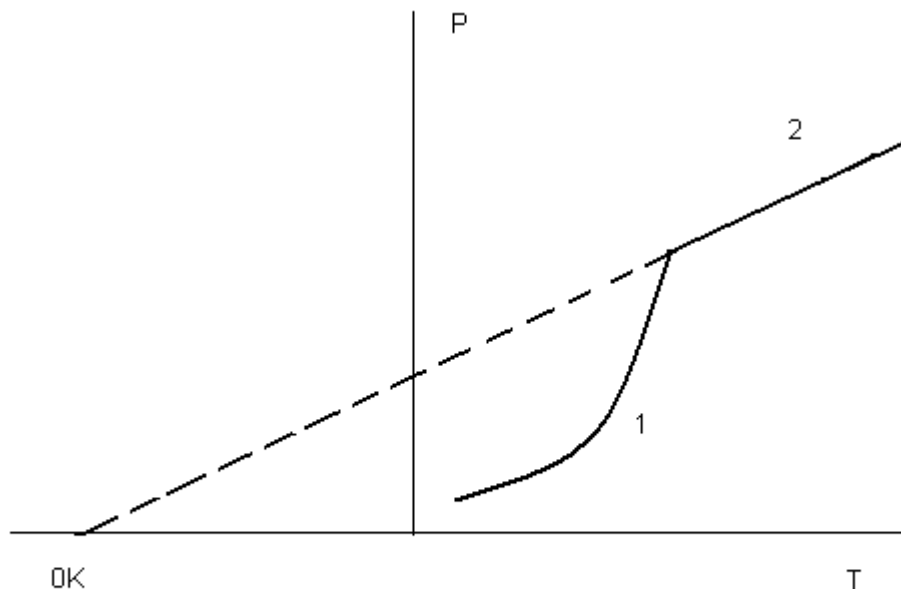


Рис.2.3 Давление пара вещества
1 – область насыщенного пара;
2 – область ненасыщенного пара

Давление пара вещества развивается по экспоненте – это область насыщенного пара (1), когда пар находится в равновесии с твердой фазой. После перехода в пар всего вещества наступает область гомогенного газового равновесия, то есть область ненасыщенного пара (2). Здесь давление развивается по прямой термического расширения идеального газа в соответствии с уравнением состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона:

$$PV = mRT/M,$$

где m – масса газа, M – молекулярная масса. Газовая постоянная $R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/ моль}\cdot\text{К} = 62400 \text{ мл}\cdot\text{мм Hg/ моль}\cdot\text{К}$. Представления о газовом состоянии окажутся полезными далее в теории растворов. Растворы, прежде всего водные системы, представляют для нас особый интерес.

Лекция 3. Основы теории растворов

Растворами называются термодинамически устойчивые гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Компонентами растворов являются растворитель (компонент 1) и растворенное вещество или вещества в любом количестве (компонент 2). Деление на растворитель и вещество относительно, обычно растворителем называют тот компонент, которого больше. Если раствор изолировать от окружающей среды, он и будет находиться в этом состоянии сколь угодно долгое время, система устойчива. Соотношение растворитель – вещество может изменяться в широких пределах, а раствор остается тем же раствором, речь идет о системе переменного состава.

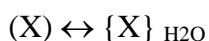
Находящиеся в растворе частицы растворенного вещества имеют разный размер. В зависимости от размера растворенных частиц растворы делятся на истинные растворы и дисперсные гетерогенные системы.

В истинных растворах растворенные вещества в виде отдельных молекул или ионов равномерно распределены по всему объему системы среди таких же частиц растворителя. Размеры обычных молекул и ионов не превышают 1 нм (10^{-9} м), поэтому истинные растворы – системы гомогенные, т.е. однородные на молекулярном уровне. Межфазная поверхность в них отсутствует.

Дисперсные гетерогенные системы имеют сильно развитую межфазную поверхность, т.к. растворенные частицы гораздо крупнее молекул. Такие системы состоят из сплошной непрерывной фазы растворителя – дисперсионной среды и находящихся в этой среде раздробленных частиц растворенного вещества – дисперсной фазы. В коллоидных растворах растворенные частицы могут иметь размеры в интервале 1-100 нм. Системы, включающие раздробленные частицы с диаметром более 100 нм, относятся к тонко и грубодисперсным гетерогенным системам. Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость дисперсионной среды и дисперсной фазы. Дисперсные гетерогенные системы термодинамически неустойчивы, т.к. в них самопроизвольно происходят процессы, приводящие к укрупнению частиц растворенного вещества. Поэтому с течением времени такие системы разделяются на исходные компоненты (расслаиваются, рассеиваются, высыхают).

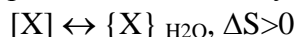
В группу истинных растворов попадают многие газовые, жидкие и твердые системы. Примером газового раствора является обычный воздух – смесь газов O_2 , N_2 , CO_2 и др., если бы в нем не было пыли и жидкой воды. Жидкие растворы получаются при растворении в жидком растворителе, например воде, газов (CO_2), жидких веществ (C_2H_5OH) или твердых веществ ($NaCl$). Примерами твердых растворов являются раствор газообразного водорода в твердом палладии, амальгамы (раствор жидкой ртути в твердых металлах), сплавы. Наиболее распространены жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Далее речь пойдет только о водных растворах.

Например, растворяем в воде чайную ложку сахара. Добавим еще одну ложку, перемешаем и т.д. Начиная с некоторой концентрации, сахар перестал растворяться и его избыток находится на дне стакана. Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называется **насыщенным**. До момента достижения такой концентрации раствор был **ненасыщенным**, гомогенным. Концентрация насыщенного раствора называется **растворимостью** вещества и обычно выражается в граммах этого вещества в расчете на 100г воды. Растворимость газов всегда понижается при нагревании. Почему?

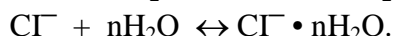
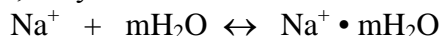


Переход слева направо из беспорядочного состояния газа в водный раствор сопровождается снижением энтропии $\Delta S < 0$, поэтому необходимо выделение тепла $\Delta H < 0$, в противном случае $\Delta G > 0$ и процесс будет запрещен. По принципу Ле-Шателье равновесие при повышении температуры смещается влево.

В случае растворения в воде твердого вещества ситуация иная:



и жесткого ограничения на знак теплового эффекта не будет, процесс растворения твердого тела может быть как экзотермическим, так и эндотермическим. Например, при растворении NaCl полярные молекулы воды начинают разрушать кристаллическую решетку поваренной соли, «выдергивая» из нее катионы натрия и анионы хлора с перемещением в водную фазу. Тепловой эффект называют энтальпией решетки, это всегда эндотермическая величина: $\Delta H_{\text{реш}} > 0$. Ионы натрия и хлора, оказавшись в воде, вступают с ней во взаимодействие:



Речь идет об экзотермической реакции **гидратации** – реакции взаимодействия с водой. Продукты реакции называются **гидратами**. Таким образом, от соотношения противоположных по знаку величин энтальпий решетки и гидратации зависит знак теплового эффекта растворения твердого вещества:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$$

Реакцию гидратации открыл Д.И.Менделеев, автор химической теории растворов. Он первый обратил внимание, что растворение веществ сопровождается тепловыми изменениями и объемными, а это признаки химических реакций, например, разведение этилового спирта в воде сопровождается большим выделением тепла и уменьшением объема:



Исследование процесса гидратации этанола явилось обоснованием состава классической русской водки.

Количество молекул воды при гидратации (m,n) называют числом гидратации. Ион окружен молекулами воды за счет сил электростатического притяжения:

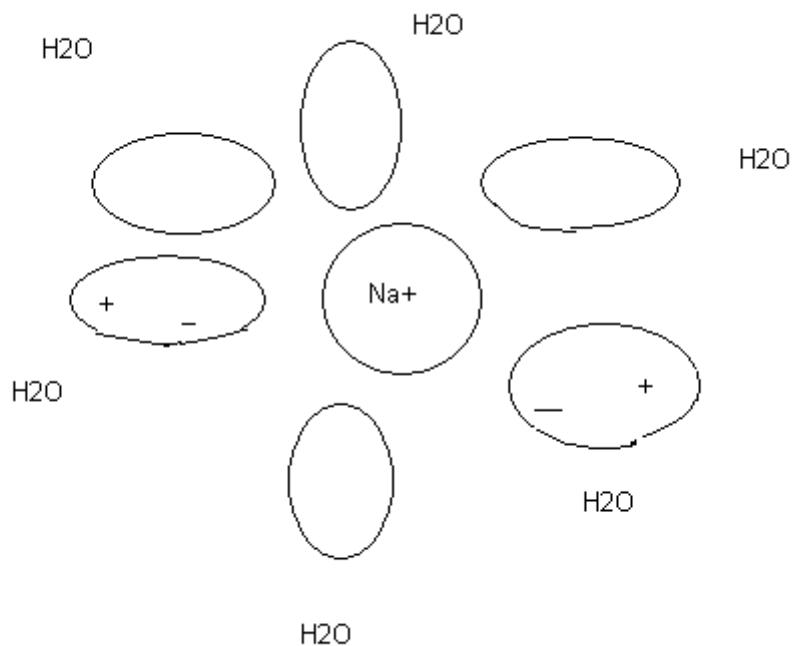
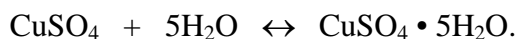


Рис.3.1 Гидратированный ион натрия.

Число гидратации $m=6$, оно определяется только размером иона. В таком гидратированном виде находятся в воде все ионы. Это гидратная оболочка или «шуба» из молекул воды. Такие соединения с водой непрочные, существуют только в состоянии раствора. Более прочные гидраты образуют некоторые соли, вода входит в состав кристаллической решетки соли и удалить ее

можно лишь нагреванием. Например, безводный сульфат меди (II) присоединяет пять молей воды, образуя синий медный купорос:



Известны железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, квасцы и т.д. Гидрат оксида натрия (NaOH) относится к очень прочным гидратам, его можно перегонять без разложения при 1400°C .

Соотношение растворенное вещество – растворитель (вода) называют **концентрацией** раствора. В зависимости от решаемой задачи используются самые разные способы выражения этого соотношения:

1. *Процентная концентрация.*

Масса вещества (г) в расчете на 100г раствора. Например, в 95г воды растворяем 5г хлорида натрия. Масса раствора $m = (95 + 5)\text{г}$, речь идет о 5% NaCl.

2. *Масса вещества (г) в расчете на 1л раствора (г/л).*

3. *Масса вещества (г) в расчете на 1л воды (1кг воды). Так обычно выражают соленость вод мирового океана (промилле, ‰).*

4. *Молярность (М).* Масса вещества в молях в расчет на 1л раствора (моль/л). Например, имеем раствор, содержащий 98г/л H_2SO_4 . Молярная масса серной кислоты составляет как раз 98 г/моль. $98\text{г/л H}_2\text{SO}_4 = 1\text{М H}_2\text{SO}_4$.

5. *Моляльность (m).* Масса вещества в молях в расчете на 1л (кг) воды.

Существует группа свойств раствора, которые не зависят от природы растворяемого вещества, а определяются только величиной его концентрации. Такие свойства называют **общими или коллигативными**.

1. *Понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем.*

Представим себе систему, состоящую из двух одинаковых стаканов. В первый стакан наливается вода, а во второй – такое же количество раствора в воде любого нелетучего вещества. Стаканы помещаем в термостат, изолируем от окружающей среды. Молекулы воды из поверхностного слоя могут покинуть ее поверхность и перемещаться в воздух, создавая при равновесии давление насыщенного пара воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}^0$), то есть вода испаряется. В случае раствора, часть поверхности воды занята посторонними молекулами или ионами растворенного вещества, давление пара воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) будет тем самым снижено на некоторую величину ΔP , зависящую от количества этих посторонних частиц.

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

В изолированной системе возникает градиент давлений, вода из первого стакана будет переходить через пар во второй стакан до установления состояния равновесия. Из этого обстоятельства следуют важные практические выводы. Рассмотрим диаграмму состояния воды в координатах $P - T$.

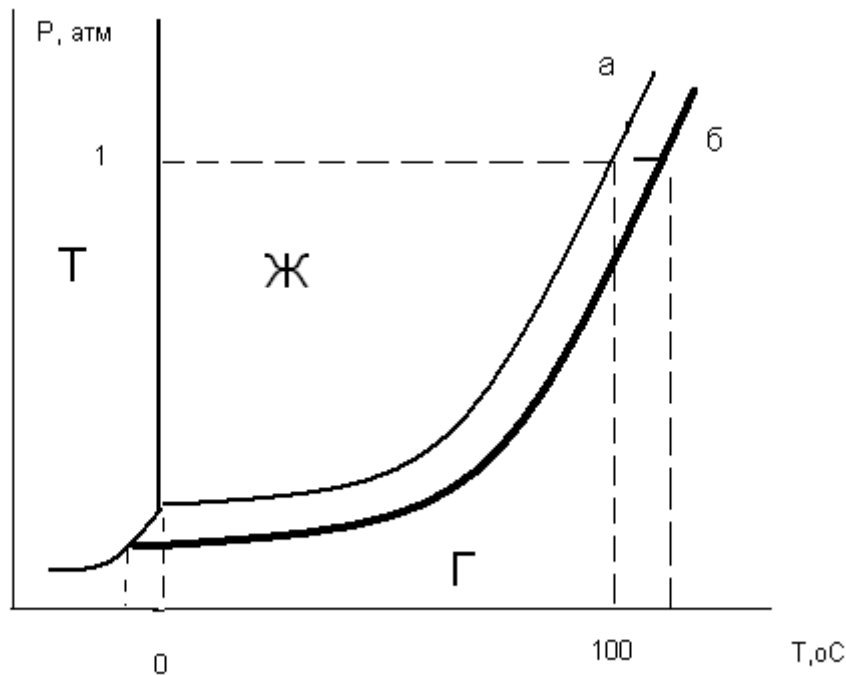


Рис.3.2 Диаграмма состояния воды.
а – давление испарения воды;
б – давление пара воды над раствором.

На рис.3.2 экспонента (а) характеризует равновесие испарения воды (равновесие **Жидкость – Газ**), при отрицательных температурах – равновесие сублимации (**Т – Г**), и, наконец, третья линия отвечает равновесию плавления воды. Реперные точки 0°C – температура плавления воды и 100°C – нормальная температура кипения воды, давление пара воды при этом равно внешнему нормальному давлению 1атм.

Давление пара воды над раствором снижено, линия (б) расположена несколько ниже (а), при этом температура плавления $T_{пл}$ смещается в область отрицательных температур на величину $\Delta T_{пл}$, а температура кипения $T_{кип}$ – в сторону повышения на $\Delta T_{кип}$. Эффекты пропорциональны молярности раствора, известны в химии как законы Рауля:

$$\Delta T_{пл} = K_{H_2O} \cdot m; \quad \Delta T_{кип} = E_{H_2O} \cdot m.$$

Константы $K_{H_2O} = 1,86^\circ$, $E_{H_2O} = 0,52^\circ$ называют соответственно **криоскопической** и **эбулиоскопической** постоянными воды.

Например, при $m=1$ моль/кг воды, температура замерзания составит $-1,86^\circ\text{C}$, а температура кипения $100,52^\circ\text{C}$. Так в технике получают незамерзающие на морозе жидкости (антифризы). Чем выше молярная концентрация, тем сильнее эффект снижения температуры замерзания. Для достижения максимального эффекта требуется хорошая растворимость вещества в воде и низкая молярная масса, (m получается больше). Чаще всего применяют раствор в воде двухатомного спирта этиленгликоля $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ (тосол).

2. Осмос.

Осмозом называют одностороннюю диффузию молекул воды через полупроницаемую мембрану. Свойством полупроницаемости, то есть способности пропускать только молекулы воды, а не растворенных в ней веществ, обладают многие материалы – все ткани живого организма, некоторые полимеры, керамика, металлокерамика. Явление изучил впервые Пфедфер в Германии. Его прибор (осмометр) состоял из стакана с водой, в который он погружал трубочку с раствором, на конце которой была натянута мембрана из кожи быка.

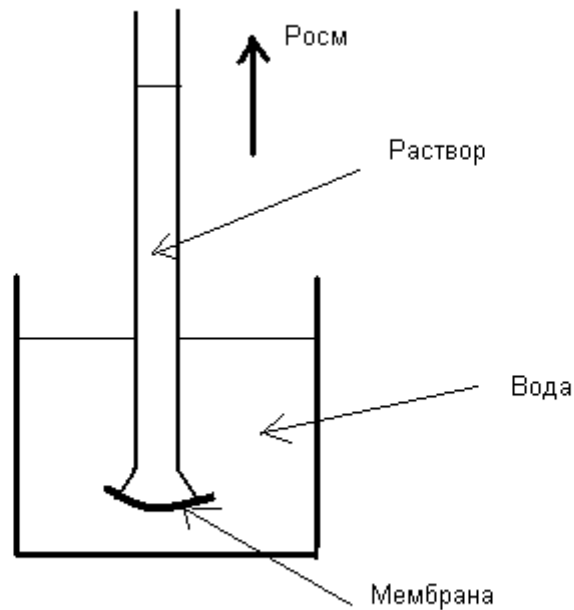


Рис.3.3 Осмометр Пфелфера.

Диффузия молекул воды направлена из стакана в трубку с раствором, в сторону выравнивания концентраций, достижения равновесия. Снизу вверх действует так называемое осмотическое давление ($P_{осм}$), уровень раствора в трубке поднимается до тех пор, пока $P_{осм}$ не станет равным силе тяжести столба раствора. Пфелфер только успевал подливал воду в стакан.

Возникающее давление в соответствии с осмотическим законом Вант-Гоффа численно равно давлению растворенного вещества, если бы оно находилось в состоянии идеального газа при температуре T и в объеме стакана V :

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T, \text{ где } C - \text{молярность, моль/л.}$$

Выражение совпадает с уравнением состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона. Например при концентрации раствора $C=1$ моль/л осмотическое давление при стандартной температуре составит:

$$P_{осм} = 1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 24,5 \text{ атм (!).}$$

Весь межтканевый обмен водой в живом организме протекает по осмотическому механизму. Присутствие в кишечнике большого избытка обычной поваренной соли приведет к немедленному поступлению воды в кишечник из всех других тканей, произойдет потеря клетками воды, то есть их массовая гибель, что называется обезвоживанием организма. Диффузия воды от корневой системы растений вверх к листьям, разбухание древесины при погружении в воду или во влажном воздухе и т.п. – примеров много.

Лекция 4. Растворы электролитов

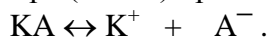
Вант-Гоффа очень заинтересовали общие свойства растворов, он начал измерять осмотическое давление, температуры кипения и замерзания различных веществ. Обнаружилось, что законы Рауля и его собственный осмотический закон работают только для веществ типа сахара (неэлектролит). Для водных растворов веществ типа кислот, щелочей, солей (электролиты) экспериментальные свойства в несколько раз превышали рассчитываемые величины – в 2,3 и более (!). **Электролитами** называют вещества, проводящие электрический ток в расплавленном и растворенном состоянии. Чтобы как то сгладить противоречие, без объяснения причин Вант-Гофф ввел для электролитов поправочный коэффициент $i > 1$, равный единице для случая неэлектролитов. Он так и вошел в историю химии как изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

$$P_{осм} = i \cdot C \cdot R \cdot T;$$

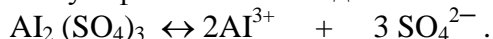
$$\Delta T_{пл} = i \cdot K_{H_2O} \cdot m;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m.$$

Физический смысл коэффициента впервые понял швед Сванте Аррениус, создавший свою знаменитую теорию электролитической диссоциации. Смысл его подхода заключается в следующем. Общие свойства растворов зависят только от концентрации. Если осмотическое давление в несколько раз больше, значит концентрация раствора выше. Повышение возможно за счет самопроизвольного распада вещества на составные части (диссоциация на ионы). Образование заряженных частиц в растворе (ионов) приводит к появлению электропроводности:



Положительно заряженная частица K^+ называется **катионом**, а отрицательно заряженная A^- - **анионом**. Из одного моля электролита KA образуется два моля ионов, осмотическое давление и должно быть в два раза больше. Электролит сложного состава образует еще больше молей при диссоциации, например один моль сульфата алюминия дает пять молей ионов:

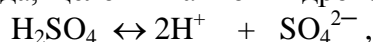


Причиной распада вещества на заряженные составные части является выгодный экзотермический процесс гидратации водой образующихся ионов.

