

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 22.12.2021 15:30:11
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра автомобилей, транспортных систем и процессов



КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ для студентов направлений подготовки 23.03.01 Технология транспортных процессов и 23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов очной и заочной форм обучения

Курск 2017

УДК 620. 193

Составители: Л. П. Кузнецова

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Автомобили, транспортные системы и процессы» Б.А. Семенихин

Коррозия металлов: методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ для студентов направлений подготовки 23.03.01 Технология транспортных процессов и 23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов очной и заочной форм обучения/ Юго-Зап. Гос. ун-т; сост.: Л.П. Кузнецова Курск, 2017. 35 с.: ил. 4, табл. 13, прилож. 1. Библиогр.: 10.: с. 35.

Представлены сведения о методах коррозионного испытания, способах электрохимической защиты металлов и сплавов. Каждая глава содержит перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями и многовариантные задачи. Решение подобных задач помогает усвоить и глубже понять теоретические положения курса.

Приведенные в каждой главе теоретические вопросы и примеры решения типичных задач оказывают большую помощь студентам при выполнении самостоятельной работы.

Предназначены для студентов направлений подготовки 23.03.01 Технология транспортных процессов, 23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов очной и заочной форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л . Уч.-изд.л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

	стр
ВВЕДЕНИЕ	4
Практическая работа №1. Определение скорости газовой коррозии металлов и сплавов по изменению массы образца	5
Самостоятельная работа 1	8
Практическая работа №2. Определение скорости коррозии сплавов в кислой среде по объему выделившегося водорода.	10
Самостоятельная работа 2	13
Самостоятельная работа 3	16
Практическая работа №3. Определение коррозионной стойкости металлов и сплавов по изменению содержания окислителя в системе	17
Самостоятельная работа 4	20
Практическая работа №4. Химические источники электрической энергии. Электродные потенциалы	22
Самостоятельная работа 5	26
Практическая работа №5. Электролитическое покрытие стали, как метод антикоррозионной защиты стали	28
Самостоятельная работа 6	30
ПРИЛОЖЕНИЕ	32
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	35

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемые методические указания составлены в соответствии с рабочими программами по направлениям подготовки 23.03.01 Технология транспортных процессов и 23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов по курсу «Коррозия металлов». Отражены разделы программы теоретической части дисциплины: методы коррозионных испытаний, методы защиты металлов от коррозии. В каждом разделе приведены примеры с подробным объяснением хода решения типовой задачи. Приведены таблицы с физико-химическими константами веществ, необходимые для решения задач.

При изучении курса в высших учебных заведениях большое значение имеет приобретение навыков в решении задач, что является одним из критериев прочного усвоения курса.

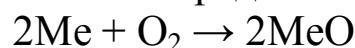
Практическая работа №1

Определение скорости газовой коррозии металлов и сплавов по изменению массы образца

Газовая коррозия наиболее распространенный вид химической коррозии. Это процесс разрушения металлов и сплавов в результате химического взаимодействия с газами при высоких температурах, когда невозможна конденсация влаги на поверхности металла. Газовая коррозия наблюдается при работе металлических конструкций, контактных и других аппаратов, арматуры обжигов и нагревательных печей, деталей двигателей внутреннего сгорания, при термической обработке, горячем прокате, ковке и др.

Определение коррозионной стойкости материалов по изменению массы образца является простым и наиболее надежным способом, т. к. позволяет непосредственно определить количество металла, разрушающегося под действием коррозии. В зависимости от характера образующихся продуктов коррозии масса образца может уменьшаться и увеличиваться. При высокой адгезии продуктов коррозии с поверхностью металла наблюдается увеличение массы образца. Потеря массы образца наблюдается в тех случаях, когда продукт коррозии удаляется с поверхности металла.

Исследование проводят при периодическом определении изменения массы образца металла, подвешенного на нихромовой проволоке к чашке аналитических весов и находящегося в атмосфере электрической печи, нагретой до заданной температуры. При этом на поверхности металла образуется оксидная пленка – окалина. В процессе газовой коррозии ее толщина увеличивается или за счет новых образований с внешней стороны пленки или за счет возникновения подслоя на внутренней стороне окалины, т. е. непосредственно на поверхности металла. Взаимодействие металла с кислородом в общем случае можно представить в виде уравнения:



Коррозионный прирост массы образца или удельное увеличение массы образца Δm^+ определяется по формуле (1) в г/м^2

$$\Delta m^+ = \frac{m_1 - m_0}{S}, \quad (1)$$

где m_0 – первоначальная масса образца, г;

m_1 – масса образца с окалиной, г;

S – поверхность образца до испытания, m^2 .