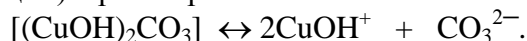
Все соли, не только сульфат алюминия распадаются на катионы металлов и анионы кислотных остатков:



Кислоты отщепляют катион водорода, щелочи – анион гидроксида:



Если вещество труднорастворимо в воде, речь идет о равновесии твердой фазы этого вещества с ионами (продуктами диссоциации) в растворе:

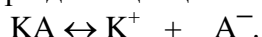


Способность к распаду на ионы у разных веществ различная. В качестве количественной характеристикой процесса часто используют понятие **степени диссоциации**, представляющее отношение числа распавшихся на ионы молекул электролита в растворе к общему числу его молекул:

$$\alpha = N_{\text{расп}} / N_{\text{общ}} (100\%).$$

$\alpha=0$ для неэлектролитов, в случае полного 100%-ного распада, когда $\alpha=1$ электролит называют **сильным**, а если $\alpha < 0,1$ – электролит **слабый**.

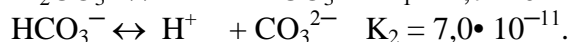
Точнее, слабым называют электролит, при диссоциации которого устанавливается равновесие:



В растворе имеются как молекулы KA, не распавшиеся на ионы, так и ионы - продукты диссоциации. Запишем выражение для константы равновесия, называемой **константой диссоциации электролита**:

$$K_d = C_{\text{K}^+} \cdot C_{\text{A}^-} / C_{\text{KA}}.$$

Для слабой двухосновной угольной кислоты можно говорить о двух ступенях диссоциации:



Значения констант показывают, в какой степени угольная кислота является слабым электролитом. На первой ступени основная масса молекул находится в недиссоциированном виде, а на второй ступени диссоциация еще хуже в 10000 раз.

Для сильного электролита знаменатель выражения константы диссоциации обращается в ноль, выражение теряет смысл. Константа диссоциации выгодно отличается от степени диссоциации тем, что она не зависит от концентрации электролита. Важно иметь представление о том, какие электролиты сильные, а какие слабые. К сильным кислотам относятся серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 , галогеноводородные HCl , HBr , HI , хлорная HClO_4 , все остальные кислоты слабые. Сильные основания – NaOH , KOH , CsOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, остальные гидроксиды металлов III- V групп – слабые. Все соли – электролиты сильные.

Допустим, имеем слабый электролит KA с исходной концентрацией C (моль/л) и степенью диссоциации α . В числителе выражения константы диссоциации $C_{\text{K}^+} = C_{\text{A}^-} = C \cdot \alpha$. В растворе останется молекул электролита, не распавшихся на ионы $C_{\text{KA}} = C - C \alpha$:

$$K_d = C^2 \alpha^2 / C(1 - \alpha).$$

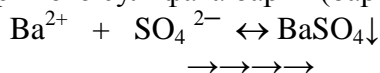
Величиной α в знаменателе можно пренебречь, поскольку она гораздо меньше единицы для слабого электролита:

$$K_d = C \cdot \alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{K_d/C}.$$

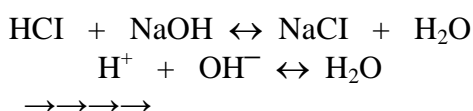
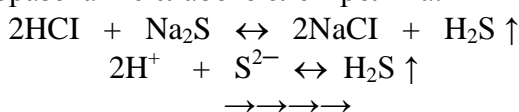
При снижении концентрации раствора, то есть при разбавлении его водой, степень диссоциации всегда растет: при $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$. В бесконечно разбавленном растворе любой слабый электролит становится сильным (закон разведения). Рассмотрим наиболее интересные примеры равновесий в растворах электролитов.

1. Условия смещения ионных равновесий.

Равновесия в растворах электролитов – это равновесия между ионами. Если к раствору NaCl добавить K_2SO_4 получатся равновесная смесь ионов. Химической реакции между солями нет. Но если заменить хлорид натрия на хлорид бария, пойдет реакция слева направо с образованием осадка труднорастворимого сульфата бария (бариевое молоко):



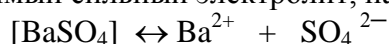
Аналогично смещения равновесия вправо по принципу Ле-Шателье вызывает выделение газообразного продукта или образование слабого электролита:



Любая реакция нейтрализации есть процесс образования воды.

2. Произведение растворимости (ПР).

Рассмотрим труднорастворимый сильный электролит, например сульфат бария.



Константа такого равновесия может быть записана в виде:

$$K = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} / C_{BaSO_4}$$

В знаменателе концентрация вещества в твердом состоянии, это фаза постоянного состава, поэтому объединяем знаменатель с константой равновесия:

$$K \cdot C_{BaSO_4} = ПР = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}$$

Произведение концентраций ионов называется **произведением растворимости (ПР)** труднорастворимого электролита. Это константа равновесия, которая зависит от температуры и определяет соотношение концентраций ионов электролита в растворе. В таблице 4.1 приведены значения этих величин для некоторых электролитов при 18°C.

Таблица 4.1

Произведения растворимости (ПР)

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄ •2H ₂ O	$6,1 \cdot 10^{-5}$	HgS	$3,0 \cdot 10^{-53}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	Cd(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-4}$	MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-51}$	Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH) ₃	$5,4 \cdot 10^{-31}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$1,99 \cdot 10^{-33}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Bi ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-72}$	Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-17}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$7,0 \cdot 10^{-24}$

Из приведенных данных хорошо видно, что понятие «нерастворимость» колеблется в очень широких пределах и разница может составлять десятки порядков. Эти табличные значения позволяют выполнять сложные расчеты с участием нерастворимых в воде веществ, например, завод выделяет серебро из технологического раствора в виде осадка хлорида. Много ли при этом серебра останется в растворе, то есть, каковы будут потери?

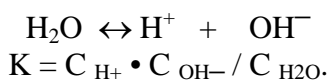
$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, при этом концентрации ионов серебра и хлора равны в соответствии с уравнением распада на ионы.

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 1,5 \text{ мг/л.}$$

В каждом литре технологического раствора будет содержаться 1,5 мг серебра. Конечно, это много, если учесть, что объемы раствора могут составлять сотни кубических метров только за сутки. Для снижения потерь можно выбрать осадок серебра с меньшим произведением растворимости, или добавить в раствор ионов хлора. По принципу Ле-Шателье равновесие диссоциации серебра смещается влево, то есть серебро принудительно выводят в осадок из раствора. Речь идет о так называемом **эффекте высаливания**.

3. Диссоциация воды. Водородный показатель pH.

Чистая вода практически не проводит ток, это очень слабый электролит. Степень ее электролитической диссоциации $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Это означает, на ионы распадается одна молекула воды из 555000000 штук (!). Запишем уравнение ее диссоциации и выражение для константы равновесия процесса:



Молярная концентрация воды $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 55,5 \text{ моль/л}$. Слишком большая величина, чтобы ощутить ее изменение при распаде воды на ионы. Объединяем с константой равновесия:

$$K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$$

Новая константа K_w называется **ионным произведением воды**. При 22°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. В любой водной системе произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов равно ионному произведению воды. В чистой воде по уравнению диссоциации концентрации этих ионов равны:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Такая водная среда называется **нейтральной**. При добавлении в воду раствора кислоты увеличивается концентрация ионов водорода, а ионов гидроксид-ионов становится соответственно меньше, так чтобы их произведение равнялось K_w . Это среда **кислая**: $C_{\text{H}^+} > 10^{-7} \text{ моль/л}$. В случае избытка гидроксид-ионов наоборот $C_{\text{H}^+} < 10^{-7} \text{ моль/л}$, а среда называется **щелочной**.

Удобнее использовать логарифмическую шкалу, то есть не называть не саму величину концентрации, а ее порядок. Логарифмируем выражение ионного произведения воды и меняем знак:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14},$$

$$-\lg C_{\text{H}^+} - \lg C_{\text{OH}^-} = 14$$

$$-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}, \text{ а } -\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH} - \text{показатели концентраций.}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

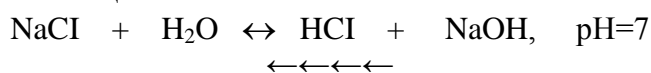
Чаще используют показатель концентрации ионов водорода – **водородный показатель**. Изменение концентрации ионов водорода на порядок приводит к изменению pH на единицу. В нейтральной среде $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-7} = 7$.

В кислой среде $\text{pH} < 7$, а в щелочной $\text{pH} > 7$. Так выглядит шкала кислотности сред в единицах pH. Например, определим значение pH 1М HCl. Соляная кислота сильная, степень диссоциации равна единице. Молярная концентрация кислоты равна концентрации ионов водорода: $C_{\text{HCl}} = C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$. $\text{pH} = -\lg 1 = 0$. Чтобы получить $\text{pH} = -1$, нужна 10М HCl. Измеряют pH на специальном электрохимическом приборе pH-метре. Менее точно pH определяется универсальным индикатором, меняющим цвет при каждом изменении pH на единицу (12 цветов в области $\text{pH} = 0-12$).

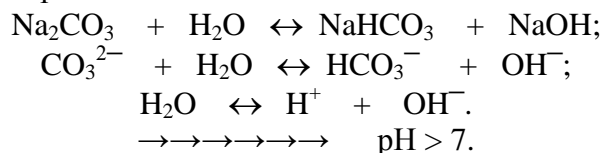
4. Гидролиз солей.

Гидролиз – химическое взаимодействие солей с водой, которое приводит к образованию более слабого электролита, чем исходная соль с изменением pH среды.

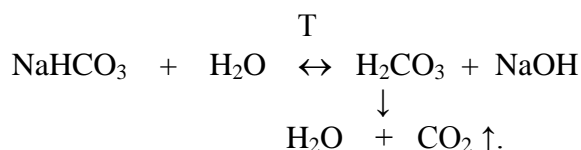
Такое взаимодействие имеет место не во всех случаях, например, поваренная соль имеет нейтральную реакцию среды, потому что единственным слабым электролитом в системе является вода, равновесие полностью смещено влево:



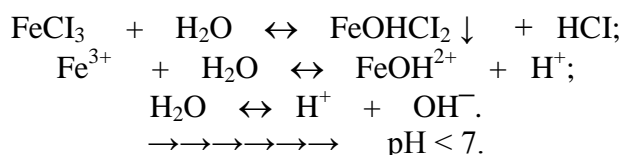
Но как только в составе соли появляется слабая кислота или слабое основание, картина сразу меняется. Допустим, что соль образована слабой угольной кислотой (H_2CO_3) и сильным гидроксидом натрия (NaOH). С водой взаимодействует карбонатный анион следующим образом. Вода при диссоциации образует ионы водорода и гидроксила. Ион водорода связывается карбонатным анионом, образуя более слабый электролит – гидрокарбонатный анион. По принципу Ле-Шателье равновесие диссоциации воды смещается вправо, при этом образуются новые ионы водорода для реакции с карбонат-анионом, а в растворе накапливаются гидроксильные анионы, рН тем самым повышается и среда становится щелочной:



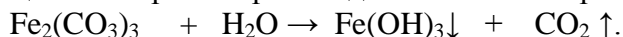
На второй ступени гидрокарбонатный анион также может подвергаться гидролизу с выделением углекислого газа из образующейся угольной кислоты, но процесс развивается только при нагревании:



Если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион металла, среда становится кислой:



Наконец, в случае, когда в составе соли и кислота, и основание слабые, при гидролизе аниона образуется щелочь, при гидролизе катиона – кислота, они взаимно нейтрализуют друг друга и все равновесия смещаются вправо. Происходит полный необратимый гидролиз:



Это так называемые легкогидролизующиеся вещества, которые не могут находиться в контакте с водой, они полностью разлагаются водой, даже атмосферной. Такие вещества хранят и с ними можно работать только в специальных сухих боксах или в вакууме. В таблице растворимости для этих веществ обычно указывают прочерк.

Гидролиз усилен в разбавленных растворах, при нагревании (процесс с поглощением тепла). Если гидролиз нужно подавить, используют принцип Ле-Шателье. Например, приготовлен раствор хлорида железа FeCl_3 стандартной концентрации 1 моль/л. Через некоторое время в результате гидролиза, выпадает осадок основной соли, в растворе железа стало меньше, концентрация изменила значение, раствор уже не тот, что же делать? Чтобы сделать его устойчивым к хранению без гидролиза, в исходный раствор подливают соляной кислоты, создают кислую среду. Равновесие гидролиза смещается влево. Можно привести и другие самые разные примеры, гидролиз имеет очень важное значение.

Лекция 5. Природная и техническая вода

Необычность молекулы воды обращает на себя особое внимание В табл. 5.1 приведены температуры кипения некоторых веществ.

Таблица 5.1

Температуры кипения								
Вещество	CH_4	NH_3	H_2O	HF	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-164	-33	+100	+19	-112	-87	-61	-85

Молярная масса воды $M=18\text{г/моль}$. Чуть меньше у метана и аммиака, а во всех остальных случаях молярные массы в два раза больше. Все вещества газообразные, за исключением воды – ее температура кипения совсем не укладывается в нормальные рамки. Вода в соответствии со своей

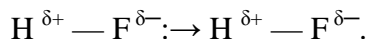
молекулярной массой обязана быть газом, а она жидкость. Аномально высокая температура кипения еще у фтористого водорода.

Далее, все вещества расширяются при нагревании, их плотность закономерно снижается при повышении температуры. Иначе быть не может. А у воды зависимость экстремальная: в интервале 0 – 4°C плотность жидкой растет, и только затем начинает снижаться. Именно поэтому лед легче жидкой воды и плавает сверху. В противном (нормальном) случае все водоемы промерзали бы зимой до дна и жизнь там прекратилась бы.

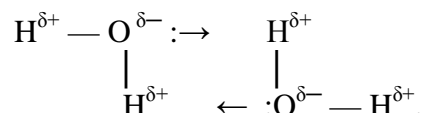
Объяснение этих водных аномалий связано с молекулярным строением. Молекула H₂O угловая, сильнополярная. Ковалентная химическая связь образуется, когда происходит наложение электронных облаков двух атомов. По одному неспаренному электрону внешнего, валентного электронного уровня атомов занимают одну электронную орбиталь, или образуют общую электронную пару. Такая же связь может быть получена, если у одного электрононасыщенного атома есть свободная электронная пара (донор), а у другого атома – свободная, вакантная орбиталь, где может быть размещена эта пара (акцептор). Например, молекула аммиака может присоединить ион водорода с образованием так называемой **донорно-акцепторной** ковалентной связи:



У образованного иона аммония три обычных ковалентных связи, а одна – донорно-акцепторная. В роли доноров выступают молекулы с лишними электронами – атомы азота, кислорода, галогенов и т.п. Акцепторами часто являются ионы металлов, имеющие одну или несколько вакантных орбиталей. У иона водорода свободна 1s-орбиталь, так как электрона там нет. В случае, если в роли акцептора выступает катион водорода, связь еще называют **водородной**. В молекуле фтористого водорода одновременно есть и донор – атом фтора, и акцептор – сильно поляризованный атом водорода, электрон которого смещен на атом фтора. Молекула может реагировать сама с собой:



Получается структура H₂F₂ и цепь может продолжаться до H₉F₉. Одноосновная плавиковая кислота образует кислые соли типа KHF₂. Молекулярная масса растет, поэтому растет и температура кипения до аномально большой величины +19°C. В случае молекулы воды также могут образовываться водородные связи, но только даже не одна:

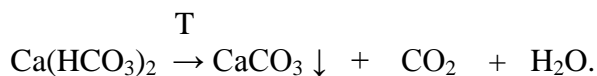


Молекула воды – единственная молекула с объемной системой водородных связей. Образуются полимерные формы (H₂O)₂, (H₂O)₃, (H₂O)₄. Твердая вода (лед) при температуре – 150°C представляет идеальную кристаллическую решетку алмаза, где каждая молекула имеет строгое тетраэдрическое окружение из молекул воды, связанных водородными связями. При нагревании разрыв таких связей происходит не сразу. После плавления лед частично сохраняет структуру твердого тела, в интервале от 0 до 4°C разрушено только 15% этих связей. Образовавшиеся пустоты заполняются мелкими фрагментами типа (H₂O)₂ и поэтому вода становится тяжелее, ее плотность растет. Выше 4°C начинается массовое разрушение водородных связей, вода расширяется, плотность снижается как у всех нормальных веществ. Даже при 100°C полного разрушения полимерных структур не наступает.

Воды на нашей планете больше чем суши, общее ее количество составляет 1,5•10¹⁸ м³. Пресная вода составляет не более 3%. Если учитывать всю воду в морях, реках, озерах, океанах, подземную, атмосферную, то на 97% - это вода океана, непригодная ни для питья, ни для технических нужд, поскольку она слишком соленая. Соленость вод Мирового океана измеряют в единицах промилле – ‰. В среднем солей 35‰. Например именно такая соленость воды в Атлантическом океане. В Средиземном море - 39‰, Черном море - 18‰, в Балтике - 5‰, а в Финском заливе вода практически пресная - 2‰. Основной запас пресной воды на планете – озеро Байкал. Показателей качества воды много, рассмотрим некоторые из них. Прежде всего вода характеризуется степенью жесткости.

Жесткость воды – это содержание в ней солей кальция и магния. Именно эти соли

склонны к образованию трудноудаляемых осадков, особенно на поверхностях нагрева, то, что называют накипью. Обычное мыло не работает в жесткой воде, так как кальциевые и магниевые соли высших органических кислот в составе мыла нерастворимы в воде, мыло выпадает в осадок и не моет. Гидрокарбонаты кальция и магния называются солями «временной» жесткости. Такая жесткость может быть устранена простым кипячением воды, гидрокарбонаты переходят в средние нерастворимые в воде карбонаты:



От хлоридов и сульфатов CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 нельзя избавиться так просто – это соли «постоянной» жесткости.

Степень жесткости воды измеряют в особых единицах. Речь идет о так называемых приведенных молярных массах – химических эквивалентах. Эквивалентом элемента (Э) называют такое его весовое количество, которое реагирует без остатка с одним граммом водорода.

$$\text{Э} = \text{A}/\text{B},$$

Где А – атомная масса элемента, а В – его валентность. Для водорода получаем $1/1 = 1$ г/моль, для кислорода $16/2 = 8$ г/моль и т.д. Эквиваленты (паи) – такие количества, которые реагируют друг с другом без остатка. При взаимодействии 1г водорода с 8г кислорода образуется только вода и не остается избытка какого либо исходного вещества (эквивалентный, значит равноценный). Такие пай элементов были установлены химиками экспериментально, исторически они возникли первыми, а потом уже возникли понятия моль, валентность. Химический эквивалент кальция $\text{Э}_{\text{Ca}} = 40/2 = 20$ г/моль, а магния $\text{Э}_{\text{Mg}} = 24/2 = 12$ г/моль. Масса одного эквивалента есть эквивалентная масса (как молярная масса). Единицы массы могут быть любые – граммы, миллиграммы, килограммы. Общая жесткость воды равна:

$$\text{Ж} = \text{C}_{\text{Ca}^{2+}}/20 + \text{C}_{\text{Mg}^{2+}}/12, \text{ мэкв/л}$$

где концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} выражены в мг/л.

В таких единицах вода до 4 мэкв/л считается мягкой, в интервале 4-8 среднежесткой, 8-12 – жесткой и более 12 – очень жесткой. Так, например, жесткость Невской воды составляет всего 0,5 и она при этом временная, воды Енисея – 1,3, Волжской воды – 5,9, Черноморской – 65, океанской – 130.

Соленость воды – общее содержание растворенных солей. Вода – универсальный растворитель, в морской воде растворена практически вся Периодическая система, но какие соли главные, каких больше всего? В табл.5.2 приведены количества основных ионов в процентах от их суммарного содержания.