Тогда скорость коррозии или положительный показатель изменения массы можно записать в виде уравнения (2)

$$K_m^+ = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m^+}{\tau} \quad (2)$$

где τ – время, час.

Чтобы оксидная пленка обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой; иметь хорошее сцепление с металлом; иметь коэффициент термического расширения, близкий к величине этой характеристики для металла; быть химически инертной по отношению к данной агрессивной среде; обладать твердостью и износостойкостью.

Необходимым условием защитных свойств окалины является ее сплошность, которая зависит от соотношения молекулярного объема окисла, возникающего на поверхности металла, и объема металла, израсходованного на образование этого окисла. Пленка может быть сплошной только в том случае, если это отношение (3) больше единицы

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{M \cdot \rho_{Me}}{m \cdot \rho_{ок} \cdot A}, \quad (3)$$

где $V_{ок}$ – объем 1 моля оксида, $см^3$;

V_{Me} – объем металла, израсходованного на образование 1 моля оксида, $см^3$;

M – молекулярная масса оксида, г;

A – атомная масса металла, г;

$\rho_{ок}$ – плотность оксида, $г/см^3$;

ρ_{Me} – плотность металла, $г/см^3$;

m – число атомов металла в молекуле оксида.

Пример 1. Определить скорость газовой коррозии свинцовой пластинки с геометрическими размерами $a = 3$ см, $b = 2$ см, $v = 0,5$ см по изменению ее массы, если известно, что металл находился в атмосфере электрической печи при температуре 500^0K 1,5 часа. Начальная масса металла 5,5073 г, а после эксперимента стала 5,5684 г. Написать уравнение реакции и сделать вывод о том, является ли оксидная пленка защитной.

Решение: Свинцовая пластинка представляет собой параллелепипед с известными длиной, шириной и высотой ($a = 3$ см, $b = 2$ см, $v = 0,5$ см), тогда поверхность пластинки будет равна

$$S = 2 \cdot a \cdot b + 2 \cdot a \cdot v + 2 \cdot b \cdot v = 2 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3 \cdot 0,5 + 2 \cdot 2 \cdot 0,5 = 17 \text{ см}^2 \text{ или } 0,0017 \text{ м}^2.$$

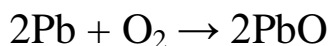
Коррозионный прирост массы образца или удельное увеличение массы образца Δm^+ рассчитываем по формуле (1)

$$\Delta m^+ = \frac{m_1 - m_0}{S} = (5,5684 - 5,5073) / 0,0017 = 35,94 \text{ г/м}^2,$$

Тогда скорость коррозии или положительный показатель изменения массы определяем по формуле (2)

$$K_m^+ = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \tau} = (5,5684 - 5,5073) / (0,0017 \cdot 1,5) = 23,96 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}.$$

Уравнение реакции окисления свинца кислородом воздуха имеет вид:



Пользуясь справочными данными (приложения), рассчитываем объемное отношение для оксида металла по уравнению (3).

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} = \frac{M \cdot \rho_{\text{Ме}}}{m \cdot \rho_{\text{ок}} \cdot A} = \frac{223,20 \cdot 11,34}{1 \cdot 9,53 \cdot 207,20} = 1,28$$

Оксидная пленка может быть сплошной только в том случае, если это отношение больше единицы.

M – молекулярная масса оксида рассчитывается с использованием значений атомных масс (табл. 4) входящих в него компонентов, а именно:

$$M(\text{PbO}) = A(\text{Pb}) + A(\text{O}) = 207,2 + 16 = 223,2 \text{ г}.$$

Значения плотностей оксида $\rho_{\text{ок}}$ и металла $\rho_{\text{Ме}}$ выбираем из приложения табл. 5. Число атомов металла m в молекуле оксида PbO равно единице.

Так как $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} > 1$, оксидная пленка обладает защитными свойствами.

ствами.

Самостоятельная работа 1

Определить скорость газовой коррозии металлической пластинки с известными геометрическими размерами **а**, **б**, **в** по изменению ее массы, если известно, что металл находился в атмосфере электрической печи при температуре 500°K τ часов. Начальная масса металла m_0 , а после эксперимента стала m_1 . Написать уравнение реакции и сделать вывод о том, является ли оксидная пленка защитной.