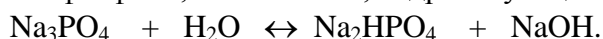
Таблица 5.2

Ионный солевой состав морской воды

Ион	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-
% от Σ	30,6	1,2	3,7	1,1	55,2	7,7	0,3	0,2

85% всех солей – это обычная поваренная соль, морская вода соленая на вкус, а еще она горькая из-за большого количества сульфат-иона. Анионов и катионов слабых электролитов в заметных количествах нет, процессы гидролиза отсутствуют, поэтому морская вода является нейтральной средой с $\text{pH} = 7$. Основной анион – ион хлора, поэтому часто в качестве показателя солености воды имеют ввиду концентрацию иона хлора, выраженную в мэкв/л: $1 \text{ мэкв/л } \text{Cl}^- = 35,5 \text{ мг/л}$.

Щелочность воды – концентрация щелочей (NaOH), мэкв/л. $1 \text{ мэкв/л } \text{NaOH} = 40 \text{ мг/л}$. Щелочность может появиться и при отсутствии гидроксида натрия, когда в воду, обычно для ее смягчения добавляют соду или фосфаты, то есть соли, гидролизующиеся с образованием щелочи:



Окисляемость воды – характеристика ее загрязненности органическими веществами, способными легко окисляться. Измеряют количеством окислителя (кислорода, перманганата калия KMnO_4), необходимым для окисления одного литра воды (мг/л).

Среди стандартов качества воды прежде всего выделяют **питьевую** воду, на судне к этой воде и местам ее хранения (цистернам) предъявляются особые требования. К этой же категории

относится и вода **мыльевая**. Все другие воды, кроме питьевой и мыльевой называются **технической** водой. Можно указать и на то, что техническая вода не обязательно более грязная, в сравнении с питьевой. Самая чистая вода – это вода в роли теплоносителя на АЭС и в судовых ядерных энергетических установках. В такой воде строго нормируется общее содержание солей (не более 100-500 мкг/л), содержание иона хлора – до 20 мкг/л, растворенного кислорода – не более 10-15 мкг/л. Эти невероятно жесткие ограничения связаны с исключением возможности коррозии трубопроводных систем реактора. Аварийные ситуации с выбросом активной воды в окружающую среду должны быть полностью исключены. Такой воды нет в природе, ее нельзя налить в стакан и попробовать на вкус, это уже будет другая вода. Как же получить такую сверхчистую воду?

Очистка воды перед ее использованием называется **водоподготовкой**, а очистка перед сбросом – **водоочисткой**. Нельзя запускать в котел или в реактор грязную воду, в том числе исходную морскую, котел немедленно выйдет из строя. Так же нельзя сбрасывать в открытое море неочищенные судовые воды, например, льяльные с нефтепродуктами. Есть специальная Международная конвенция по предотвращению загрязнения моря с судов «МАРПОЛ». И в случае подготовки воды и в случае очистки перед сбросом используются одни и те же методы, которые можно разделить на группы по принципам их работы:

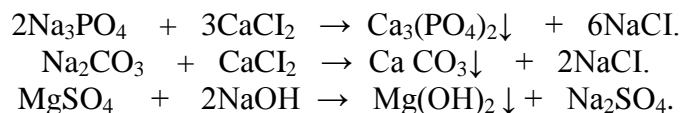
1. Физические методы.

Методы фильтрации воды для очистки от грубых механических примесей, например, через слой песка. Эти фильтры бывают безнапорные и напорные, работающие при повышенном давлении.

Очистка от растворенных в воде веществ может проводиться ее нагревом до кипения и конденсацией парообразной воды – это выпаривание или дистилляция. Она проводится в специальных выпарных аппаратах. Одна из главных проблем здесь связана с тем, что органические загрязнения при нагревании воды до кипения сильно пенятся и необходимо избежать попадания этой пены в очищенную воду. Если дистиллированная вода – питьевая, то она слишком чистая, в ней недостаток необходимых для нормального функционирования организма веществ, поэтому после очистки их к ней добавляют в строго определенном количестве.

2. Химические методы.

Речь идет о добавлении к воде химических реагентов, прежде всего для снижения жесткости воды. Переведение растворимых форм кальция и магния в осадок осуществляется с помощью щелочей, карбонатов, фосфатов:

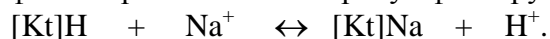


Таким же образом из воды можно удалить растворенные соли тяжелых металлов, таких как железо, свинец, медь и др. Соли жесткости удаляются, но общая соленость может даже возрастать. Для глубокой очистки воды от растворенных веществ используют более совершенные методы.

3. Физико-химические методы.

Ионный обмен.

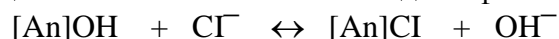
Представим себе твердый органический полимер (Kt), внутри которого «вшиты» функциональные группы с кислотной функцией, то есть способные отдавать ионы водорода. Это ионообменная смола, в виде гранул – катионит. Она может менять свои ионы водорода на катионы металлов, находящиеся в водной фазе. Через слой таких гранул фильтруется вода:



Катионы всех металлов, находящиеся в воде переходят в фазу смолы, а ионы водорода – в воду. Пока процесс нормально протекает слева направо, то есть пока смола очищает воду, ионы водорода снижают pH воды и это есть метод технологического контроля процесса. Как только pH начинает повышаться, значит все реакционные центры смолы выработались, процесс фильтрации нужно остановить. Поток воды направляется на колонну со свежим ионитом, а отработанная смола подвергается регенерации, восстановлению. Проводят промывку колонны раствором серной кислоты, то есть равновесие ионного обмена смещают влево, ведут реакцию наоборот, катионит снова заряжается в H-форме и готов для дальнейшей работы.

По такому же принципу осуществляется анионный обмен. Смола анионит содержит ионы

гидроксила, способные замещаться на любые анионы в водной фазе:



Пропуская воду последовательно через катионит и анионит, можно провести ее глубокое обессоливание.

Это ионитовые фильтры, есть еще сорбционные, которые работают по принципу поглощения из воды вредных веществ. Как и ионный обмен, сорбция тоже обратимый процесс, который не может продолжаться до бесконечности.

Гиперфильтрация (обратный осмос).

Явление осмоса, то есть односторонняя диффузия молекул воды через полупроницаемую мембрану – процесс самопроизвольный, при наличии градиента концентраций, процесс протекает в сторону диффузии воды с большей концентрацией солей, в сторону выравнивания концентраций. А можно сделать и наоборот. Для этого необходимо преодолеть возникающее в системе осмотическое давление. В емкость, разделенную полупроницаемой мембраной, закачиваем соленую воду с помощью насоса высокого давления, при этом необходимо, чтобы давление насоса $P_{\text{нас}} > P_{\text{осм}}$. Скорость процесса пропорциональна разности этих давлений:

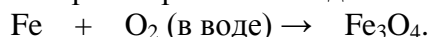
$$V = K (P_{\text{нас}} - P_{\text{осм}}),$$

где K – константа осмотической мембраны.

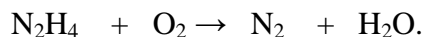
Поскольку осмотическое давление достаточно велико, речь идет о мощном насосе. Уже давно выпускаются установки с ручным приводом для потерпевших кораблекрушение. На спасательном плотике можно получить несколько литров пресной воды из морской. В настоящее время есть предприятия, полностью обеспечивающие себя водой, подготовленной по методу гиперфильтрации.

Наконец, необходимо удалить из воды растворенные в ней газы. Прежде всего это относится к кислороду, именно он является окислителем в коррозионных процессах. Во всех случаях, когда вода горячая, кислород просто недопустим, с повышением температуры скорость процессов разрушения металла многократно возрастает. Процессы удаления растворенного в воде кислорода называются **деаэрацией воды**. Первый и самый простой способ связан с нагреванием воды до $T=102^\circ\text{C}$. Растворимость всех газов, в том числе кислорода падает, можно снизить его концентрацию в воде до 0,02 мг/л.

На ТЭЦ работают деаэраторы – аппараты, в которых удаляется кислород из воды системы ГВС (горячего водоснабжения). Вода пропускается через слой раскаленных железных стружек, железо при этом химически связывает растворенный в воде кислород:



Но эффективнее всего связываются даже малейшие остатки растворенного кислорода с помощью очень сильного восстановителя – гидразина. На АЭС применяется так называемый гидразиновый водный режим:



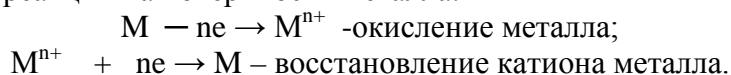
В реакции образуется только азот, являющийся по сути инертным газом, неспособным нанести вред контуру ядерного реактора и сама вода.

В системе коммунального горячего водоснабжения главная задача связана с сохранением состояния отсутствия кислорода, достигнутого при деаэрации. На ТЭЦ имеются баки-аккумуляторы горячей воды большого объема до 10000 – 20000 м³, способные обеспечить бесперебойное снабжение горячей водой в часы пик. На зеркале воды в таких баках на переменной ватерлинии плавают слой очищенного индустриального масла с полиизобутиленом – герметик системы ГВС. Он постоянно находится в состоянии плавающего слоя, защищает воду от поступления к ней атмосферного кислорода, то есть от аэрации, а стенки бака – от коррозии.

Лекция 6. Электродный потенциал металла

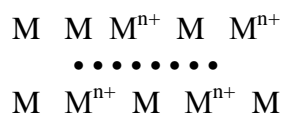
Переходим к системам, состоящим из растворов электролитов и металлов. Такие системы называются **электродами**, в них либо получается электрический ток в результате химических реакций, либо под действием тока на электродах развиваются химические процессы. Эта лекция центральная, главная для всего курса, в ней будут сформулированы новые понятия, используемые в дальнейшем рассмотрении.

Пусть М – любой металл, а | - его поверхность, то есть граница раздела фаз металл-раствор. Например, металл погружен в раствор собственной соли, содержащий ионы M^{n+} . Металл, погруженный в раствор своей соли, называется **электродом 1 рода**: $M | M^{n+}$. В такой системе возможны следующие реакции на поверхности металла:



Если нет раствора, а вакуум, речь может идти об испарении металла, это высокотемпературный процесс, при обычной температуре только ртуть имеет заметное давление пара и может испаряться. В случае водного раствора молекулы воды вступают с катионом металла в химическую реакцию гидратации, а это выгодный экзотермический процесс, который может оказать существенное влияние на возможность процесса растворения металла в растворе электролита уже при обычных температурах.

Кристаллическая структура любого металла представляется в виде атомов (М) и ионов (M^{n+}):



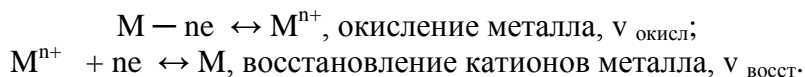
Все металлы – восстановители, способны отдавать электроны. Эти электроны не «привязаны» к своему атому металла, они свободны, общие (••••). Получается структура, называемая атом-ион: $M \cdot M^{n+} \cdot ne$. С ней связаны основные металлические свойства, а именно способность проводить электрический ток, тепло, иметь металлический блеск.

Работа переноса единицы электрического заряда (электрона) из бесконечности в данную точку называется **электрическим потенциалом**. Потенциал не может иметь абсолютных значений, это работа, энергия. Мы всегда оперируем понятием разности потенциалов. Работа переноса электрона в разных средах различна. В нашем случае на границе раздела металл – раствор эта работа резко, скачкообразно изменит свое значение при переходе из одной фазы в другую. Сочетание таких фаз есть **электродная система**, поэтому *скачок потенциала на границе раздела фаз металл – раствор электролита называется **электродным потенциалом металла*** (E). Рассмотрим подробнее механизм процессов на поверхности металла.

Процесс разрушения кристаллической структуры металла с выходом иона металла в раствор характеризуется величиной работы выхода иона – $A_{\text{вых}}$. Это положительная, эндотермическая величина, зависящая от прочности решетки металла. После выхода иона металла в раствор происходит экзотермический процесс его гидратации с величиной энтальпии $\Delta H_{\text{гидр}}$. Для большинства металлов вторая величина больше первой по абсолютной величине:

$$1. M = Mg, Al, Zn, Fe, Cr, Ni, Co \text{ и др. } |A_{\text{вых}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| < 1$$

Работа выхода иона является энергией активации процесса растворения металла в растворе. Рассмотрим процесс на диаграмме, где по оси ординат – энергия, параллельная этой оси пунктирная линия – поверхность металла, а ось X – координата от поверхности металла в раствор (рис.6.1). Кривая «ак1» – характеризует процесс перехода первого катиона металла из металлической фазы в раствор. Процесс вероятен, потому что при гидратации энергии выделяется больше, чем поглощается. Отрыв первого катиона происходит от нейтральной поверхности металла. Как только положительно заряженный ион металла уходит в раствор, на металле образуется избыток электронов и соответствующий отрицательный заряд $n-$. Вырвать второй положительно заряженный ион металла от отрицательно заряженной поверхности уже несколько сложнее, вероятность падает с отрывом каждого последующего катиона, процесс тормозится, а вероятность обратного процесса осаждения катиона из раствора на металл растет. Точка «а» постепенно опускается вниз, а точка «б» - смещается вверх. Имеет место тенденция к выравниванию скоростей прямой и обратной реакции, то есть к достижению состояния равновесия, когда скорость окисления металла равна скорости восстановления его ионов: $v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$:



Равновесная кривая - « A_p, K_p, L_p », процесс равновероятен как справа налево, так и наоборот.

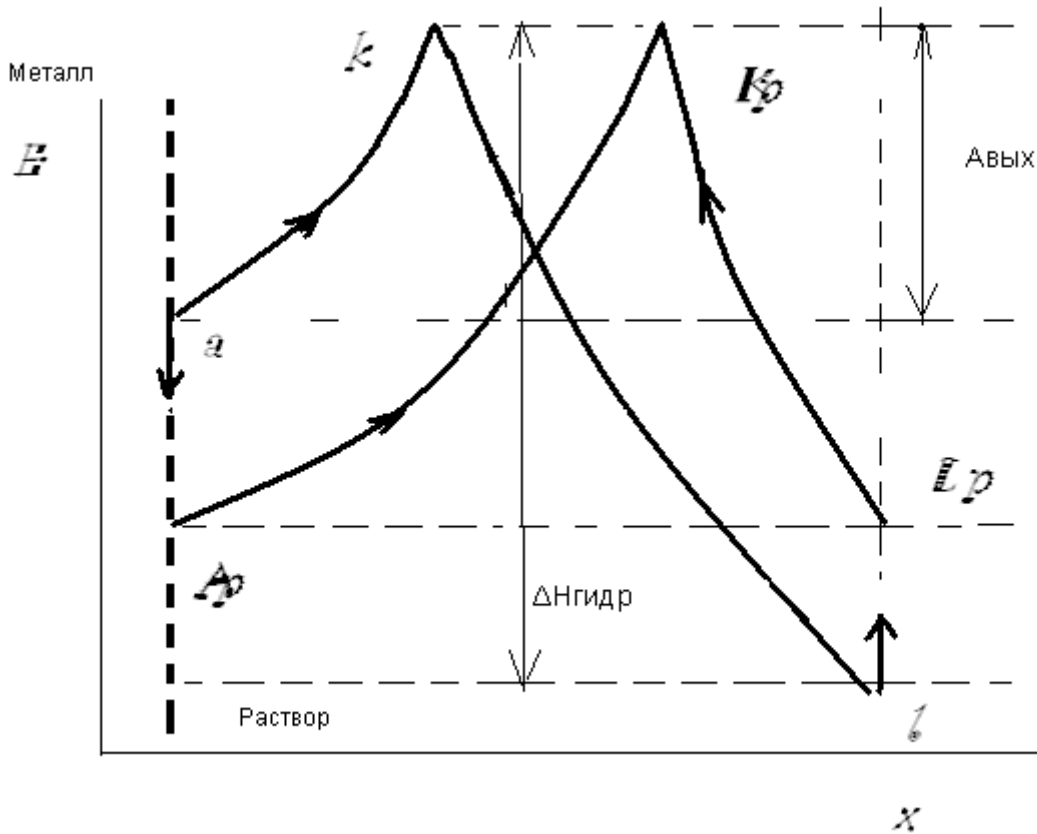
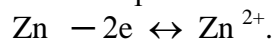


Рис.6.1 Механизм электродных реакций

Например, на цинковом электроде, представляющем собой цинковую пластину, погруженную в раствор соли цинка, достигается равновесие:



Подход к этому равновесию начинался со стороны реакции окисления (цинк в первой группе металлов, о которой идет речь), поэтому цинк и другие металлы первой группы заряжены отрицательно относительно раствора своей соли (рис.6.2).

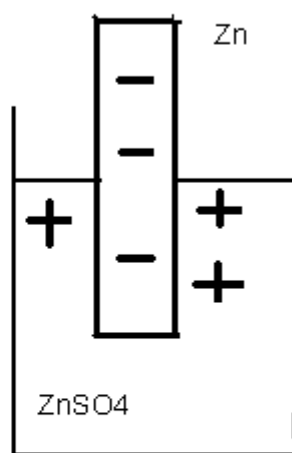


Рис.6.2 Цинковый электрод

Вторая группа металлов $M = Cu, Ag, Au, Pt$ и др. Для этих металлов характерна прочная кристаллическая решетка с большой величиной работы выхода иона: $|A_{\text{вых}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| > 1$. Реакция окисления, то есть растворения металла маловероятна, процесс начинается с другой стороны, с восстановления катионов металла из раствора. Первый катион восстанавливается легко, второй уже несколько хуже и т.д. Вероятность окисления постепенно возрастает, в конечном счете наступит состояние равновесия, но с другой стороны. Металлы этой группы будут заряжены положительно относительно раствора своей соли, как это показано на рис.6.3 на примере меди: $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$.

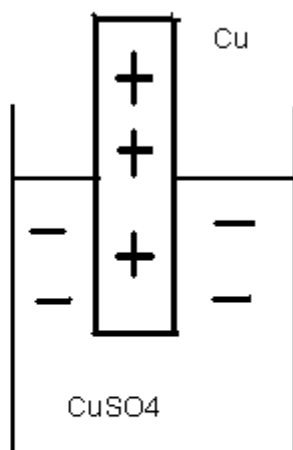


Рис.6.3 Медный электрод

Распределение катионов металла в растворе имеет определенный характер, большая часть из них остается в непосредственной близости от поверхности электрода, например, положительно заряженные ионы цинка «зависают» в непосредственной близости отрицательно заряженной поверхности металлического цинка (плотный слой катионов). Только небольшая их часть диффундирует по всему объему раствора соли цинка (диффузный слой катионов). Эта конструкция называется **двойной электрический слой**. Скачок потенциала происходит главным образом за счет плотного слоя, где сосредоточена основная масса зарядов: $\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_{\text{пл}} + \Delta \mathcal{E}_{\text{диф}}$, причем $\Delta \mathcal{E}_{\text{пл}} \gg \Delta \mathcal{E}_{\text{диф}}$.

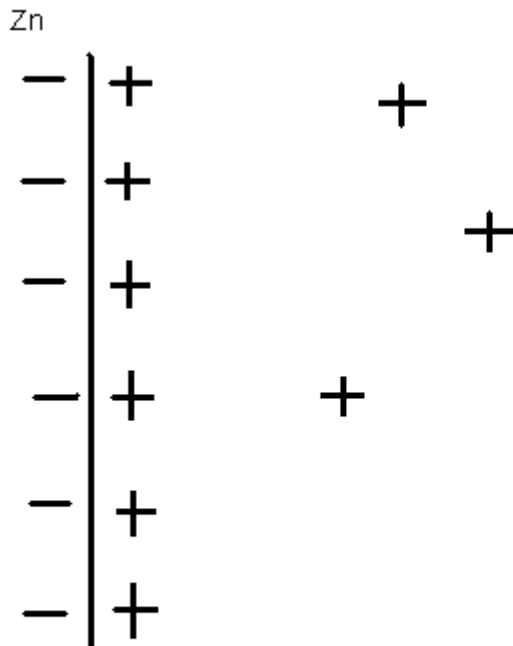
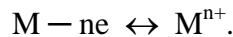


Рис.6.4 Двойной электрический слой

Рассмотрим подробнее состояние равновесия в системе:



Необходимо отметить два условия достижения такого равновесия, во первых, металл должен быть обязательно погружен в раствор собственной соли. Это **материальное условие** равновесия. Во вторых, должно выполняться **кинетическое условие**, то есть условие равенства скоростей прямой и обратной реакций $v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$. *Электродный потенциал металла в растворе собственной соли в состоянии равновесия называется равновесным потенциалом (ϵ_p).*

Запишем выражение для константы этого равновесия:

$$K = C_{M^{n+}} / C_M$$

Равновесный потенциал должен зависеть от природы металла и от концентрации иона металла в растворе. Изменение энергии Гиббса реакции окисления металла есть полезная работа, а в нашем случае речь идет об электродном потенциале, то есть работе переноса единицы электрического заряда. При стандартных условиях и при перемещении n единиц электрического заряда (число электронов):

$$\Delta G^\circ = -\epsilon_p \cdot n \cdot F,$$

где F – константа Фарадея для приведения энергии к молю. С другой стороны, стандартное изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln C_{M^{n+}} / C_M,$$

$$-\epsilon_p n F = -RT \ln C_{M^{n+}} / C_M,$$

$$\epsilon_p = -RT \ln C_M / nF + (RT/nF) \cdot \ln C_{M^{n+}}.$$

Первый член включает только постоянные величины, в том числе $C_M = \text{const}$, твердый металл есть фаза постоянного состава. Обозначим этот член при стандартной температуре 298K как $-RT \ln C_M / nF = \epsilon^0$, тогда уравнение примет вид:

$$\epsilon_p = \epsilon^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{M^{n+}}.$$

Оно выражает зависимость равновесного электродного потенциала от природы металла и его концентрации, называется **уравнением Нернста**. Для его практического использования подставим

значения констант и перейдем к десятичным логарифмам:

$$\varepsilon_p = \varepsilon^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{Mn^{n+}}$$

При стандартных условиях, в том числе при стандартной концентрации иона металла в растворе $C_{Mn^{n+}} = 1$ моль/л, логарифмический член $\lg C_{Mn^{n+}} = 0$ и:

$$\varepsilon_p = \varepsilon^0 - \text{стандартный электродный потенциал металла.}$$

Ряд металлов, расположенных по возрастающей величине стандартного электродного потенциала, называют **рядом напряжений** (или рядом активности металлов). Этот ряд представлен в таблице 6.1. Речь идет о главной электрохимической характеристике металла. Позднее будет показано, каким образом получены эти величины, ведь электродный потенциал не имеет абсолютных значений.

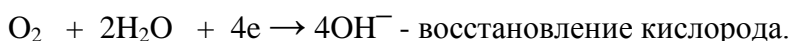
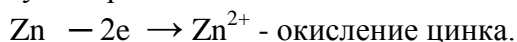
Таблица 6.1

Стандартные электродные потенциалы металлов (Ряд напряжений)

Металл	Электродная реакция	ε^0 , В
Li	$Li^+ + e \leftrightarrow Li$	-3,045
Ca	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,87
Na	$Na^+ + e \leftrightarrow Na$	-2,71
Mg	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg$	-2,37
Al	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1,66
Ti	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti$	-1,63
Mn	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn$	-1,18
Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,762
Cr	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74
Fe	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,44
Ni	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,25
Sn	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	-0,136
Pb	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
H ₂	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0
Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,337
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,799
Pt	$Pt^{3+} + 3e \leftrightarrow Pt$	+1,19
Au	$Au^{3+} + 3e \leftrightarrow Au$	+1,50

Самые низкие потенциалы имеют активные металлы, наиболее сильные восстановители – это щелочные и щелочноземельные металлы. В другом конце ряда напряжений находятся самые инертные (благородные) металлы. Они плохие восстановители, но их ионы – достаточно сильные окислители. (См выше о металлах первой и второй группы).

Металл в растворе своей соли – сравнительно редкий случай, чаще металл погружен в водную среду, не содержащую ионов этого металла, например цинк в морской воде. Нарушается материальное условие равновесия, такой потенциал металла называется **неравновесным или коррозионным** – ε_{np} . В этом случае процессы окисления и восстановления разные:



Реакции разные, но они могут протекать с одинаковыми скоростями, то есть выполняется кинетическое условие равновесия. Потенциал цинка в морской воде неравновесный, но он имеет определенное значение, его можно измерить, он устойчив во времени – это **стационарный потенциал** - ε_{np}^c . $\varepsilon_{Zn/мор.вода}^c = -0,8В$.

Наконец, в последнем случае, когда нарушено и материальное условие и кинетическое, потенциал нестабилен во времени, не имеет определенного значения – это **неравновесный нестационарный потенциал** - ε_{np}^{nc} .

Лекция 7. Электроды

Окислительно-восстановительный процесс можно провести обычно, химически, а можно электрохимически в виде электрода. Один случай уже был рассмотрен – электрод **1 рода**, когда металл погружается в водный раствор собственной соли (растворимой): Zn|ZnSO₄ - цинковый, Cu|CuSO₄ - медный, Ag|AgNO₃ – серебряный и др. Потенциал серебряного электрода зависит от концентрации катионов серебра – это электрод, обратимый по отношению к катиону:

$$\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Ag}} + 0,0591 \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

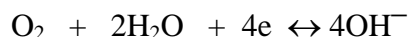
Усложним конструкцию, введем в систему на границу фаз серебро – раствор труднорастворимую соль серебра, тогда получится электрод, обратимый как к катиону, так и к аниону – **электрод 2 рода**, хлорсеребряный: Ag|AgCl + KCl. На серебряный пруток нанесен слой хлористого серебра и этот пруток помещается в раствор электролита - хлористого калия. В этом случае концентрации ионов серебра и хлора связаны величиной произведения растворимости ПР_{AgCl} :

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}, \text{ отсюда } C_{\text{Ag}^+} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / C_{\text{Cl}^-}.$$

$$\varepsilon_{\text{AgCl}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Ag}} + 0,0591 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-} = \varepsilon^{\circ}_{\text{AgCl}} - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциал такого электрода зависит от концентраций катиона и аниона. Другим примером является каломельный электрод (каломель – Hg₂Cl₂): Hg|Hg₂Cl₂ + KCl.

В систему вместо труднорастворимого вещества можно ввести газ, тогда получатся так называемые **газовые электроды**. Так, из реакции восстановления кислорода, растворенного в воде:



можно сделать кислородный электрод. Для этого нужен раствор, содержащий ионы гидроксидов (NaOH) и инертный металл (Pt). Газообразный кислород подают на поверхность платины, как это изображено на рис.7.1.

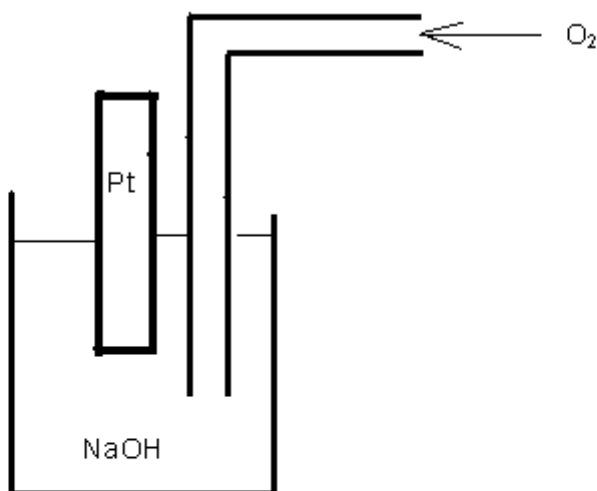
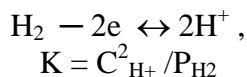


Рис.7.1 Кислородный электрод

Для улучшения адсорбции кислорода на платине ее поверхность специальным образом обрабатывают – она покрыта слоем губчатой, аморфной платины, так называемой «платиновой чернью». Такая развитая (каталитическая) поверхность активно поглощает пузырьки кислорода и на ней устанавливается равновесие между окисленной (O₂) и восстановленной (OH⁻) формами.

Если на такую платиновую пластину, погруженную в раствор соляной кислоты, подавать газообразный хлор, получится **хлорный электрод** $(Cl_2)Pt|HCl$. На нем протекает реакция $Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$.

Особую роль выполняют **электроды сравнения**, относительно которых проводят электрохимические измерения. Прежде всего, это стандартный водородный электрод, который относится к группе газовых. В раствор серной кислоты помещается платина с платиновой чернью, на которую подается газообразный водород: $(H_2)Pt|H_2SO_4$. На платине устанавливается равновесие:



$$\epsilon_{H_2} = \epsilon^{\circ}_{H_2} + (0,059/2) \lg C_{H^+}^2 / P_{H_2} = \epsilon^{\circ}_{H_2} + 0,059 \lg C_{H^+} - 0,059 \lg P_{H_2}.$$

Газообразный водород подают под давлением 1 атм, один логарифмический член исчезает:

$$\epsilon_{H_2} = \epsilon^{\circ}_{H_2} + 0,059 \lg C_{H^+}.$$

Дальнейшая стандартизация связана с выбором концентрации серной кислоты, чтобы ей соответствовала стандартная концентрация ионов водорода $C_{H^+} = 1$ моль/л, тогда:

$$\epsilon_{H_2} = \epsilon^{\circ}_{H_2} \equiv 0$$

Стандартный потенциал водородного электрода положен равным нулю, это и есть начало отсчета, относительно этого нуля установлены абсолютные значения электродных потенциалов металлов. Ряд напряжений металлов, (табл.6.1) построен относительно водородного электрода.

Стандартный водородный электрод представляет достаточно сложный, дорогой электрохимический прибор, требующий специальной платины, особо чистого водорода, системы контроля за давлением этого водорода и т.п. Он в настоящее время применяется только в специальных исследованиях. На практике его успешно заменяют более простые, дешевые и надежные электроды сравнения типа хлорсеребряного.

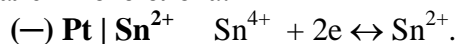
Поверхность инертного металла (платины) в растворе электролита может выполнять только функцию «резервуара» электронов – отдавать или принимать электроны от компонентов раствора. В этом случае электродный потенциал будет служить мерой окислительно-восстановительной способности самого раствора, это так называемые **окислительно-восстановительные (red-ox)** электроды. Например, погружаем платину в раствор окислителя – соли трехвалентного железа. На поверхности платины протекает реакция восстановления ионов трехвалентного железа до двухвалентного состояния:



Необходимые для реакции электроны предоставляет платина, в любом металле есть свободные электроны. Тогда платина будет положительно заряжена относительно раствора соли железа (III).

$$\epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \epsilon^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg (C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}}).$$

Если погрузить платину в раствор восстановителя, она будет заряжена отрицательно относительно такого раствора, поскольку платина будет принимать на себя электроны от восстановителя, например двухвалентного олова:



Потенциалы таких систем называют **red-ox- потенциалами**. Это количественная характеристика силы окислителя или восстановителя. Чем больше red-ox- потенциал, тем выше окислительная способность. С восстановительной активностью наоборот. Можно по другому: в любой паре веществ партнер с большим red-ox- потенциалом будет выступать в роли окислителя. Ниже приведены в табл.7.1 значения потенциалов некоторых red-ox-систем.

Таблица 7.1

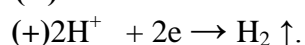
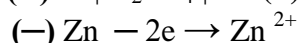
Окислительно-восстановительные потенциалы

Форма		Электродная реакция	$\epsilon^{\circ}, В$
окисленная	восстановленная		
Cr^{3+}	Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41
Cu^{2+}	Cu^{+}	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^{+}$	-0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
OH^{-}	O_2	$H_2O + 1/2O_2 + 2e \leftrightarrow 4OH^{-}$	+0,40

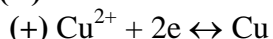
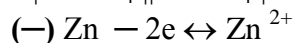
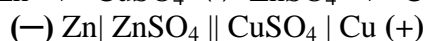
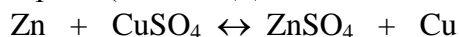
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
H_2O	O_2	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cl^-	Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36

Двухэлектродные системы

Двухэлектродная обратимая система, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую, называется **гальваническим элементом**. Первый химический источник тока создал Вольт. Медную и цинковую пластины он соединил тканью, пропитанной раствором серной кислоты:



Из-за выделения газообразного водорода такая система не получается обратимой, она работает только на разряд. Обратимость достигается на той же медно-цинковой основе при использовании медного и цинкового электродов 1 рода (элемент Даниэля – Якоби):



Элемент изображен на рис.7.2. Электродов нужно обязательно два. Если просто погрузить металлический цинк в раствор сульфата меди, начнется обычная окислительно-восстановительная реакция с прямой передачей электронов от восстановителя (Zn) к окислителю (Cu^{2+}), цепь отсутствует, электрического тока не получится. Цинк, как металл первой группы заряжен отрицательно относительно раствора своей соли, а медь – положительно. Медная и цинковая пластины соединены электрическим проводником (металлом), растворы солей цинка и меди соединяют также раствором электролита, обычно трубка, наполненная раствором хлористого калия, ее называют электролитическим ключом. Вот тогда поток свободных электронов начнет движение в направлении от цинка к меди (от минуса к плюсу).

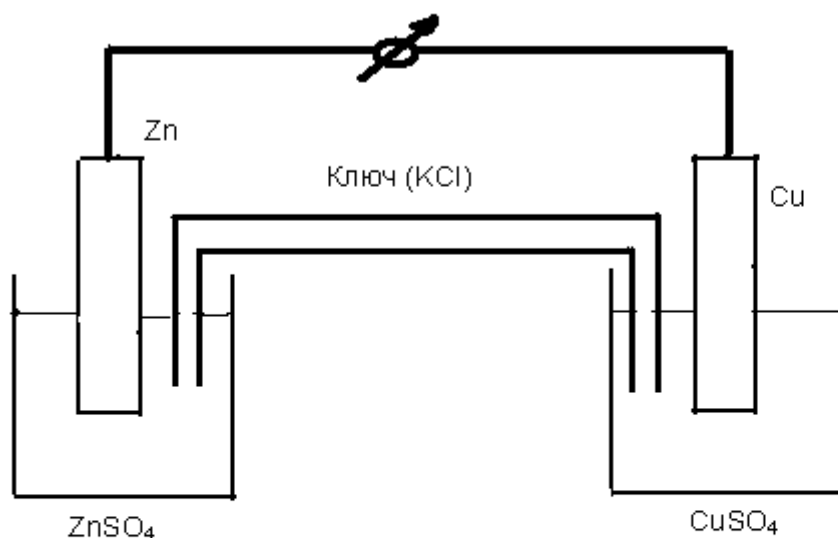


Рис. 7.2 Элемент Даниэля – Якоби

На цинковом электроде происходит реакция окисления цинка, а на медном электроде – реакция восстановления катионов меди.

*Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**.*

*Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется **катодом**.* В гальваническом элементе анод имеет знак «Минус», а катод – «Плюс».

Суммарная работа, производимая электрическим током называется **электродвижущей силой (э.д.с.)** элемента (E). Проведем анализ всех видов работ. Необходимо выделить все границы раздела фаз, на которых происходят скачки потенциала.

A_1 – работа окисления цинка (поверхность металлического цинка в контакте с раствором его соли). $A_1 = - \varepsilon_{Zn} \cdot n \cdot F$. Электродный потенциал цинка – это работа переноса одного электрона, $n=2$ и нужно еще привести к молю умножением на число Фарадея. Фактическое направление тока от цинка к меди противоположно принятому от «плюса» к «минусу», поэтому вводим знак « \leftarrow »;

A_2 – работа восстановления ионов меди (поверхность меди в растворе ее соли). $A_2 = \varepsilon_{Cu} \cdot n \cdot F$;

A_3 – работа преодоления контактного потенциала (контакт цинка и меди с электрическим проводником – граница раздела двух металлов);

A_4 – работа преодоления диффузионного потенциала (контакт растворов солей меди и цинка с раствором хлорида калия – граница раздела двух растворов).

Последние два вида работ невелики по абсолютной величине, и кроме того, они входят дважды – один раз с плюсом, а второй – с минусом. Таким образом они элиминируют друг друга:

$$A_3 = A_4 \approx 0.$$

$$E \cdot n \cdot F = \varepsilon_{Cu} \cdot n \cdot F - \varepsilon_{Zn} \cdot n \cdot F,$$

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}.$$

Медь – катод, цинк – анод. В общем случае э.д.с. гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{катода}} - \varepsilon_{\text{анода}}.$$

По своему физическому смыслу э.д.с. есть величина неотрицательная, в паре металлов катодом будет выступать тот металл, у которого потенциал больше: $\mathcal{E}_{\text{катода}} > \mathcal{E}_{\text{анода}}$, при этом один и тот же металл может выступать как в роли анода, так и катода в зависимости от партнера.

При стандартных концентрациях растворов меди и цинка 1 моль/л, э.д.с. этого элемента составит:

$$E = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 - \mathcal{E}_{\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,762) = 1,1\text{В}$$

Для достижения больших значений электродвижущих сил необходимо раздвигать в стороны пары металлов в ряду напряжений, например в системе магний – серебро разность потенциалов составит уже более 3В. Для получения еще больших значений э.д.с. собирают батарею элементов с их последовательным соединением.

Разность потенциалов между катодом и анодом образуется главным образом за счет природы металлов, их различных значений стандартных электродных потенциалов, но можно получить положительную э.д.с. и в случае одинаковых металлов. Для этого требуется градиент концентраций, например, собираем цепь из двух медных электродов с концентрациями ионов меди в растворах 1М на первом электроде и 0,01М на втором. Где анод?



$$(1) \mathcal{E}_{\text{Cu}} = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В}$$

$$(2) \mathcal{E}_{\text{Cu}} = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 + (0,059/2) \cdot \lg 0,01 = 0,28\text{В.}$$

Анодом будет являться первый (левый) медный электрод, там потенциал меньше, потому что концентрация ионов меди меньше. $E = 0,06\text{В}$.

Гальванический элемент, работающий за счет разности концентраций, называется **концентрационным**.

2 семестр. Лекция 8

Поляризация электродов

Химические источники тока нашли еще более широкое применение, если бы удалось преодолеть их главный недостаток – нестабильность во времени значений потенциалов электродов. Состояние равновесия возможно только при отсутствии тока в цепи. В зависимости от величины тока эти потенциалы «съезжают» от своих исходных равновесных значений.

Смещение потенциала электрода от исходного равновесного или стационарного значения называется **поляризацией электрода**. Изменение во времени потенциала анода – **анодная поляризация** ($\Delta\mathcal{E}_a$). При этом потенциал анода смещается в положительную сторону от исходного значения. Потенциал катода вследствие **катодной поляризации** ($\Delta\mathcal{E}_k$) смещается в отрицательную сторону от своего начального значения. Потенциалы электродов сближают значения разность потенциалов (э.д.с.) снижается и в конечном счете стремится к нулю:

$$E = \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_a \rightarrow 0.$$

При $E = 0$ происходит прекращение работы гальванического элемента, это состояние полной поляризации.

Основных причин нестабильности значений потенциалов две. Первая связана с медленным протеканием процессов диффузии ионов в растворе электролита – это так называемая **концентрационная поляризация**. Вторая причина химическая, это замедление работы из-за кинетических проблем у самой электродной реакции окисления или восстановления. Такую поляризацию называют **электрохимической или перенапряжением** (η).

Выше на рис.6.4 изображен двойной электрический слой на цинковом электроде (аноде). Хорошо видно, что катионы цинка притягиваются к отрицательно заряженной поверхности цинка и «зависают» на ней, мешают следующим катионам выходить из металла в раствор и диффундировать по всему объему электролита. Катионы цинка на поверхности электрода гасят его отрицательный заряд, и тем самым потенциал смещается в положительную сторону. На катоде все наоборот. Катионы металла из объема раствора должны диффундировать к поверхности катода и восстанавливаться на ней. Эта диффузия не может протекать достаточно быстро, подвижность катионов металлов (см. рис.3.1) в растворе ограничена из-за большой гидратной «шубы», они не успевают подходить к поверхности катода в требуемом количестве, а потенциал смещается в отрицательную сторону.

Для снижения последствий концентрационной поляризации необходимо «заставить» ионы перемещаться быстрее, для этого раствор можно нагреть или перемешивать. Известно, что для восстановления работы сухого элемента требуется постучать по нему. Происходит смещение, частичное перемешивание электролита, поляризация устраняется, хотя и не надолго. Надежность работы батарейки определяется величиной тока. Чем меньше ток, тем поляризация меньше и элемент работает дольше (аккумулятор телефона в режиме ожидания). При увеличении силы тока электроды поляризуются очень сильно. Все основные усилия компаний-производителей химических источников тока направлены на решение проблемы снижения поляризуемости электродов, здесь все имеет значение – состояние поверхности электрода, его форма, состав электролита и т.д.