Таблица 1 - Экспериментальные данные для расчета

№ в/в	Металл	Начальная масса об- разца m_0 , г	Конечная масса об- разца m_1 , г	Время экспери- мента, τ	Линейные раз- меры образца, см		
					а	б	в
1	Fe (III)	188,6400	188,6732	1,7	3,0	5,0	1,6
2	Al (III)	97,8316	97,8902	2,8	6,1	2,2	2,7
3	Cu (I)	122,5910	122,6311	1,9	5,2	3,3	0,8
4	Ti (IV)	121,0228	121,0792	3,6	2,3	6,1	1,9
5	Zr (IV)	227,1360	227,1718	4,5	1,6	8,4	2,6
6	Co (II)	194,0400	194,0915	5,4	4,5	3,5	1,4
7	Mg (II)	27,0605	27,1005	6,7	5,4	3,2	0,9
8	Ni (II)	129,1212	129,1999	2,8	3,1	1,3	3,6
9	Sn (II)	15,7680	15,7903	4,9	1,2	1,2	1,5
10	W (IV)	52,1872	52,2016	1,6	1,3	2,6	0,8
11	Fe (II)	165,0207	165,0607	2,3	1,9	6,5	1,7
12	Cu (II)	144,0182	114,0398	3,2	2,8	1,9	2,4
13	W (VI)	96,4035	96,4503	5,5	3,7	2,7	0,5
14	Mo (VI)	71,9712	71,999	2,6	1,4	1,4	3,6
15	Cd (II)	159,4081	159,4457	1,0	3,0	4,1	1,5
16	Cr (III)	7,9046	7,9333	4,1	2,3	1,2	0,4
17	Mo (IV)	101,6452	101,6904	2,4	1,6	2,3	2,7
18	Zn (II)	129,4839	129,5137	3,5	4,5	3,1	1,3
19	Co (II)	156,6576	156,6723	6,6	8,6	2,3	0,9
20	Mg (II)	15,1589	15,1971	2,9	3,3	1,2	2,2
21	Ni (II)	92,5601	92,5937	1,7	2,5	3,2	1,3
22	Sn (II)	33,4048	33,4538	4,4	3,2	1,3	1,1
23	W (IV)	140,8128	140,8829	5,5	2,4	1,9	1,6
24	Fe (II)	126,7661	126,8522	3,2	1,6	3,6	2,8
25	Cu (I)	67,5108	67,5627	1,8	3,6	3,0	0,7

Продолжение табл. 1

№ в/в	Металл	Начальная масса об- разца m_0 , г	Конечная масса об- разца m_1 , г	Время экспери- мента, τ	Линейные раз- меры образца, см		
					а	б	в
26	Cu (II)	15,1589	15,1971	1,7	4,5	3,5	1,4
27	W (VI)	92,5601	92,5937	2,8	6,1	2,2	2,7
28	Mo (VI)	33,4048	33,4538	4,9	5,2	3,3	0,8
29	Cd (II)	121,0228	121,0792	1,6	2,3	6,1	1,9
30	Cr (III)	227,1360	227,1718	2,3	1,6	8,4	2,6
31	Mo (IV)	194,0400	194,0915	3,2	4,5	3,5	1,4
32	Zn (II)	15,1589	15,1971	5,5	5,4	3,2	0,9
33	Ni (II)	92,5601	92,5937	2,8	3,1	1,3	3,6
34	Sn (II)	15,7680	15,7903	4,9	1,2	1,2	1,5
35	W (IV)	52,1872	52,2016	1,6	1,3	2,6	0,8
36	Fe (II)	165,0207	165,0607	2,3	1,9	6,5	1,7
37	Cu (II)	144,0182	114,0398	3,2	2,8	1,9	2,4
38	W (VI)	188,6400	188,6732	5,5	3,7	2,7	0,5
39	Mo (VI)	97,8316	97,8902	2,6	1,4	1,4	3,6
40	Cd (II)	122,5910	122,6311	1,0	3,0	4,1	1,5
41	Cr (III)	121,0228	121,0792	4,1	2,3	1,2	0,4
42	Mo (IV)	227,1360	227,1718	2,4	4,5	3,5	1,4
43	Zn (II)	188,6400	188,6732	3,5	5,4	3,2	0,9
44	Co (II)	97,8316	97,8902	6,6	3,1	1,3	3,6
45	Mg (II)	15,1589	15,1971	2,9	1,2	1,2	1,5
46	Ni (II)	92,5601	92,5937	1,7	2,5	3,2	1,3
47	Sn (II)	33,4048	33,4538	4,4	3,2	1,3	1,1
48	W (IV)	140,8128	140,8829	5,5	2,4	1,9	1,6
49	Fe (II)	126,7661	126,8522	3,2	1,6	3,6	2,8
50	Cu (I)	67,5108	67,5627	1,8	3,6	3,0	0,7