Процессы электролиза

Представим себе теперь противоположный случай двухэлектродной системы, в которой под действием электрической энергии в растворе или расплаве электролита происходят окислительно-восстановительные реакции – процессы **электролиза**. Если воспользоваться сетью переменного тока, в результате электроэнергия превращается в тепло. Для электролиза необходим источник постоянного тока. Кроме того, нужна ванна с электролитом, называемая **электролизером** и два электрода. Важно то, из какого материала изготавливается анод. На аноде (при электролизе это положительно заряженный электрод) протекает процесс окисления. Большинство металлических материалов окисляются под действие электрического тока, материал катода особого значения не имеет. На этом электроде происходит реакция восстановления и необходимо лишь его способность проводить ток. Например, рассмотрим процесс электролиза раствора сернокислого цинка. В качестве анода используем металлический цинк, а в роли катода – медную пластину. Схема установки представлена на рис.8.1.

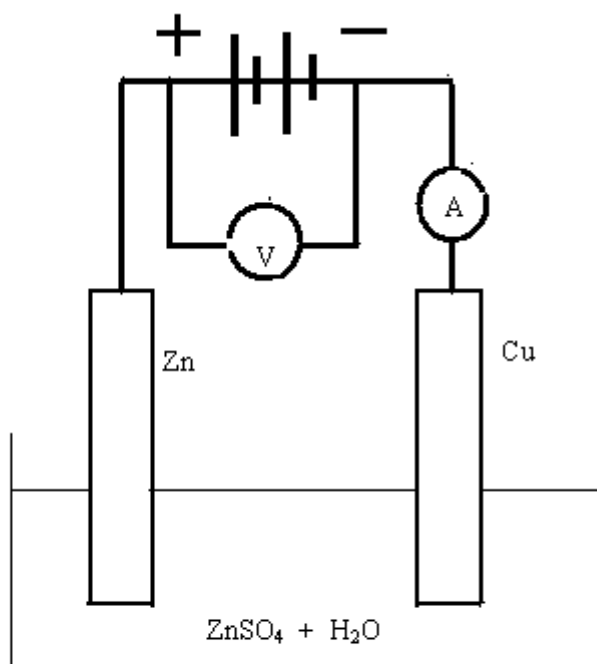
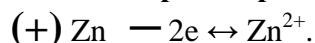
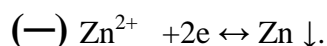


Рис.8.1 Электролиз раствора сульфата цинка

Под действие электрического тока на цинковом аноде начнется реакция его окисления, материал анода растворяется. Такие аноды так и называют **растворимыми**:



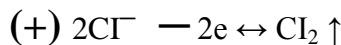
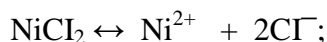
Катионы цинка, имеющиеся в растворе при диссоциации сульфата, диффундируют к поверхности отрицательно заряженного катода и восстанавливаются на нем:



На поверхности меди образуется слой металлического цинка. Процесс называют гальваническим цинкованием, так на металл можно нанести слой или слои других металлов с целью защиты от коррозии или для улучшения внешнего вида изделия. Процесс используется также на предприятиях цветной металлургии. Выделенные в результате металлургических операций металлические медь, никель, кобальт загрязнены другими металлами, серой. Окончательная очистка проводится в цехах электролиза. Изделия погружаются в ванны и выполняют роль растворимого анода, на катоде осаждается только нужный чистый металл. Электролитической очисткой получают катодную медь, никель, кобальт.

Как и в гальваническом элементе, электроды при электролизе поляризуются. Потенциал анода во времени растет (а он заряжен положительно), потенциал катода снижается (этот электрод заряжен отрицательно). *Минимальная разность потенциалов внешнего источника тока, при которой начинается процесс электролиза, называется потенциалом разложения электролита.* Процесс начинается, но в результате поляризации разность потенциалов становится **больше**, и процесс останавливается, необходимо увеличивать разность потенциалов, но в конечном счете опять произойдет остановка. Результат – перерасход электроэнергии. Для снижения концентрационной поляризации электролит в ваннах нагревают практически до кипения (!). Соли тяжелых металлов механически в больших количествах попадают в атмосферу цеха электролиза. Это одно из самых вредных производств.

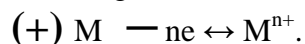
Электролиз проводят и в расплаве электролита, например при получении металлического алюминия. В этом случае ванна – это высокотемпературная печь для получения расплава. Допустим, в электролизер загружен расплав хлорида никеля, а в качестве анода использован графит, инертный по отношению к окислению электрическим током материал. Такой процесс называют электролизом с **нерастворимым (инертным) анодом**. На поверхности графита будет окисляться анион хлора, имеющийся в расплаве при диссоциации соли. Катион никеля будет восстанавливаться на катоде:



Случай электролиза раствора сложнее в сравнении с расплавом, потому что электролизу может подвергаться и сама вода. Под действием электрического тока она разлагается на газообразные водород и кислород. Обсудим все возможные конкурирующие процессы при электролизе *растворов* электролитов.

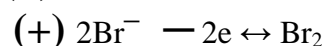
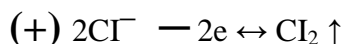
1. Анодные процессы.

1.1 Анод растворимый. Материал анода $M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sn}$ и др.:

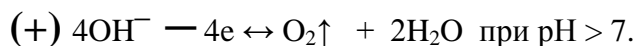
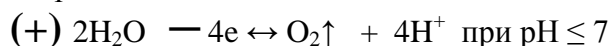


1.2 Анод инертный (графит, Pt, Ti, Nb).

Возможны варианты. Все анионы можно разделить на две группы. **В первую** относятся анионы бескислородсодержащих кислот типа Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Эти анионы окисляются легко:

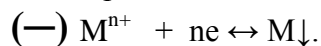


Во вторую группу относят сложные анионы с кислородом типа сульфатного SO_4^{2-} , карбонатного CO_3^{2-} , фосфатного PO_4^{3-} , нитратного NO_3^- и др. У этих анионов высокий потенциал окисления, больше, чем у воды, поэтому происходит процесс окисления молекулы воды. В щелочной среде высокая концентрация гидроксидных анионов, которые окисляются также легко. В зависимости от pH:



2. Катодные процессы.

На этом электроде конкурируют два процесса восстановления:



Чем больше электродный потенциал, тем легче происходит восстановление на катоде. Получается, что электролизом можно получить только металлы с положительными значениями стандартных электродных потенциалов, так как у водорода $\mathcal{E}_{H_2}^0 = 0$ (см. табл.6.1). на самом деле восстанавливаются катионы свинца, олова, никеля, железа, цинка, и только в случае очень активных металлов на катоде выделяется водород. Рассмотрим механизм реакции восстановления водорода на катоде:



Эта, казалось бы, простая реакция протекает совсем не просто, у нее пятистадийный механизм:

а) диффузия гидратированных ионов водорода к поверхности электрода из объема электролита;

б) стадия дегидратации $H_3O^+ \rightarrow H^+ + H_2O$;

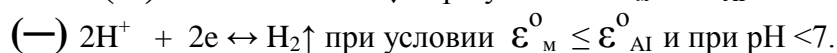
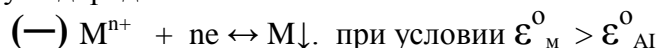
в) стадия разряда $H^+ + e \rightarrow H$;

г) стадия рекомбинации (образования молекул) $H + H \rightarrow H_2$;

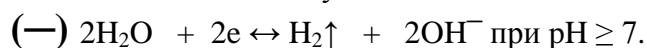
д) стадия образования пузырьков газообразного водорода, покидающих его поверхность – $H_2 \uparrow$.

Только теперь можно считать процесс законченным.

Следствием такого сложного механизма является торможение процесса в целом, его невозможности протекать быстро и гладко без препятствий, иными словами речь идет о катодной электрохимической поляризации. В электрохимии создано две основных теории водородного перенапряжения. В теории замедленного разряда предполагается, что лимитирующей стадией процесса является стадия «в», а в теории замедленной рекомбинации – стадия «г». Вывод этих теорий по величине перенапряжения совпадает: $\eta_{H_2} = 1,7V$. От величины равновесного (стандартного) потенциала водорода нужно сместиться в отрицательную сторону (процесс катодный) на величину 1,7В (см. табл.6.1). Попадаем на алюминий. С учетом перенапряжения реакции восстановления водорода на катоде он оказывается на месте алюминия, совсем в другой области ряда напряжений. У всех металлов, расположенных в ряду ниже алюминия, потенциал оказывается больше, чем у водорода. Такие металлы и восстанавливаются на катоде:



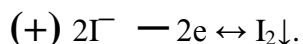
Ионы водорода в больших концентрациях есть в кислой среде, в нейтральной или щелочной среде с выделением водорода восстанавливается молекула воды:



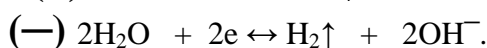
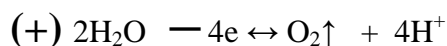
Продемонстрируем общие закономерности на некоторых примерах.

Электролизу подвергается водный раствор йодистой меди CuI_2 . Анод инертный (по умолчанию).

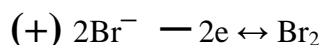
Ион иода может окисляться, а ион меди легко восстанавливаться, так как $\mathcal{E}_{Cu}^0 > \mathcal{E}_{Al}^0$.



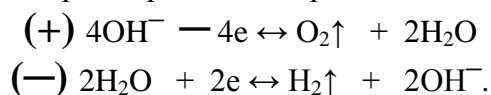
Пропускаем электрический ток через раствор фосфата калия K_3PO_4 . Фосфат -ион не окисляется, а катион калия не восстанавливается. Имеет место электролиз воды. Сама вода практически не пропускает электрический ток, поэтому для ее электролиза делают добавки нейтрального по отношению к этому процессу электролита, который сам не подвергается электролизу:



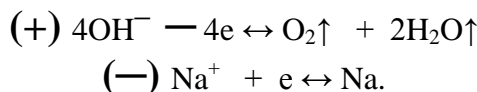
Имеем раствор бромистоводородной кислоты HBr :



Проводим электролиз раствора гидроксида натрия:



Вместо раствора используем расплавленный гидроксид. Температура расплава выше 100°C, вода улетает из электролизера в виде пара, на катоде образуется металлический натрий. Именно так и получают все активные щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий:



Для количественного расчета продуктов электролиза используют классический **закон Фарадея**: *одинаковые количества электричества выделяют на электродах при электролизе эквивалентные массы различных веществ.*

Один Фарадей электричества выделяет один эквивалент любого вещества. $1F = 96500 \text{ Кл (A}\cdot\text{c)} = 26,8 \text{ A}\cdot\text{час}$. Примеры определения эквивалентной массы элементов приведены в лекции 5. Для цинка это $(65/2) \text{ г/моль}$, алюминия $(27/3) \text{ г/моль}$ и т.д. Газы принято измерять в виде объема, а не массы. Для водорода эквивалентная масса 1 г/моль , который при нормальных условиях занимает объем $11,2 \text{ л}$. Для кислорода 8 г/моль или $5,6 \text{ л}$. Закон Фарадея можно записать в виде:

$$\begin{aligned} m &= m^{\circ} (I \cdot t / F) \\ V &= V^{\circ} (I \cdot t / F), \end{aligned}$$

где I – ток, А; t – время электролиза, с; F – число Фарадея, m – масса продукта, г или V – его объем, л.

Лекция 9. Коррозия металлов

Потери от коррозии металлов, прежде всего стали, составляют в развитых странах 2-4% валового национального продукта (ВВП). В металле потери составляют 10-20% годового производства стали страны. Чем больше страна производит, тем больше теряет. Общие потери подразделяют на прямые и косвенные.

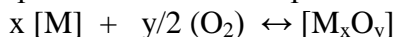
Прямые потери включают в себя:

- безвозвратные потери металла. В лучшем случае этот металл попадает в металлолом;
- стоимость замены оборудования, конструкции, вышедших из строя из-за коррозии;
- расходы на противокоррозионную защиту (подготовка поверхности, стоимость краски, стоимость нанесения и т.п.).

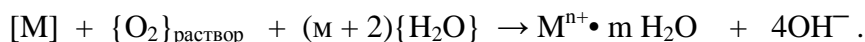
Косвенные потери во много раз превышают прямые:

- простой оборудования из-за коррозии;
- снижение мощности;
- снижение качества выпускаемой продукции;
- перерасход металла на «запас» от коррозии (утолщение стенок).

Этот небольшой обзор наглядно подтверждает чрезвычайную актуальность проблемы коррозии и борьбы с ней. **Коррозия** – *необратимый процесс химического, электрохимического и биохимического разрушения металла на границе раздела фаз металл – окружающая среда*. Слово *corrodere* означает «разъедать». Причина коррозии заключается в термодинамической неустойчивости металла. В случае простой химической реакции окисления металла до оксида:



при обычных условиях, то есть близких к стандартным $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta G < 0$. Реакция протекает слева направо, восстановление металла из оксида невозможно. Если же в процессе принимает участие и жидкая вода (электрохимическое окисление), процесс ни при каких условиях необратим:



$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, при любой температуре $\Delta G < 0$, процесс необратим.

В большинстве случаев реализуется именно электрохимический механизм коррозии, это результат работы коррозионных гальванических элементов. Отличие от обычного элемента состоит в том, что металл один. Он в растворе электролита. В силу самых разных причин, о которых речь пойдет позднее, электродный потенциал металла не может иметь одинаковое значение на всей поверхности металла, эта поверхность электрохимически гетерогенна,

неоднородна. Неоднородности разделим на два типа – макро и микро, как бы по размеру. На рис.9.1 показаны такие неоднородности. По оси ординат – электродный потенциал, x – координата поверхности металла. Участки поверхности с большим потенциалом – катодные, а участки с меньшим потенциалом – анодные. В зависимости от размера гальванических элементов могут быть реализованы модели МИКРО- в большом количестве с размером всего $10 - 1000 \text{ \AA}$ (ангстрем $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), или же обычных МАКРО- в небольшом количестве.

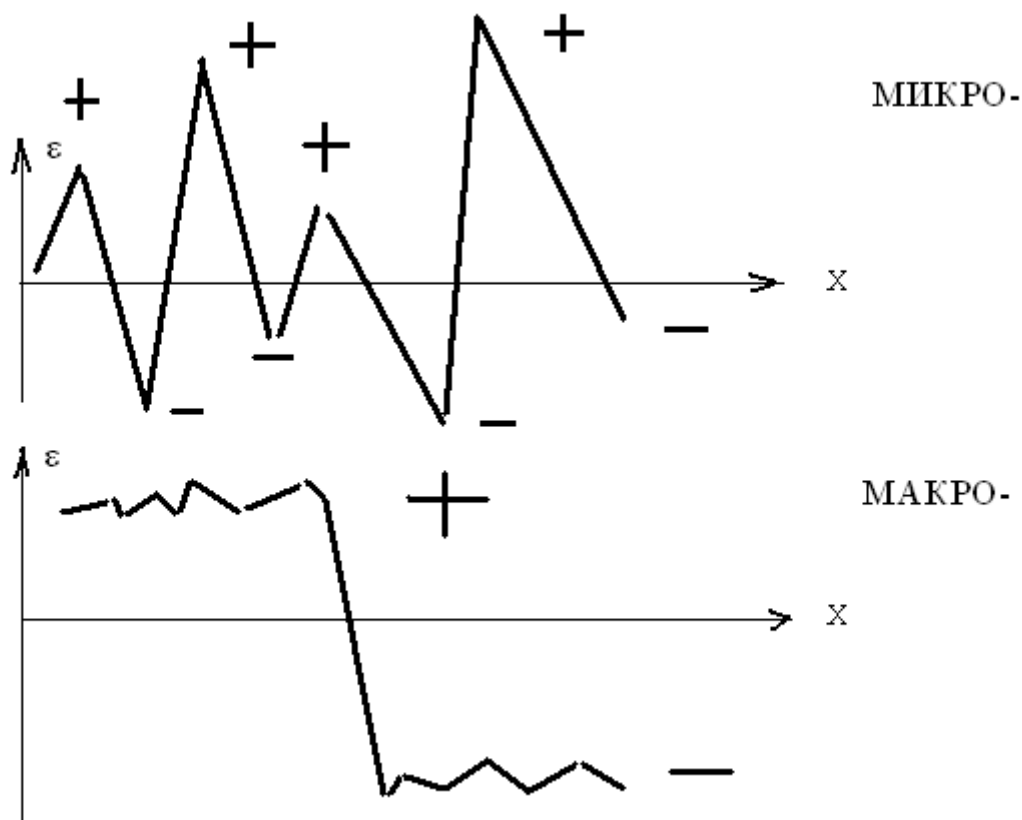


Рис.9.1 Микро- и макрогальванические элементы на поверхности металла

Скорость процесса коррозии (V_k) пропорциональна общему току коррозии (I_k). Ток коррозии можно выразить:

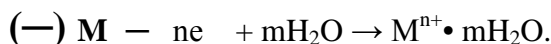
$$I_k = (\epsilon_k - \epsilon_a) \cdot n / r, \text{ где}$$

ϵ_k , ϵ_a – электродные потенциалы анодных и катодных участков;

r – омическое сопротивление;

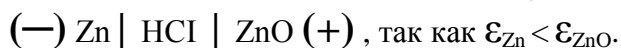
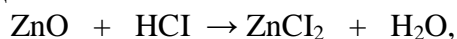
n – число элементов на единице поверхности металла.

Необходимое условие такой коррозии – электрохимическая гетерогенность поверхности металла, на которой образуются анодные и катодные участки. На анодах («—») протекает собственно коррозия – окисление металла:

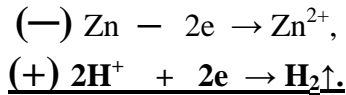


На катодных участках (+) восстанавливается окислитель. В зависимости от характера коррозионной среды, в которой находится металл, в роли окислителя могут быть ионы водорода в кислых средах, сама вода или газообразный кислород.

Вариант 1. Коррозия цинка в растворе кислоты. $pH < 7$. На поверхности металлического цинка, как и на других металлах, имеется защитный оксидный слой, так называемый «воздушно образованный» при контакте с атмосферным кислородом. В растворе кислоты оксид цинка начинает быстро растворяться, образуется неравномерность за счет разности электродных потенциалов металла и его оксида:

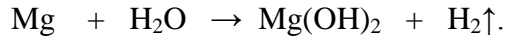


Начинается работа коррозионного гальванического элемента:

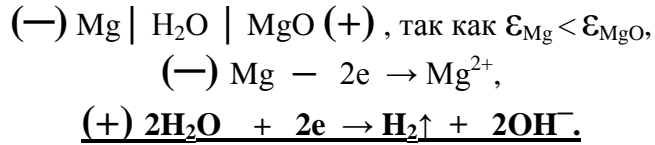


Катодный процесс – восстановление ионов водорода.

Вариант 2. Коррозия активных металлов кальция, магния, алюминия в воде. Химическая реакция взаимодействия магния с водой может быть представлена в виде:

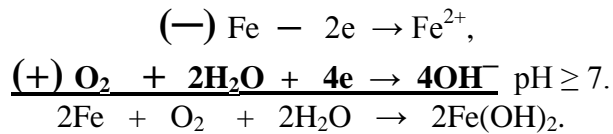


Тот же процесс может быть записан электрохимически в виде работы гальванического элемента:



Катодный процесс – восстановление воды с выделением водорода.

Вариант 3. Коррозия стали (железа) в атмосфере, в воде, в почве в присутствии кислорода.



Гидроксид двухвалентного железа в присутствии кислорода может дальше окисляться до трехвалентного состояния:



Оба гидроксида частично теряют воду. Образуется сложная смесь частично обезвоженных гидроксидов железа (II, III), называемая **ржавчиной**.

При совместном присутствии кислорода и ионов водорода в роли окислителя выступает обычно кислород, поскольку это более сильный окислитель: $\epsilon_{\text{H}_2} < \epsilon_{\text{O}_2}$:

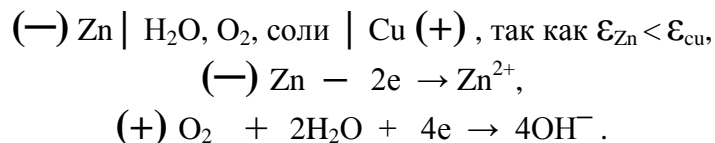


Продолжим рассмотрение и других закономерностей электрохимической коррозии металлов на конкретных примерах гетерогенности металлической поверхности.

Виды неоднородности поверхности

1. Контактная коррозия (макро-). Избирательная коррозия компонента сплава (микро-).

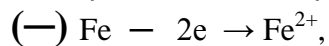
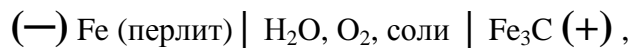
Имеем два разных металла, например медь и цинк, находящихся в контакте друг с другом. Место контакта находится в электролите (коррозионной среде), содержащей воду, кислород, растворенные соли.



Незащищенный контакт не может находиться в агрессивной коррозионной среде, начинается бурная коррозия более активного металла (цинка) за счет работы обычного гальванического элемента. Тот же пример в «микро» модели выглядит следующим образом. Сплав, содержащий медь (основа) и цинк – это латунь. При ее эксплуатации в растворе электролита происходит избирательная коррозия более активного компонента сплава – цинка. Латунь теряет цинк, изменяется цвет, падают механические характеристики сплава. Это явление называется **обесцинкованием** латуни.

2. Неоднородность стали по углероду (сварной шов).

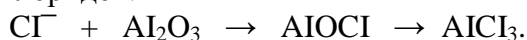
Крупногабаритное изделие не бывает изготовленным из цельного листа, сварка. Неизбежна. Высокотемпературная обработка стали, то есть сплава железа с углеродом, например цементита Fe_3C , приводит к потере углерода, который окисляется и улетает в виде углекислого газа. На месте сварного шва образуется перлитная зона со сниженной концентрацией углерода, электродный потенциал при этом снижается: $\epsilon_{\text{перлита}} < \epsilon_{\text{цементита}}$.



Активной коррозии подвергается зона сварного шва. Во всех случаях сварной шов – это наиболее уязвимое место конструкции, его защите необходимо уделять особое внимание. Или, например, производится электросварка свища водопроводной трубы. Материал сварочного электрода должен точно соответствовать материалу трубы. Во всех других случаях неизбежно произойдет быстрое разрушение места заварки свища. Или корродировать будет более активный материал сварочного электрода и заваренный участок отваливается целиком, либо этот участок останется целым, но прокорродирует ближайшее окружение материала трубы с тем же конечным результатом.

3. Разрушение защитного оксидного слоя.

Такой пример уже был с цинком в растворе кислоты. Если среда не такая агрессивная, разрушение оксида происходит на малых участках, например при коррозии алюминия в водной среде с хлоридами. Ион хлора постепенно взаимодействует с оксидом алюминия с образованием оксохлоридов и растворимых хлоридов:



В месте разрушения оксида образуется гальванический элемент, поскольку $\epsilon_{\text{Al}} < \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

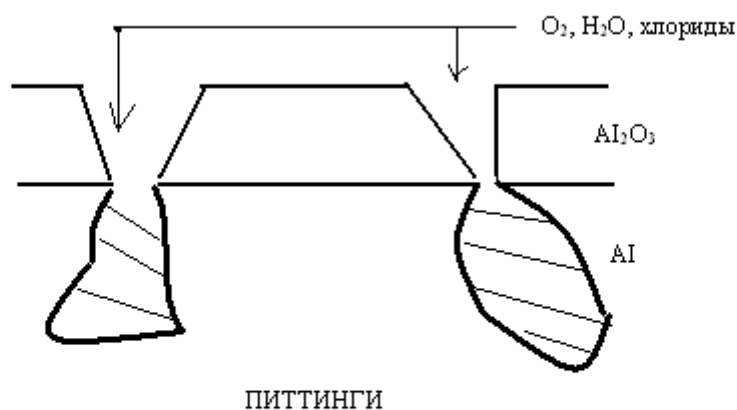


Рис.9.2 Разрушение защитного слоя оксида

Поверхность алюминия покрыта точками коррозии. Точечная коррозия называется чаще по английски - **питтинг-коррозия**.

4. Неоднородная обработка поверхности.

Невозможно идеально равномерно обработать всю поверхность металла, например, механически. Образуется небольшой градиент потенциалов и, соответственно, анодные и катодные зоны. Их можно легко увидеть визуально, если прижать к обработанной поверхности металла фильтровальную бумагу, пропитанную ферроксииндикатором. Индикатор содержит водный раствор красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, хлорида натрия и фенолфталеина. На анодных участках в результате окисления железа ионы двухвалентного железа с красной кровяной солью образуют комплексное соединение темно синего цвета. Хлорид натрия добавлен для ускорения коррозии, а на катодных участках стали гидроксильные ионы – продукты катодной реакции окрашены в розовый цвет в присутствии фенолфталеина.

5. Различные внутренние напряжения.

Подземные водопроводы чаще корродируют на местах погиба. Прямой участок трубы менее напряжен, а место погиба испытывает более сильные внутренние механические напряжения. Потенциалы различны и в месте их контакта, то есть перехода напряженного в ненапряженный участок, происходит разрушение (см. рис.9.3).

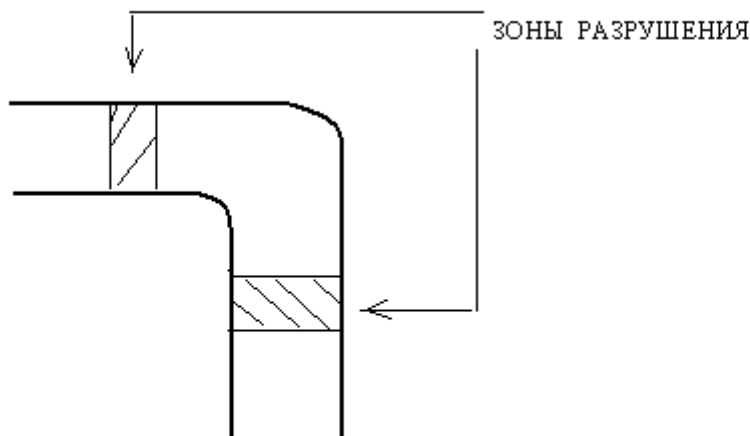


Рис.9.3 Погиб трубы

5. Неравномерная (дифференциальная) аэрация воды.

Допустим, металлическая конструкция омывается водой с различной концентрацией растворенного в ней кислорода на разных участках. На одном участке кислорода больше, на другом – меньше. Например, речь идет о подводной части корпуса судна. В поверхностном слое воды содержится много растворенного кислорода, поступающего в нее из атмосферы. По мере погружения концентрация кислорода снижается. Электродный потенциал металла симбатно зависит от концентрации, чем она меньше, тем потенциал ниже. Участки поверхности металла с меньшей концентрацией растворенного кислорода в воде получают анодами, а значит, подвергаются разрушению (корродирует участок подводного борта на глубине).

6. Неравномерная соленость воды.

Аналогично предыдущему случаю. В одном месте соленость воды C_1 , а на другом участке – C_2 . Если $C_1 < C_2$, то и $E_1 < E_2$. Анодом будет участок конструкции, омываемый менее соленой водой, он и будет корродировать. Случай реализуется, когда сооружение находится в устье реки, впадающей в море. С одной стороны вода морская, с другой – пресная.

Таким образом, приведено семь причин электрохимической гетерогенности поверхности металла. Очевидно, что на практике один всегда найдется, а как правило эти причины накладываются одна на другую, то есть коррозия становится неизбежной по целому ряду причин.

Лекция 10. Классификация коррозии

Коррозионные процессы классифицируют по механизму, особенностям протекания и характеру коррозионных разрушений.

1. По механизму:

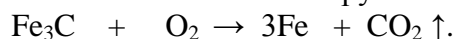
- **электрохимическая**, о которой шла речь в предыдущей лекции. Коррозия – результат работы микро- или макрогальванических элементов. Окружающая металл коррозионная среда должна быть электропроводной, то есть электролитом.

- **химическая.** Такая коррозия развивается в неэлектролитах или в газах при повышенных температурах, когда отсутствует жидкая вода. Коррозия в газах при $T=500-700^{\circ}\text{C}$ называется **газовой**. В этом случае, во-первых, на поверхности металла происходят процессы окисления с образованием оксидов:



Продукты газовой коррозии называют **окалиной**. В отличие от ржавчины речь идет о плотносцепленном с поверхностью металла слое оксидов, образующемся, например, при горячей прокатке стального листа. Этот слой чрезвычайно трудно удаляется и механически и химически, а удалять окалину необходимо перед нанесением всех видов защитных покрытий.

Во-вторых, при температурах выше 450°C , как и при сварке, сталь начинает терять углерод в результате реакции **обезуглероживания** и становится хрупкой:



Наиболее сильно страдают от такого процесса строители мостов. Используемый ими мостовой крепеж выполнен из особо прочной стали, которая подвергается заводскому отпуску при изготовлении метизов как раз при $T=450^{\circ}\text{C}$. При нарушении температурного режима отпуска, обычно в сторону его завышения болтокомплекты получают бракованными, что выявляется только в процессе закрутки на мосту. Усилие при закрутке составляет около 200т, бракованный болт ломается, доля брака может превышать 25-30% (!).

Образующиеся на поверхности металла оксидные слои играют положительную роль. Основное значение имеет условие сплошности оксидной пленки, которое определяется объемным соотношением оксида и металла. Для металлов типа железа $V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} < 1$, оксидный слой «дырявый», а для алюминия, хрома, никеля наоборот: $V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} > 1$, слой оксида сплошной, металл защищен от воздействия коррозионной среды (см. рис. 10.1). Такой естественной защиты может быть вполне достаточно, эти металлы сами себя защищают в атмосферных условиях. Сталь легируют добавлением в нее именно хрома и никеля, получается так называемая нержавеющая сталь.



Fe: $V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} < 1$



Cr, Ni, Al: $V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} > 1$

Рис. 10.1 Условие сплошности оксидной пленки

- **биохимическая.** Биокоррозия имеет специфический механизм и ряд особенностей проявления.

Во-первых, следует отметить очевидное усиление коррозии металлов (сталь, бронза) под действием продуктов жизнедеятельности птиц. Эти продукты, к сожалению имеют кислый характер, $\text{pH} < 7$, а в кислых средах резко возрастает скорость коррозии всех конструкционных

металлов.

Во-вторых, к необычным проявлениям относятся так называемые виды **грибной коррозии**. Это коррозия металлов под действием аэробных и анаэробных плесневых грибов – аспергиллов, пенницилов, муцоров и др. Они приживаются на металлической поверхности, активно размножаются и продукты их жизнедеятельности опять же имеют кислый характер, коррозия усиливается.

В-третьих, самым специфическим явлением на морских судах является **обрастание** подводной части корпуса. Микорофлора и микрофауна из морской воды при стоянке судна (водоросли, ракушки) оседают на металле и очень быстро масса обрастателей достигает сотен килограмм на квадратный метр поверхности (!). Достаточно 2-3 недель, чтобы судно не смогло сдвинуть себя с места. Вся история эксплуатации морских судов связана с решением этой проблемы. Еще в древности малые суда периодически вытаскивали на берег и избавлялись от биомассы обстукиванием корпуса. Деревянные суда обшивали медью в том числе и для защиты от обрастания. Современный флот защищен специальными противообрастающими красками, которые содержат добавки биоцидов, препятствующих оседанию обрастателей, как правило, это пигменты на основе оксида одновалентной меди Cu_2O . В случае использования катодной электрохимической защиты, на корпусе происходит выделение газообразного хлора – это технология электролизного хлорирования также для защиты от обрастания корпуса

II. По особенностям протекания:

- **газовая коррозия**. Рассмотрена выше;
- **атмосферная коррозия**. Большинство металлических сооружений, конструкций, оборудования эксплуатируются в атмосферных условиях, это главный вид коррозии. Механизм протекания во всех случаях электрохимический, на поверхности металла всегда есть пленка влаги;
- **коррозия при полном погружении**. Конструкция эксплуатируется в состоянии постоянного погружения в морскую или пресную воду;
- **коррозия при неполном погружении**. Сооружение попеременно находится в воде или в атмосфере, например район переменной ватерлинии на корпусе судна, стенка причала в приливе и отливе и т.п. Условия эксплуатации в сравнении с предыдущим случаем гораздо более жесткие;
- **подземная коррозия**. Скорость коррозии определяется доступом атмосферного кислорода и количеством воды в почве. В песчаных почвах коррозия минимальна, по мере увеличения влажности коррозия растет, но в тяжелых переувлажненных глинистых почвах перекрыт доступ кислорода и коррозия опять падает;
- **структурная коррозия**. Примеры рассмотрены выше;
- **биокоррозия**. Рассмотрена выше;
- **контактная коррозия**. Незащищенный контакт двух металлов в электролите недопустим. При проектировании используют справочные данные о недопустимых соединениях. Особенно развита в морской воде из-за ее высокой электропроводности;
- **щелевая коррозия**. Это коррозия в щелях, зазорах, неплотностях соединений, застойных зонах. Например, во фланцевом соединении трубопровода имеется неплотность. В этом месте застоя вода не пополняется свежей, количество растворенного в ней кислорода снижается в сравнении с потоком свежей воды, текущей по трубе. Образуется гальваническая пара неравномерной аэрации, в которой щель является анодом. Сила тока на аноде и катоде одинакова, но анодный ток сконцентрирован на малой площади щели в сравнении со всей поверхностью трубы – катода. В результате плотность анодного тока (A/cm^2) в щели достаточно велика и коррозия развивается с невероятной скоростью. В месте неплотности образуется полость, каверна, сквозной свищ и т.п. Такая коррозия развита на главных палубах под фундаментами палубного оборудования, палубными настилами. На подводной части обросшего корпуса в объеме обрастателей число таких застойных зон может составлять тысячи(!). Коррозию невозможно контролировать, ее последствия обнаруживаются уже после развала конструкции;
- **электрокоррозия** (под воздействием блуждающих токов). Источники постоянного тока (трамваи, береговые или судовые электроустановки) могут представлять серьезную опасность, когда стекающий с них ток попадает электропроводящую среду, например, влажную почву, морскую воду. Стекающий (блуждающий) ток с контактного провода трамвая через металлический корпус трамвая и рельс попадает в почву, а там «находит» подземный

трубопровод, кабель и т.п. Место стекания тока – анод (+) в процессе электролиза с растворимым анодом. Коррозия металлического трубопровода, оплетки кабеля протекает вынужденно, по закону Фарадея, то есть с высокой скоростью. На судне блуждающие токи за несколько месяцев могут образовать сквозные свищи в латунном теплообменнике (!). Нахождение пути стекания токов не так просто из-за сложной компоновки судового оборудования;

- **коррозия под механическим напряжением.** Здесь (и далее) речь идет о дополнительных факторах другой природы, которые оказывают негативное влияние на коррозионную стойкость металла;

- **коррозия при трении.** Трущиеся части оборудования подвергаются усиленному износу из-за непрерывного механического удаления защитных покрытий и пленок;

- **кавитация** (ударное воздействие). Такому дополнительному воздействию подвергается на судне винтовой комплекс, прежде всего перо руля. Удары следуют непрерывно;

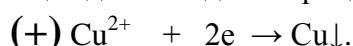
- **фреттинг-коррозия.** Коррозия двух поверхностей, находящихся в поступательно-возвратном движении друг относительно друга.

III. По характеру разрушений металла.

В том случае, когда разрушается вся поверхность металла примерно с одинаковой скоростью, говорят о **равномерном** коррозионном износе. Скоростью коррозии (V_k) при этом считается масса потерянного металла с единицы поверхности за единицу времени: $г/см^2 \cdot час$ или $кг/м^2 \cdot год$. Часто коррозии подвергаются лишь отдельные участки поверхности, разрушения проявляются в виде отдельных **пятен**, либо многочисленных точек (**питтинг-коррозия**). Точек или пятен может быть и немного, но они сильно поражают металл вглубь, это уже **язвенная коррозия**. Скорость таких видов коррозии нельзя считать в виде потерянной массы, оценивают глубину поражения за единицу времени (скорость проникновения коррозии) в **мм/год**. Один из самых опасных видов разрушения – **растрескивание**, когда от поверхности металла вглубь образуются трещины. Оборудование разваливается на части как бы без видимых на то причин.

Влияние состава и pH электролита на скорость коррозии

Кроме природы металла необходимо особо выделить степень агрессивности окружающей коррозионной среды. Она зависит от ионного состава и уровня кислотности. Большинство катионов металлов типа Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} не оказывают какого то специфического влияния. Чем их больше, тем выше электропроводность среды и скорость коррозии металла. Катионы металлов конца ряда напряжений (Cu^{2+} , Ag^+) обладают сильными окислительными свойствами и за этот счет ускоряют коррозию, добавляют еще один катодный процесс восстановления:

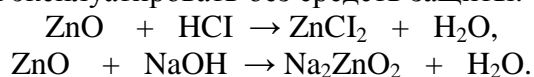


Эти катионы – **стимуляторы коррозии**.

Из анионов также можно выделить группу, не обладающую специфическим влиянием, это анионы типа SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} . Они при увеличении концентрации только повышают электропроводность. Ускорителями коррозии являются ионы галогенов Cl^- , Br^- . Выше приводилась реакция разрушения защитного оксидного слоя на алюминии под воздействие анионов хлора. **Ион хлора – главный стимулятор коррозии.**

Противоположным действием обладают анионы нитритный, гидроксильный, хроматный и фосфатный: NO_2^- , OH^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Эти анионы – **пассиваторы коррозии**, они входят в состав всех типов ингибиторов коррозии, о которых пойдет речь ниже.

На рисунке 10.2 представлены зависимости скорости коррозии от кислотности среды. Для металлов типа железа коррозия максимальна в кислой среде и минимальна – в щелочной (ион OH^- - пассиватор коррозии). благородные металлы устойчивы во всех средах. Иная картина наблюдается в случае амфотерных металлов Al , Zn , Sn , Pb . Их оксиды растворяются как в кислотах, так и в щелочах, поэтому такие металлы устойчивы только в нейтральной среде. В кислотах и щелочах их нельзя эксплуатировать без средств защиты:



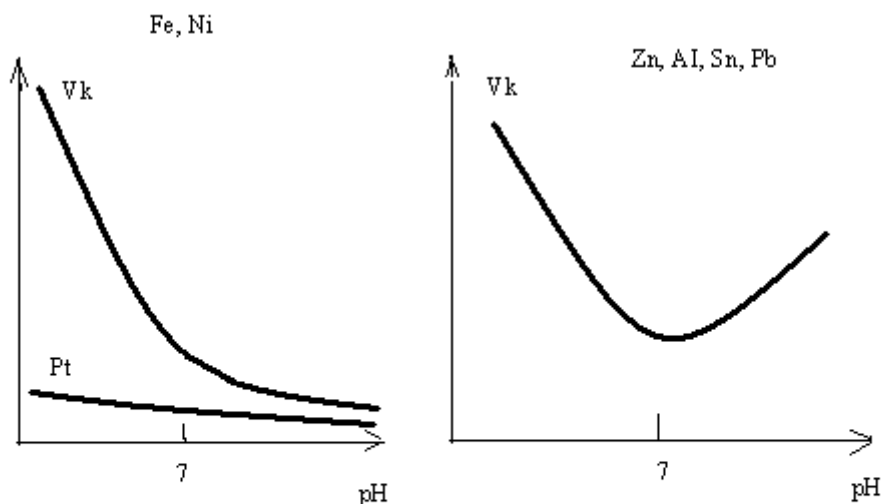
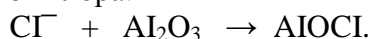


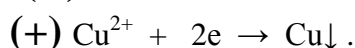
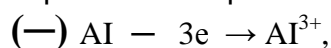
Рис. 10.2 Влияние pH на скорость коррозии

Рассмотрим один пример коррозии алюминия в растворе хлорной меди CuCl_2 .