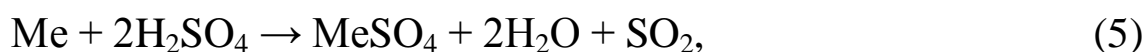
Практическая работа №2

Определение скорости коррозии сплавов в кислой среде по объему выделившегося водорода

В состав технического металла, как правило, входят катодные и анодные примеси, что обуславливает возникновение микропар коррозионного элемента. В неокисляющих кислотах (соляной, уксусной, серной невысокой концентрации) коррозия, например, черных металлов протекает преимущественно при катодном контроле. Чем больше катодных примесей в металле и чем больше разность потенциалов между катодными и анодными составляющими металла, тем выше скорость его коррозии. При этом водородные ионы разбавленной серной кислоты окисляют атомы металла, отдающие электроны. Так, например общее уравнение этой реакции для двухвалентного (8) металла имеет вид:



В окисляющих кислотах (азотной и серной кислотах высокой концентрации) черные металлы корродируют преимущественно при анодном контроле. По этой причине катодные примеси будут увеличивать анодную поляризацию и тем самым облегчать условия пассивации черных металлов. Окисляя металлы, концентрированная серная кислота сама восстанавливается до сернистой кислоты – медленно при комнатной температуре и быстро при сильном нагревании. В случае двухвалентного металла основная реакция может быть представлена схемой (9):



В действительности механизм реакции более сложный, так как одновременно наблюдается образование и сернистого металла.

Реакции в жидкой фазе, протекающие с выделением газообразного продукта, обычно гетерофазные, т. к. процесс идет на поверхности раздела фаз. При изучении закономерностей реакций указанного типа используют так называемые газометрические установки. Принцип действия такой установки состоит в замерах в точно фиксируемые моменты времени изменения газового объема системы, полностью изолированной с точки зрения материального обмена от окружающей среды.

Объемный метод в десятки раз более точен, чем метод определения коррозии по изменению массы и позволяет определить зависимость скорости коррозии от времени, не удаляя продукты реакции и не прерывая испытаний.

При открытии запорного крана в атмосферу (7) выравнивают уровень манометра (5). Химическая реакция с выделением газообразного водорода протекает в реакторе (1). В результате этого в газовом пространстве системы увеличивается давление, которое фиксируется манометром (5). Устранение избыточного давления в системе происходит за счет увеличения газового пространства системы в результате выливания части воды из аспиратора (4) через запорный кран в мерный цилиндр (6). Естественно, изменение газового пространства системы в данный момент времени в точности должно быть равным объему собранной в цилиндре воды. При этом в момент замера уровни воды в коленах дифференциального манометра должны быть одинаковыми.

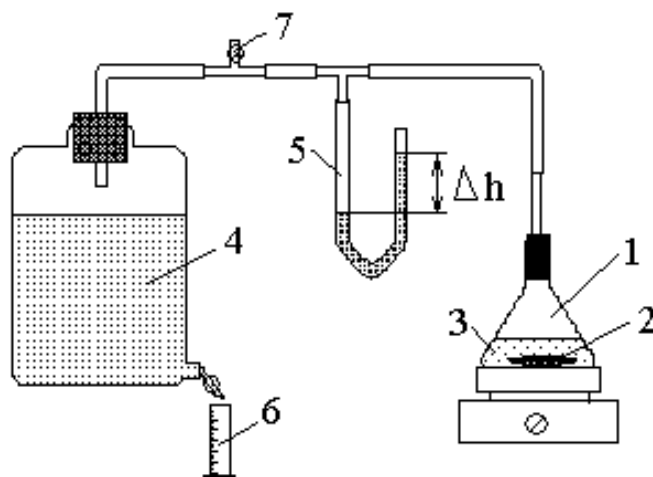


Рисунок 1 - принципиальная схема установки для определения количества выделившегося водорода: 1 – реактор; 2 - исследуемый образец; 3 – раствор серной кислоты; 4 – аспиратор; 5 – дифференциальный манометр со свободным выходом в атмосферу; 6 – мерный цилиндр; 7 – выход в атмосферу

Пример 2. Определить графическим способом дифференциальную скорость коррозии металлической пластинки в кислой среде по объему выделившегося водорода: если известна площадь по-

верхности пластины $S=17 \text{ см}^2$ и количество выделившегося водорода через определенные промежутки времени.