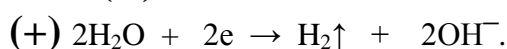
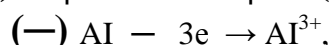
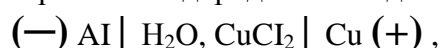
Коррозия начинается с процесса разрушения защитного оксидного слоя на алюминии под действие активатора коррозии – ионов хлора:



На поверхности алюминия образуются гальванические элементы металл – оксид (ион меди - еще один активатор коррозии):



На металлический алюминий оседает слой металлической меди, образуется макрогальванический элемент алюминий – медь с большой разностью потенциалов. Этот элемент начинает бурную работу с выделением тепла и газообразного водорода вплоть до полного разрушения алюминия:



Контактная пара алюминий – медь недопустима в растворах электролитов.

Лекция 11. Особенности коррозии в морской воде

Морская вода является исключительно агрессивной коррозионной средой по целому ряду причин.

1. Высокая общая соленость от 5 до 39‰, $\text{pH} \approx 7$. С высокой электропроводностью морской воды связано развитие в ней контактной и щелевой видов коррозии.
2. Высокая концентрация ионов хлора, до 80% всех солей - хлориды, являющиеся главным активатором процессов коррозии. На речных судах, эксплуатирующихся в пресной воде ситуация гораздо проще.
3. Одновременное присутствие окислителя – кислорода до 10 мг/л и иона хлора.
4. Интенсивное перемешивание с одновременной аэрацией. При движении судна снижается концентрационная поляризация и тем самым создаются условия для улучшения работы коррозионных гальванических элементов.
5. Биологический фактор.

В табл.11.1 приведены значения стационарных потенциалов некоторых металлов в морской воде в сравнении с их стандартными значениями.

Таблица 11.1

Стационарные потенциалы металлов в морской воде

	Cu	Fe	Zn	Al	Ti	Mg
ϵ^0	+ 0,34	- 0,44	- 0,76	- 1,66	- 1,63	- 2,37
ϵ^c	- 0,08	- 0,5	- 0,8	- 0,53	+ 0,1	- 1,45

Медь имеет практически нулевой потенциал и не подвергается коррозии, но на практике используются медные сплавы – латуни, бронзы, которые подвергаются разрушению за счет избирательной коррозии более активных компонентов сплавов. Без средств защиты можно эксплуатировать в морской воде только изделия из титана, его стационарный потенциал сильно смещен в положительную сторону от стандартного значения до нуля, то есть он сильно анодно поляризован. Такой металл называют **пассивным**. Явление пассивации связано с формированием на поверхности защитных слоев. Анодно поляризованы также и алюминий и магний, но не в такой степени как титан.

Атмосферная коррозия

Самый распространенный вид коррозии, всегда электрохимической. Окислитель – атмосферный кислород. Скорость проникновения такой коррозии колеблется в очень широких пределах $V_k = 0,02 - 2,0$ мм/год. Большое значение имеет степень агрессивности атмосферы, то есть климатический фактор (см. табл.11.2).

Таблица 11.2

Влияние климата

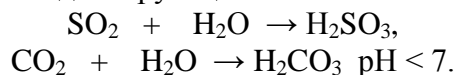
Климат	Коррозия, г/м ² •год
Заполярный (Швеция)	15
Тропический сухой:	
Судан	3
Ирак	50
Тропический морской, Сингапур	90
Сельский, Бразилия	180
Промышленный, Англия	400
Сильно промышленный, морской, Англия (Шеффилд)	840

В Арктике при отсутствии жидкой воды коррозии не может быть, при повышении температуры коррозия растет, но имеет значение влажность воздуха. Самые жесткие условия соответствуют сильно загрязненной промышленной атмосфере, да в сочетании с морем, когда на берег имеет место постоянный вынос солей.

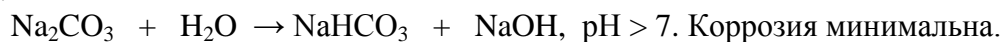
Можно выделить основные факторы, определяющие скорость атмосферной коррозии:

1. *Относительная влажность воздуха.* При влажности менее 50% коррозия отсутствует $V_k = 0$. Металл может только немного изменить внешний вид, он потускнеет за счет оксидного слоя. Это условия отапливаемого помещения. Коррозия растет при увеличении влажности воздуха более 50%, на металле образуется адсорбционный слой влаги (невидимый, состоящий из нескольких молекулярных слоев) и возникают коррозионные гальванические элементы. Наиболее жесткие условия создаются при 100%-ной влажности, металл «купается» в воде, пленка влаги видимая, до 1мм толщиной. Это иногда называют «мокрой» коррозией.
2. *Суточные перепады температуры.* Например, в воздушном судовом отсеке (двойной борт) днем воздух нагревается, часто очень сильно при разогреве наружного борта на солнце. Вода в виде пара. Ночью при охлаждении пар конденсируется, образуется большое количество жидкой воды. Ситуация повторяется каждые сутки. Условия при этом, естественно, ужесточаются.
3. *Характер загрязнений атмосферы.* В чистом воздухе осадки в виде дождя представляют собой чистую воду, обладающую плохой электропроводностью с высоким омическим

сопротивлением. Коррозия минимальна. При загрязнении атмосферы промышленными газами, такими как сернистый, сероводород, углекислый SO_2 , H_2S , CO_2 , происходит снижение pH пленки влаги, конденсирующейся на металле:



Продукты реакций – кислоты, а в кислых средах скорость коррозии резко возрастает. Можно представить и противоположный случай, когда атмосфера загрязнена, например, кальцинированной содой, создающей при гидролизе щелочную среду, в которой железо пассивно:



К сожалению, так бывает гораздо реже, промышленные предприятия, прежде всего металлургические, имеют кислые выбросы.

Принципы защиты металлов от коррозии

Приведенные в предыдущих лекциях закономерности процессов коррозии говорят об их разнообразной природе и особенностях протекания. В связи с этим очевидно, что не может быть единого метода борьбы с коррозией, задачи чрезвычайно сложны и не поддаются простому решению. Методов защиты металлов от коррозии известно и применяется на практике достаточно много, но все они основаны на нескольких принципах. Попытаемся их сформулировать.

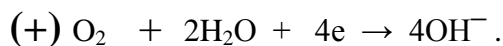
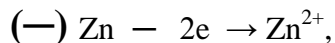
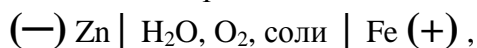
1. *Принцип изоляции поверхности металла.* Коррозия развивается на границе раздела фаз металл – окружающая среда. Если на этой границе поставить экран, отделяющий поверхность металла от воздействия агрессивной коррозионной среды, то и коррозии не может быть. Защита, основанная на принципе изоляции, называется **пассивной**, поскольку малейшее нарушение целостности этого экрана немедленно приведет к развитию коррозионных процессов.
2. *Принцип пассивации поверхности металла.* На этом принципе основан ряд методов **активной** защиты. Повышается коррозионная стойкость за счет облагораживания электродного потенциала.
3. *Принцип катодной электрохимической защиты*, реализуемый путем катодной поляризации защищаемой конструкции соединением с более активным металлом – протектором (**протекторная защита**), или от внешнего источника тока (**катодная защита**). Защищаемая поверхность делается катодом, на ней только процесс восстановления, то есть коррозия тем самым исключается.
4. *Принцип ингибирования среды.* Агрессивность коррозионной среды снижается введением в нее присадок – ингибиторов коррозии.
5. *Принцип легирования сталей.* На стадии металлургического получения варят сталь с добавлением металлов типа хрома и никеля. Сталь получается нержавеющей, легированной. К сожалению, степень легирования, чтобы сталь перестала подвергаться коррозии в морской воде, должна быть не менее 30% (!). Ни одна страна в мире не может себе позволить такую роскошь, использовать высоколегированные стали в качестве судовых корпусных или в других металлоемких отраслях. Речь может идти о небольших деталях или узлах.
6. *Принцип комбинированной защиты.* Совместное использование нескольких методов, при этом повышается надежность системы защиты в целом, она имеет несколько степеней.

Металлические покрытия

На защищаемый металл (сталь) наносят другой металл с целью защиты от коррозии (защитные покрытия) и /или для улучшения внешнего вида (декоративные покрытия). Возможно два варианта соотношения электродных потенциалов защищаемого железа и металла покрытия.

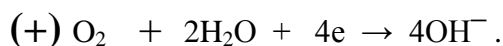
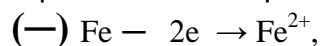
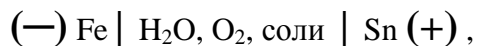
1. **Анодные покрытия.** $\epsilon_{\text{покрытия}} < \epsilon_{\text{Fe}}$. Такому условию удовлетворяют цинк и кадмий. Кадмий в большинстве стран запрещен из-за его высокой токсичности, так что фактически речь идет о цинковом покрытии. Пока это покрытие цело, защита железа основана на принципе изоляции. Допустим, произошло нарушение целостности цинкового покрытия. На место его дефекта попадает влага, кислород.

Образуется гальваническая пара железо – цинк:



При работе элемента анодом является цинк, то есть коррозии подвергается металл покрытия. Продолжается активная защита железа даже при возникновении дефектов на цинковом покрытии.

2. **Катодные покрытия.** $\epsilon_{\text{покрытия}} > \epsilon_{\text{Fe}}$. Покрытие из менее активного металла типа никеля, олова, хрома, меди, серебра, золота и т.п. В этом случае работает только принцип изоляции, активная защита в случае нарушения целостности покрытия невозможна. Противоположная ситуация, например для оловянного покрытия (белая жечь):



При нарушении катодного покрытия скорость основного металла (железа) в месте повреждения будет во много раз больше, чем если бы такого покрытия не было вовсе. Коррозия носит вынужденный характер и развивается вплоть до сквозного разрушения стали.

Несмотря на такой серьезный недостаток катодные металлические покрытия применяются гораздо чаще, поскольку покрытия из инертных металлов более долговечны, чем цинк. Решающее значение имеют условия эксплуатации, например, трубопровод забортной воды на судне подвергается воздействию механических загрязнений воды. Ил, песок играют роль абразива, сдирающего материал покрытия трубы. В этом случае необходимо применять только анодное цинковое покрытие.

Для нанесения металлов на железо используются различные технологии. Выше был рассмотрен вариант **гальванического нанесения** методом электролиза. Из солевых растворов наносят цинк, хром, никель, медь и т.д. К сожалению, такие покрытия имеют небольшую толщину, высокую пористость, их необходимо дополнять обработкой лаками для герметизации пор, производство вредное для окружающей среды и для человека.

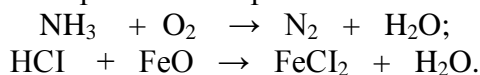
На металлургических предприятиях оцинкованный прокат получают методом **«горячего» цинкования**, когда подлежащий обработке стальной лист или профиль погружают в ванну с расплавленным цинком. Это возможно, так как цинка имеет относительно невысокую температуру плавления всего 420°C. В таком горячем варианте цинк образует с железом совместные фазы с прочным сцеплением и возможно получение толстых покрытий более 30мкм, имеющих красивый внешний вид.

В последние годы нашли применение **газотермические** технологии нанесения. Например, металл напыляют из пламени горелки (плазменное нанесение) или в электрическом поле (электродуговое нанесение).

Самая чистая в экологическом отношении технология, главным образом для цинкования – **термодиффузия**. Во вращающуюся трубчатую печь помещают детали, подлежащие цинкованию. Шихта состоит из цинкового порошка. Печь нагревают до температуры плавления цинка – 420°C и вращают определенное время. Детали перемешиваются с порошком цинка, происходит взаимная диффузия цинка в железо и железа в цинк как при «горячем» цинковании. За один час вращения печи образуется покрытие толщиной 30мкм, за два часа – 60мкм и т.д. Для защиты резьбовых деталей толщину выбирают минимальную. Производительность метода определяется объемом печи, обычно он составляет от 100кг до 1000кг загружаемых деталей. Недостаток – некрасивый внешний вид, цинковое покрытие матовое, не имеющее декоративной функции. Вариантом этой технологии является так называемая **термохимическая диффузия**. В шихту добавляют нашатырь – хлорид аммония NH₄Cl. В печи происходит диссоциация соли на газообразные аммиак и хлористый водород:

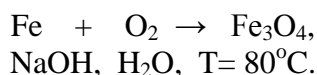


Аммиак обескислороживает атмосферу в печи, а хлористый водород реагирует со ржавчиной. Процесс цинкования можно вести по ржавой поверхности:



Лекция 12. Конверсионные покрытия

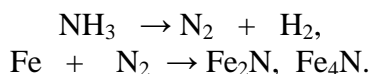
Конверсия – преобразование поверхности металла, создание пассивирующего слоя с повышением электродного потенциала. Если такой слой состоит из оксидов, операция по его формированию называется **оксидированием**. Стальное изделие погружают в горячий щелочной раствор, через который продувают кислород или воздух, в таких условиях преимущественно получается магнетит Fe_3O_4 :



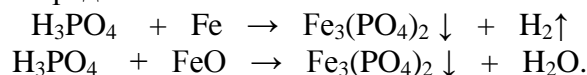
Изделию придается красивый защищенный вид. Этого достаточно для эксплуатации в мягких атмосферных условиях. Такую сталь еще называют **вороненой**.

Оксидный слой на алюминии получают электрохимически, для чего алюминиевое изделие погружается в электролизер и делается анодом. В результате анодного окисления на поверхности металла формируется защитный оксидный слой Al_2O_3 – такой алюминий называют **анодированным**.

В поверхностный слой стали можно внедрить атомы других химических элементов, повышающих электродный потенциал, например, бор, кремний, азот. При высокотемпературной обработке (600°C) стали в атмосфере аммиака образуются нитридные фазы железа. Метод называется **азотированием стали**:



Наибольшее применение на практике нашло **фосфатирование** стали. Различают процессы горячего и холодного фосфатирования. Первый вариант осуществляется погружением стального изделия в ванну с водным горячим (90°C) фосфатирующим составом. Обязательный компонент – фосфорная кислота. В судостроении используется состав «МАЖЕФ», представляющий собой смесь кислых фосфорнокислых солей марганца и железа, а также свободную фосфорную кислоту: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При реакциях фосфорной кислоты с железом и его оксидами образуются средние нерастворимые в воде фосфаты железа, кислые фосфаты марганца и железа также превращаются в средние соли:

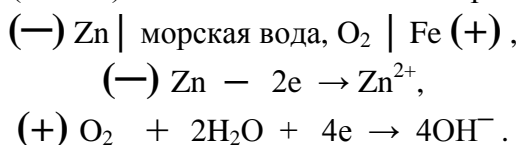


Слой фосфатов прочно сцеплен с металлом и защищает от коррозии. Чаще всего метод используют в качестве подготовки изделия для последующей покраски.

Без применения ванн и высоких температур работает состав холодного фосфатирования «НОТЕХ», который представляет собой раствор кислых фосфатов цинка, свободную фосфорную кислоту и ингибитор коррозии. Иначе его еще называют химическим преобразователем ржавчины. «НОТЕХ» образует мелкокристаллический слой фосфатов цинка и железа, на который идеально наносится лакокрасочное покрытие. Речь идет об окраске по ржавой поверхности металла без риска отслаивания краски.

Протекторная защита

Protector – защитник, металл более активный, чем защищаемый. Если защите подлежит железо, то $\varepsilon_{\text{протектора}} < \varepsilon_{\text{Fe}}$. Этому условию удовлетворяют алюминий, магний и цинк, точнее сплавы на их основе. Речь не идет о нанесении защитного металлического покрытия на всю поверхность. На подводную часть корпуса судна приваривают протекторы на некотором расстоянии друг от друга, то есть создают гальванопары, анодом в которых является протектор, а на защищаемом корпусе судна (катоде) восстанавливается кислород:



Формы протекторов могут быть самые разные – полусферы, овалы, кольца и др. Важен надежный электрический контакт с корпусом судна, поэтому используется сварка. По мере эксплуатации протекторы постепенно срабатываются, растворяются и периодически их нужно заменять на новые. Протекторная защита применима только в морской воде с ее высокой электропроводностью, в пресной речной воде радиус защитного действия протектора практически равен нулю, он работает только в месте контакта с корпусом судна, поэтому такой вариант катодной поляризации исключен на речных судах.

Например, протекторный сплав АП-3 содержит: Al – 92,88%, Zn – 7% и Sn – 0,12%. Протекторы должны иметь:

- стабильный низкий потенциал в течение всего срока эксплуатации. В сплаве жестко ограничено содержание железа не более 0,003%, а такие металлы как медь, свинец исключаются вовсе, иначе потенциал протектора будет повышаться;
- высокий выход по току, то есть к.п.д. = $(I_{\text{защ}}/I_{\text{общ}}) \cdot 100\%$. Должны быть минимизированы потери на саморастворение протектора, его коррозию, не связанную с защитной функцией работы гальванического элемента протектор- защищаемый металл ($I_{\text{защ}}$ – сила защитного тока, $I_{\text{общ}}$ – общий ток);
- высокую токоотдачу. Это параметр, характеризующий количество электричества, образующееся при растворении 1кг протектора. Чем больше токоотдача, тем меньше требуется протектора по массе для достижения определенного срока службы или этот срок выше в сравнении с другими, одинаковыми по массе протекторами. Например, количество электричества по закону Фарадея связано с количеством эквивалентов металла. В табл.12.1 приведены значения химических эквивалентов и их число в единице массы для цинка, алюминия и магния.

Таблица 12.1

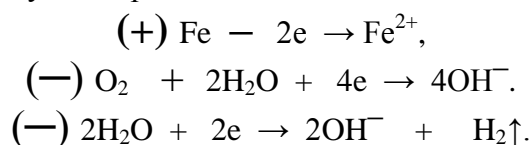
Оценка токоотдачи протекторных материалов

	Mg	Al	Zn
Э, г/моль	12	9	32,5
Число эквивалентов в 1г	1/12	1/9	1/32,5

Число эквивалентов больше у алюминия, это самый экономный протектор, например тонна цинка соответствует 300кг алюминия.

Катодная защита

Рассмотрим другой способ катодной поляризации защищаемого металла от внешнего источника тока, это уже процесс электролиза. Возможны его варианты реализации с растворимым и инертным анодом. Допустим, защите подлежит нефтехранилище на берегу водоема (нефтеналивной порт Высоцк). Отрицательный полюс источника постоянного тока подается на защищаемый корпус нефтехранилища (катод), а положительный – на растворимый стальной анод. Это «жертва», обязанная разрушаться, растворяться в воде под действием электрического тока. Обычно используют отслужившие свой век стальные изделия, металлолом (см. рис.12.1). При работе защиты происходят следующие реакции:



Растворившийся жертвенный подвесной анод заменяют на новый, как протектор.