Таблица 2 – данные для расчета

Время эксперимента τ , мин	5	10	15	30	45	60
Количество водорода V , см^3	3	5	9	13	15	19

Решение. Определяем значение V/S

V/S ($\text{см}^3/\text{см}^2$)	0,17	0,29	0,53	0,76	0,88	1,11
-------------------------------------	------	------	------	------	------	------

Для исследованного металла строим график кинетики коррозии (рисунок 1), откладывая по оси ординат количество выделившегося водорода V/S ($\text{см}^3/\text{см}^2$), а по оси абсцисс время от начала эксперимента t . е. $V/S = f(t)$. Графическим дифференцированием определить, для какого - либо значения времени t скорость окисления, т. е. $\frac{d(V/S)}{dt}$.

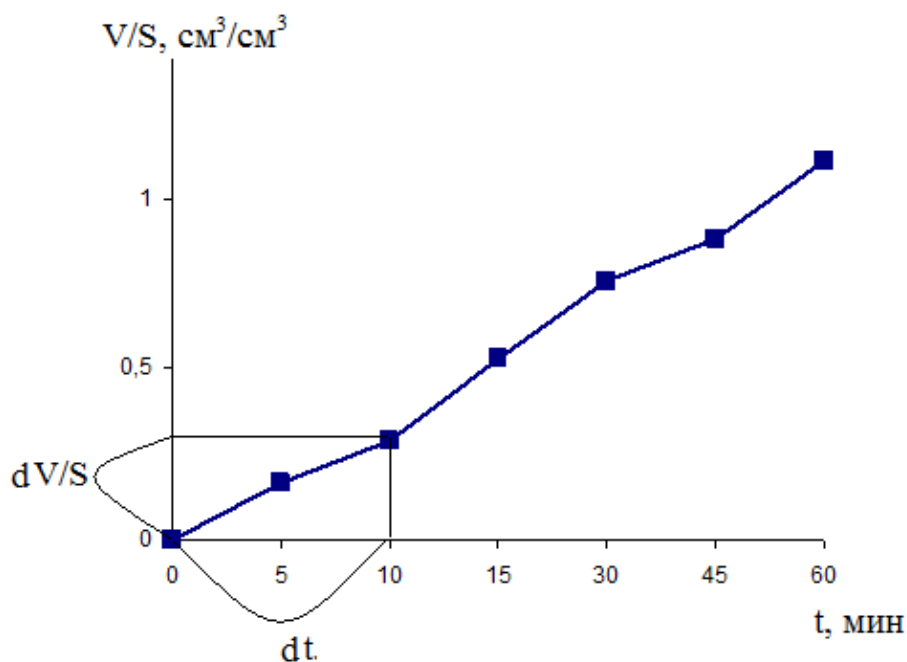


Рисунок 2 – График кинетики коррозии
Исходя из графика находим

$$\frac{d(V/S)}{dt} = \frac{0,25}{10} = 0,025 \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$$

Самостоятельная работа 2

Определить графическим способом дифференциальную скорость коррозии металла с известными геометрическими размерами (многовариантная задача 1) в кислой среде по объему выделившегося водорода: если известно количество выделившегося водорода V , см^3 через определенные промежутки времени, а именно через 5, 10, 15, 30 и 40 минут.

Таблица 3 - Данные для расчета

№ в/в	Количество водорода V , см^3					№ в/в	Количество водорода V , см^3				
	5	10	15	30	40		5	10	15	30	40
1	4	8	14	19	29	26	5	9	15	22	30
2	4	7	13	17	26	27	6	8	16	18	20
3	1	5	7	9	12	28	7	9	19	33	40
4	2	6	8	10	13	29	6	10	17	34	42
5	3	5	9	11	16	30	5	9	14	22	36
6	3	9	14	18	22	31	4	8	10	35	43
7	1	3	5	7	10	32	4	7	11	20	29
8	3	7	12	15	22	33	5	9	18	24	28
9	4	7	9	12	14	34	2	7	17	29	47
10	5	8	12	17	23	35	2	6	10	25	36
11	3	9	15	22	30	36	2	7	12	29	40
12	4	8	12	21	34	37	3	9	15	20	26
13	5	9	17	27	41	38	4	8	16	21	35
14	6	8	18	25	35	39	5	7	18	32	45
15	5	7	12	19	23	40	6	9	14	36	46
16	4	7	18	30	45	41	7	9	18	28	37
17	3	8	17	33	45	42	8	11	19	26	38
18	4	9	16	22	38	43	8	12	19	27	39
19	5	8	15	19	26	44	7	10	17	25	30
20	6	10	17	31	45	45	6	10	18	22	20
21	3	8	13	24	39	46	6	11	19	23	30
22	5	9	15	20	28	47	5	9	14	21	29
23	4	8	18	26	36	48	4	8	14	27	38
24	5	7	11	16	19	49	3	9	16	29	47
25	7	11	16	27	36	50	2	6	17	20	36

Пример 3. Определить скорость коррозии свинца в кислой среде по объему выделившегося водорода, если известны следующие данные: объем выделившегося водорода $V(\text{H}_2) = 50$ мл, температура среды $t = 22^\circ\text{C}$, атмосферное давление $p = 749$ мм.рт.ст., насыщенного водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}} = 19,8$ мм.рт.ст. Рассчитать точность определения K_m^- и сравнить с $(K_m^-)'$. Найти абсолютную и относительную ошибки выполненных измерений.

Решение. Чтобы исключить влияние температуры и давления на среднюю величину скорости коррозии по количеству выделившегося водорода требуется рассчитать объемный показатель коррозии $K_{\text{об}}$ по формуле:

$$K_{\text{об}} = \frac{V \cdot 273(p - p_{\text{H}_2\text{O}})}{ST\tau \cdot 760}, \quad (6)$$

где V – количество водорода (воды), выделившегося за время испытания, см^3 ;

τ – время опыта, ч;

T – абсолютная температура ($273 + t$), $^\circ\text{K}$;

t – температура измерений, $^\circ\text{C}$;

p – давление, мм. рт. ст.;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм. рт. ст. при температуре T , $^\circ\text{K}$ (справочная величина);

S – поверхность образца, см^2 .

$$K_{\text{об}} = \frac{50 \cdot 273(749 - 19,8)}{17 \cdot 295 \cdot 1,5 \cdot 760} = 1,75$$

Показатель изменения массы K_m^- рассчитывают из $K_{\text{об}}$ по уравнению:

$$(K_m^-)' = K_{\text{об}} \frac{2 \cdot A \cdot 10000}{22429n}, \quad (7)$$

где K_m^- – показатель изменения массы, пересчитанный из $K_{\text{об}}$, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

A – атомная масса металла, г;

n – валентность металла;

22429 – объем 1 моля водорода, см^3 .

$$(K_m^-)' = 1,75 \cdot \frac{2 \cdot 207,2 \cdot 10000}{22429 \cdot 2} = 161,65 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

Находим абсолютную и относительную ошибки

Если известен химический состав образующейся соли, то по положительному показателю изменения массы K_m^+ рассчитывают отрицательный показатель изменения массы K_m^- :

$$K_m^- = \frac{K_m^+ \cdot mA}{8n}, \quad (8)$$

где m – число атомов металла в молекуле продукта;

A – атомная масса металла;

n – валентность металла.

$$K_m^- = \frac{23,96 \cdot 1 \cdot 207,2}{8 \cdot 2} = 310,28 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$$

Находим абсолютную и относительную ошибки

$$E_{аб} = |161,65 - 310,28| = 148,63;$$

$$E_{отн} = \frac{|161,65 - 310,28|}{161,65} \cdot 100\% = 0,92\%$$

Самостоятельная работа 3

Определить скорость коррозии металла в кислой среде по объему выделившегося водорода, если известны следующие данные: V , t , p , p_{H_2O} . Рассчитать точность определения K_m^- и сравнить с $(K_m^-)'$, найти абсолютную и относительную ошибки выполненных измерений. (Поверхность металла и время коррозии выбрать из первой многовариантной задачи)

Таблица 4 - Данные для расчета

№ в/в	V	t	p	p_{H_2O}	№ в/в	V	t	p	p_{H_2O}
1	51	19	749	18	26	39	22	747	16
2	43	20	758	17	27	28	23	756	17
3	56	18	747	19	28	37	23	745	18
4	40	25	756	16	29	46	24	755	19
5	55	14	746	17	30	55	14	746	20
6	60	24	755	18	31	45	15	756	21
7	58	25	745	19	32	36	25	745	16
8	47	26	756	20	33	27	15	754	17
9	36	17	747	21	34	38	25	743	18
10	5	18	758	20	35	48	16	753	19
11	44	29	749	19	36	59	26	744	20
12	53	28	758	18	37	49	27	755	21
13	44	17	747	17	38	48	27	746	17
14	35	16	756	20	39	37	24	757	19
15	46	25	745	16	40	36	13	748	16
16	57	24	754	17	41	45	13	758	17
17	68	15	744	18	42	54	22	749	18
18	69	16	755	19	43	44	23	759	19
19	59	27	746	20	44	33	24	740	20
20	48	28	755	21	45	43	20	759	21
21	37	19	744	16	46	43	14	748	20
22	36	18	755	17	47	54	19	757	19
23	45	27	746	18	48	54	18	746	18
24	53	27	757	19	49	55	27	755	17
25	42	25	748	20	50	46	26	745	20