Такой вариант непригоден для использования как на неподвижных объектах в открытом море (буровая платформа), так и на судах в движении. Подвесные аноды будут оборваны при первом шторме. В этом случае применяют нерастворимые (инертные) аноды, изготовленные в виде стационарно установленных на корпусе судна или платформы анодных узлов. В отличие от протектора, не должно быть прямого электрического контакта такого узла с корпусом, поэтому конструкция получается достаточно сложной: на корпус крепят изолирующий экран, затем собственно анод из инертных металлов, обычно платины, титановых и ниобиевых сплавов. Вся конструкция располагается в нише, она немного «утоплена» в корпусе для снижения вероятности

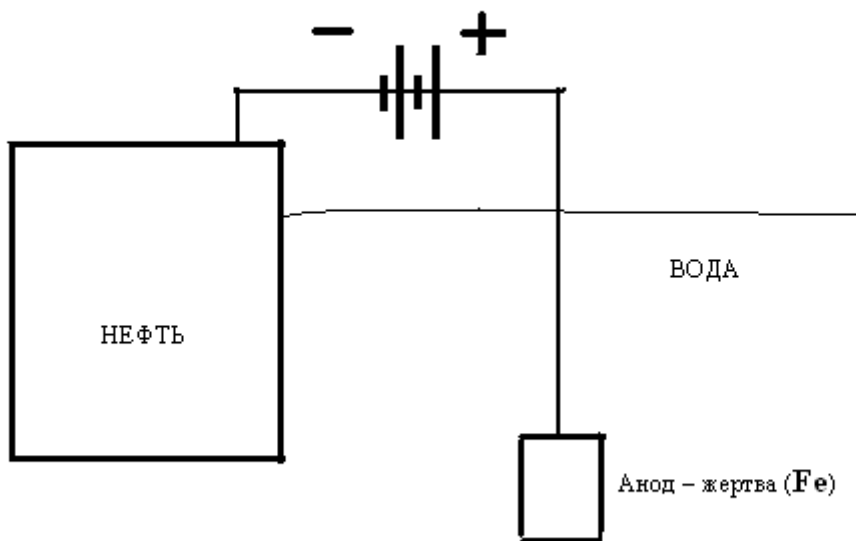


Рис.12.1 Катодная защита с растворимым анодом обрыва узла в сложной ледовой обстановке (см.рис.12.2). При работе катодной защиты на аноде происходят реакции окисления воды и ионов хлора, а на катоде – восстановление кислорода и воды:

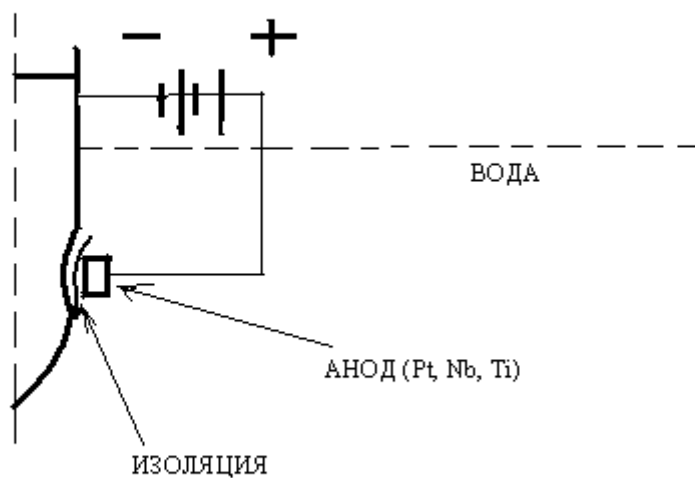
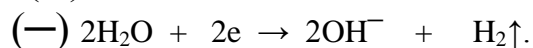
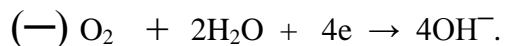
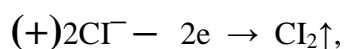
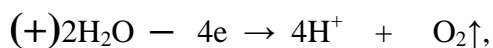


Рис.12.2 Катодная защита корпуса судна с инертным анодом Выделяющийся газообразный хлор выполняет дополнительную полезную функцию по

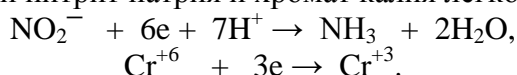
снижению степени обрастания корпуса. Защита уникальна, рассчитана на весь срок эксплуатации морского объекта. Буровую платформу невозможно отремонтировать, перекрасить, то есть возобновить защиту. Это самая дорогая технология защиты от коррозии, оправданная экономически только на уникальных судах, например на атомных ледоколах или на крупногабаритных стационарных морских объектах. Система управления полностью автоматизирована.

Ингибиторы коррозии

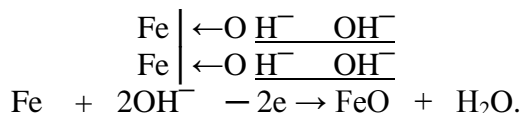
Ингибиторы – это присадки к коррозионной среде для снижения ее агрессивности. Среда может быть нейтральной (**ингибиторы для нейтральных сред**), кислой (**ингибиторы кислотной коррозии**) или атмосферой (**ингибиторы атмосферной коррозии**). Можно отметить следующие пути снижения скорости коррозии:

- за счет торможения анодной реакции коррозии (анодные ингибиторы);
- за счет торможения катодной реакции коррозии (катодные ингибиторы);
- за счет торможения обеих реакций коррозии (смешанные ингибиторы, самые эффективные).

Анодные ингибиторы, обычно окислители пассивируют поверхность металла образованием защитного оксидного слоя и тем самым затрудняют процесс анодного окисления металла. Например, сильные окислители нитрит натрия и хромат калия легко восстанавливаются:



Щелочи и соли, гидролизующиеся с образованием щелочной реакции среды пассивируют сталь с образованием оксида FeO:



Снижение скорости *катодной реакции* коррозии осуществимо разными путями:

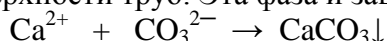
1. Использование продуктов самой реакции.



Образующийся гидроксид-ион связывают в нерастворимое соединение, например, добавлением в воду соли цинка ZnSO_4 : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$. Осадок гидроксида на поверхности металла препятствует доступу кислорода и коррозия замедляется.

2. Деаэрация воды. Удаление из воды растворенного в ней кислорода, то есть окислителя, снижает скорость коррозии. Аналогично, если из окружающего металл воздуха убирать воду введением поглотителей влаги (силикагелей), результат тот же.

3. Образование на поверхности металла фазовых или адсорбционных слоев. Центральным звеном теории ингибирования коррозии являются процессы физической и химической адсорбции ингибитора на защищаемой поверхности металла с образованием адсорбционных молекулярных слоев с прочными химическими связями металл-ингибитор. Эти защитные слои могут быть сформированы и в виде обычных видимых фаз. Например, для защиты водопроводов холодной воды в воду дозированно добавляют углекислый газ. Обычно в виде солей жесткости в воде имеются катионы кальция. При взаимодействии образуется нерастворимый карбонат кальция, осаждающийся на внутренней поверхности труб. Эта фаза и защищает сталь от коррозии:



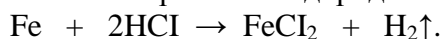
Необходим, правда, строгий контроль за количеством добавляемого в воду CO_2 , так как при его избытке получается растворимый кислый гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и защита исчезает. Ингибиторы для нейтральных сред применяются в замкнутых системах водяного охлаждения (K_2CrO_4 , NaNO_2), на гидростендах, где производят испытания емкостного оборудования на герметичность и прочность заполнением водой и т.д.

Ингибиторы кислотной коррозии необходимы в процессах травления и полирования стали, то есть ее очистки от продуктов коррозии химическим путем погружением в раствор кислоты. Если это сильная неорганическая кислота типа соляной:



но после растворения всех продуктов коррозии соляная кислота «добирается» до чистого металла

и начинает реагировать с выделением газообразного водорода:



Выделяющийся водород растворяется в стали, металлы очень активно его поглощают, например металлический палладий растворяет в неограниченных количествах. Сталь резко теряет свои механические свойства, становится хрупкой – это одно из самых опасных явлений, называемое **наводороживанием** стали. Процесс взаимодействия железа с кислотой должен быть исключен, для этого в соляную кислоту для травления добавляют 1-3% уротропина (гексаметиленetetрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). В растворе такой ингибированной соляной кислоты происходит только процесс растворения продуктов коррозии без выделения водорода по второй реакции. Ингибиторы кислотной коррозии еще называют ингибиторами наводороживания. Во всех случаях в кислых средах в качестве ингибиторов работают только органические вещества. При травлении алюминия можно использовать никотиновую кислоту (витамин РР) в качестве ингибитора.

Лекция 13. Временная защита

Защита на период хранения или транспортировки изделия называется временной (**консервацией**). Имеется ввиду тот период времени, когда изделие, оборудование еще не работает. Перед введением в эксплуатацию временная защита подлежит удалению, расконсервации. В этом состоит отличие от системы постоянной защиты – лакокрасочных, металлических или полимерных покрытий. Применяются разнообразные средства консервации, основные из них следующие:

1. *Консервационные масла и смазки.* В обычное минеральное масло (индустриальное, турбинное, трансформаторное) добавляется растворимый в нем ингибитор коррозии (АКОР, НМ-1, ФМТ и др.). Эта добавка необходима, потому что в процессе хранения масло (углеводороды) окисляется с образованием спиртов, альдегидов, и, в конечном счете - органических кислот. Кислоты ускоряют процессы разрушения металла, консервант из защитника превращается в стимулятор коррозии. Ингибированные (консервационные) служат значительно дольше до 5 лет и более. Масло отличается от смазки только вязкостью, слой смазочного материала толще, это более вязкая композиция с добавлением к маслу загустителей (твердых углеводородов). Законсервированное изделие хранят на складе, транспортируют, то есть доставляют до места потребления, а перед вводом в эксплуатацию консервант смывают.
2. *Статическое и динамическое осушение воздуха.* Внутри упаковочного пространства, где находится металлическое изделие, вкладывают прокаленный силикагель – водопоглотитель. Влажность воздуха внутри упаковки снижается меньше 50% и коррозия исчезает. При хранении силикагель «набирает» в себя воду, периодически его необходимо извлекать и заменять на свежий. Другой технологический вариант связан с заменой воздуха в защищаемом объеме продуванием системы, контура сухим воздухом, очищенным от влаги. Давление внутри должно быть немного больше наружного, атмосферного, требуется также очень высокая степень герметизации системы.
3. *Инертные атмосферы.* Воздух внутри контура заменяют на инертный газ без кислорода и влаги. Чаще всего это азот, реже – аргон. Недостатки те же, что и в предыдущем варианте, технология получается сложная, капризная, требующая к себе постоянного внимания и контроля.
4. *Ингибиторы атмосферной коррозии.* Они не требуют предварительного осушения, тщательной подготовки защищаемой поверхности, могут работать как на чистом металле, так и содержащем продукты коррозии, при этом останавливают развившийся ранее процесс коррозии, то есть лишены недостатков предыдущих методов консервации. Эти ингибиторы могут быть **контактного типа** действия, когда защита осуществляется только при непосредственном контакте ингибитора с защищаемой поверхностью (ФМТ, НМ-1, NaNO_2), или **летучие**. Летучий ингибитор коррозии (ЛИК) типа НДА, ВХ-Л-20 обладает заметной летучестью, способен переходить в газовую фазу и оттуда адсорбироваться на металле, включая все труднодоступные зоны, щели, зазоры. Необходимое условие – наличие изолирующего экрана, упаковки. Внутри этого пространства создается давление пара ингибитора, близкое к насыщенному. При

высоком давлении пара (1мм Hg) ЛИК быстро насыщает большой объем и обеспечивает надежную защиту от коррозии, но при этом сравнительно быстро улетает в окружающую среду через неплотности экрана, срок защиты невелик – до 1 года. Оптимально давление пара порядка 10^{-4} мм Hg (НДА). Срок защиты может составлять 10 лет и более без переконсервации, даже краски не служат так долго. Временная защита – не значит кратковременная. ЛИК или вкладывается внутрь упаковки как силикагель в виде порошка, гранул, таблеток, или вводится в сам экранирующий материал, речь идет о специальных ингибированных бумагах, картонах, полиэтиленовых пленках.

Рассмотрим несколько примеров технологий с участием ингибиторов атмосферной коррозии. Самый известный летучий ингибитор – **НДА** – нитрит дициклогексиламина: $(C_6H_{11})_2NH \cdot HNO_2$. Под разными торговыми марками используется всеми развитыми странами, прежде всего для защиты вооружения и военной техники. Эффективен для защиты труднодоступных конструкций сухих воздушных отсеков судов изнутри, где качественная окраска практически невозможна. Это двойной борт, сухие фор- и ахтерпики, междудонные пространства – для непотопляемости судна. Технология заключается в развешивании внутри отсека мешочков с порошком или таблетками НДА в шахматном порядке из расчета 60-100 г/м³ объема отсека. В недоступные отсеки порошок НДА просто вдувается сжатым воздухом через горловину.

ЛИК **ВНХ-Л-20** представляет собой продукт конденсации морфолина и бензальдегида. С этим ингибитором изготавливаются не только пленочные упаковочные материалы, но и полиэтиленовые изделия произвольной формы с повышенным на порядок содержанием ЛИК. Эти изделия вкладывают внутрь защищаемого объема, а расконсервация состоит в извлечении этого изделия. При хранении на открытом воздухе оно не теряет защитных свойств, то есть обладает свойством многоразового применения. ЛИК постепенно диффундирует из объема изделия наружу, работают отдельные молекулы ВНХ-Л-20, это защита на принципе нанотехнологий.

Контактный ингибитор **ФМТ** разработан в СПбГМТУ и представляет собой жирные кислоты таллового масла, обработанные медными производными хлорофилла из натурального хвойного комплекса. При растворении в масле в концентрации 1-3% образует консервационное масло, которым защищают теплоэнергетическое оборудование, турбины, изделия машиностроения и т.п. В виде 1%-ного раствора в дизельном топливе используется для заливки линз двойного дна нефтехранилищ, двойное дно надежно защищено от коррозии, в том числе от анаэробной грибной, а окружающая среда - от проливов нефти. Тот же ФМТ в виде водной щелочной эмульсии (0,2-5%) с успехом используется для «мягкой» консервации до 1 месяца изделий машиностроения, на гидростендах, при сварке под слоем флюса – для межоперационной защиты от коррозии. Такой вариант самый «чистый» в экологическом отношении, потому что сам ингибитор безопасен, он изготовлен из производных растительного сырья, вода как основа консерванта, система не требует расконсервации.

Контактный ингибитор **НМ-1** есть соль циклогексиламина и синтетических жирных кислот фракции $C_{10} - C_{16}$. Он растворим и в масле, и в воде, защищает черные и цветные металлы. Водные 1-3% растворы НМ-1 используются на ТЭЦ для внутренней консервации котлов, а также на предприятиях, выпускающих емкостное оборудование. Водным раствором НМ-1 заполняют емкости при гидроиспытаниях, которые совмещаются с последующей консервацией - после слива воды с НМ-1 остатки ингибитора внутри обеспечивают надежную длительную защиту на 1-2,5 года. Этот ингибитор постепенно вытесняет чрезвычайно токсичный нитрит натрия. Все технологии с применением ингибиторов чрезвычайно просты, но требуют определенной культуры производителя, умения работать с химическими веществами.

Лакокрасочные покрытия (ЛКП)

Это основное средство защиты от коррозии, самое универсальное, распространенное. Краски специального назначения используются во всех современных отраслях промышленности, в этих материалах заложены все принципы защиты металлов от коррозии. Проведение окрасочных работ связано с большими финансовыми затратами, так стоимость качественной окраски с дробеструйной очисткой составляет 30 – 50 \$/м², а при этом стоимость хорошей краски - 4\$/м². На

краске экономить невыгодно, можно выиграть не более 10%, но потерять практически все, если покрасить некачественным материалом. Основные затраты приходятся на стадию подготовки поверхности, так стоимость дробеструйной очистки может составлять до 60-70% всех затрат. Без подготовки поверхности через месяц отвалится и самая дорогая, фирменная краска. В судостроении и судоремонте этой начальной стадии уделяется самое серьезное внимание. Рассмотрим все стадии окрасочных работ, которые на практике находятся под строгим контролем инспектора работ – супервайзера.

1. Подготовка поверхности.

- тщательная **абразивоструйная** в соответствии с требованиями Международного стандарта ISO 85-1 – до степени Sa2,5. На очищаемую поверхность потоком воздуха высокого давления направляется струя металлической дроби (дробеструй), песка (пескоструй) или другого абразива (металлургический шлак). Этот абразив механически сдирает грязь, старые покрытия, продукты коррозии. Поверхность становится немного шероховатой, идеально подготовленной для нанесения первого слоя краски. Пескоструй бывает сухим и мокрым, с добавлением воды. В закрытых помещениях сухой песок применять нельзя, потому что его частицы вызывают тяжелое профессиональное заболевание силикоз. Добавление воды исключает песчаную пыль, но может вызвать **вторичную коррозию** после очистки;

- **гидроструйная**. Роль абразива выполняет поток воды высокого давления (более 100атм). К сожалению, возможна вторичная коррозия;

- **механическая** до степени St2 ручная или механизированная. Качество подготовки ниже, остаются продукты коррозии в язвах, прочно сцепленные с металлом остатки старых покрытий;

- **химическая**, с помощью преобразователя ржавчины «НОТЕХ». Метод применяют или как самостоятельный, или в **комбинации** с механической и абразивоструйной очисткой. Сложные, труднодоступные поверхности при ремонте, с пластовой ржавчиной. Предварительно поверхность обрабатывают «НОТЕХ», затем проводят пескоструйную или механическую очистку, а перед покраской поверхность окончательно доводят с помощью «НОТЕХ», локализуя коррозию в язвах и недоступных местах;

- **μ-jet**. Немецкая технология, заключающаяся в сочетании абразива и гидроструйной очистки сверхвысокого давления (около 1000 атм). Сначала поток абразива, а затем вода обеспыливает поверхность, давление ее настолько велико, что жидкой влаги на поверхности не остается, вторичная коррозия исключена. Идеальная, но самая дорогая очистка.

2. Грунтование.

Ответственная стадия нанесения первого слоя лакокрасочного материала на металл. В качестве грунтовочного материала применяют специально предназначенные **грунты**, или имеется ввиду первый слой той же краски, используемой далее. Кроме обычного типа изолирующего грунта (МС-067) могут быть пассивирующие (ФЛ-03К), протекторные (ЭП-057), фосфатирующие с добавлением фосфорной кислоты (ВЛ-02), ингибированные с добавлением ингибиторов ФМТ, НМ-1. Используются все принципы активной противокоррозионной защиты.

3. **Окраска противокоррозионными эмалями**. Последовательно наносят 3-5 слоев эмали. Строго контролируется толщина каждого слоя, время промежуточной сушки и т.п. Окраску производят или вручную (кисть, валик) или с помощью аппаратов воздушного и безвоздушного распыления в том числе в условиях конвейерной линии. Краски с пониженным содержанием растворителя (порошковые) наносят в специальных высокотемпературных окрасочных камерах.

4. **Окраска противобрастающими эмалями**. Для подводного борта судна требуется еще нанесение специально эмали для защиты от обрастания. Такие краски по своим свойствам противоположны эмалям противокоррозионным. Они должны быть или рыхлыми, способными к проникновению внутрь воды, чтобы работал весь объем краски с биоцидом, или водорастворимыми, непрерывно обнажающими свежие слои с Cu_2O . Такие краски еще называют самополирующимися.

Все современные лакокрасочные материалы содержат несколько обязательных компонентов. Главный компонент – **пленкообразователь**, вещество, содержащее ненасыщенные структуры, за счет полимеризации которого образуется твердый слой краски. В качестве пленкообразователей используются **алкидные** смолы, например эмали типа ПФ. В названии краски зашифрован тип пленкообразователя: ПФ – эмаль пентафталевая. Более совершенные пленкообразователи изготовлены на основе **фенолоальдегидных** смол, **полиуретанов**, **эпоксидов**, **кремнийорганических** смол (ОС), **эфиров целлюлозы** (НЦ), **битумов**. Для внутренних помещений применяют самые безопасные **водные дисперсии и эмульсии** полимеров.

Процесс высыхания краски может иметь самые различные механизмы. Или простое испарение растворителя (водные краски), или имеет место процесс окисления ненасыщенных органических соединений в тонком слое под действием атмосферного кислорода (масляные краски на олифе). В двухупаковочных красках есть основа (смола) и отвердитель (катализатор). После смешения этих компонентов начинается химическая реакция полимеризации (эпоксидные смолы). Краска имеет определенное время жизни, в течение которого ее нужно успеть нанести на металл.

Пленкообразователь растворяется в соответствующем **растворителе** (уайт-спирит, ацетон). Такая бесцветная двухкомпонентная композиция называется **лаком**. Для придания лаку цвета, для повышения защитных и чисто технологических свойств вводят **пигменты**. В этом качестве выступают неорганические вещества. Можно выделить следующие основные типы красочных пигментов: хроматные (CaCrO_4 , $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$), фосфатные ($\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), свинцовый сурик $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, цинковые белила ZnO , различные железоксидные различных цветов - красного (Fe_2O_3), черного (Fe_3O_4), желтого ($\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$), зеленый оксид хрома (Cr_2O_3), сажа, металлические пудры алюминия, цинка, бронзы.

Получившаяся композиция слишком дорогая, необходимо ее удешевить, придать еще дополнительно некоторые полезные эксплуатационные свойства типа светостойкости, износостойкости. В краску еще вводят наполнители – недорогие неорганические вещества типа барита (BaSO_4), талька ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), кальцита (CaCO_3). Все это тщательно перемешивается. Таким образом, краска представляет собой сложную гетерогенную смесь органических и неорганических веществ. Качество краски в значительной степени зависит от степени помола твердых веществ и их перемешивания. Перед использованием краски обязательно необходимо тщательно перемешать с основой отстоявшиеся на дне пигменты и наполнители.