Практическая работа №3

Определение коррозионной стойкости металлов и сплавов по изменению содержания окислителя в системе

Определение скорости химической реакции по некоторому компоненту может быть легко выполнено, если известна зависимость типа

$$C_i = f_i(\tau), \quad (9)$$

где C_i - концентрация компонента (окислителя), моль/кг;

τ – время, мин.

Зависимости получили название уравнений кинетических кривых расходования исходных реагентов или накопления промежуточных и конечных продуктов реакции. Их находят экспериментально, что является одной из основных целей проводимого кинетического эксперимента. Зная кинетическую кривую, изображенную графически, и используя метод графического дифференцирования, можно определить скорость расходования (накопления) компонента в любой момент времени по ходу, протекающего процесса.

Текущую концентрацию окислителя в системе рассчитывают по формуле:

$$[Oк] = \frac{V_B \cdot 0,01}{2m_{пр}}, \quad (10)$$

где $m_{пр}$ - масса пробы, г.

V_B – объем восстановителя, мл.

На основании полученных данных построят график (кинетическую кривую) $[Oк] = f(\tau)$, далее по нему заполняют таблицу 6.

По результатам таблицы 4 строят график зависимости $\ln \frac{[Oк]_0}{[Oк]} = f(\tau)$, это прямая выходящая из начала координат – анаморфоза. По графику найти константу скорости окисления металла $k = \operatorname{tg} \alpha$ (мин⁻¹), α – угол наклона анаморфозы к оси абсцисс.

Пример 4. Определить константу скорости коррозии металла по изменению содержания окислителя в системе, через определенные промежутки времени, если известны следующие данные

$$[Oк]_0 = 0,039 \text{ моль/кг.}$$

Таблица 5 – данные для расчета

Время эксперимента τ , мин	5	10	15	30	45	60
Масса пробы $m_{пр}$, г	0,1736	0,1934	0,1957	0,1944	0,9018	0,1986
V_B , мл	0,6	0,44	0,17	0,10	0,07	0

Решение. Определяем значение $[Oк]$, моль/кг.

$[Oк]$, моль/кг	0,017	0,011	0,004	0,003	0,0003	0
------------------	-------	-------	-------	-------	--------	---

На основании расчетных данных строим кинетическую кривую расходования окислителя во времени (рисунок 3).

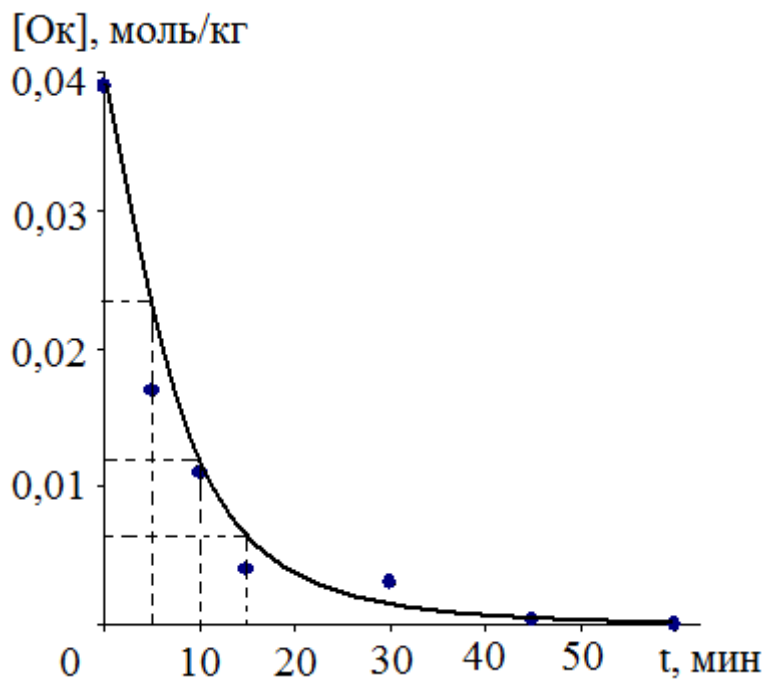


Рисунок 3 – Кинетическая кривая расходования окислителя

Заполняем таблицу 6 по построенному графику рисунка 3

Таблица 6 - Результаты экспериментальных данных

τ , мин	$[Oк]$, моль/кг	$\frac{[Oк]_0}{[Oк]}$	$\ln \frac{[Oк]_0}{[Oк]}$
5	0,024	1,625	0,21
10	0,012	3,250	0,51
15	0,007	5,571	0,75

По результатам таблицы 6 строим график анаморфозу рисунок 4.

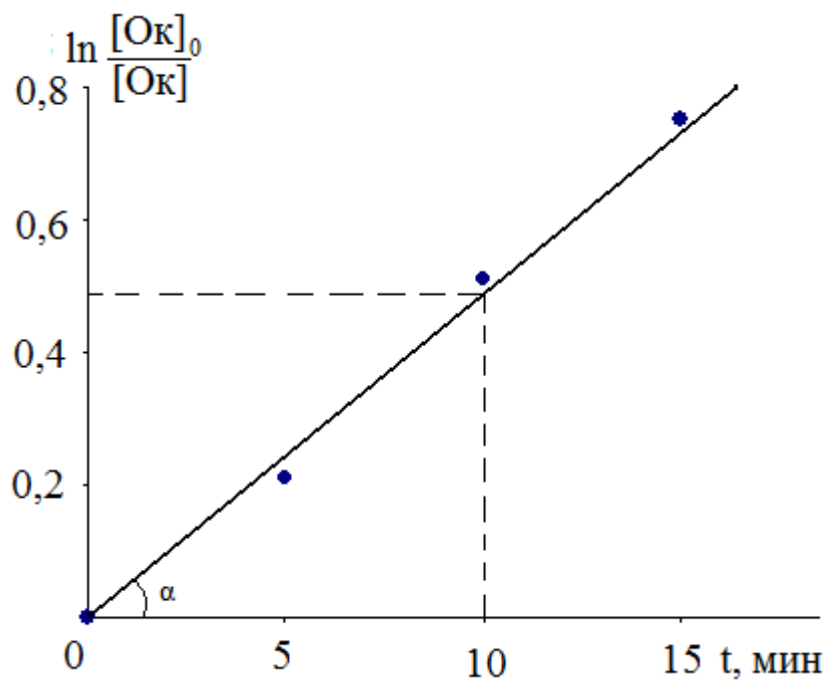


Рисунок 4 - анаморфоза

По графику находим константу скорости окисления металла
 $k = \operatorname{tg} \alpha = 0,5 / 10 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$.

Самостоятельная работа 4

Определить константу скорости коррозии металла по изменению содержания окислителя в системе, через определенные промежутки времени, а именно через 10, 20, 30, 40 и 50 минут, если известны масса проб $m_{пр}$, г и концентрации восстановителя $V(Bc)$, мл. и начальная концентрация окислителя $[Oк]_0$ моль/кг.

Таблица 7 - Данные для расчета

№ в	время						$[Oк]_0$
		10	20	30	40	50	
1	$m_{пр}$	0,202	0,129	0,138	0,129	0,096	0,052
	V_B	1,3	0,5	0,35	0,2	0,07	
2	$m_{пр}$	0,202	0,131	0,138	0,130	0,097	0,060
	V_B	1,41	0,52	0,40	0,23	0,09	
3	$m_{пр}$	0,144	0,166	0,167	0,154	0,158	0,062
	V_B	0,93	0,72	0,51	0,34	0,08	
4	$m_{пр}$	0,102	0,097	0,098	0,112	0,131	0,036
	V_B	0,33	0,20	0,12	0,06	0,05	
5	$m_{пр}$	0,232	0,161	0,168	0,161	0,127	0,057
	V_B	1,5	0,61	0,48	0,31	0,09	
6	$m_{пр}$	0,192	0,187	0,212	0,201	0,197	0,082
	V_B	1,96	0,94	0,51	0,3	0,16	
7	$m_{пр}$	0,189	0,188	0,215	0,205	0,199	0,085
	V_B	1,97	0,94	0,51	0,31	0,16	
8	$m_{пр}$	0,204	0,223	0,227	0,214	0,218	0,048
	V_B	0,91	0,71	0,5	0,34	0,09	
9	$m_{пр}$	0,203	0,223	0,241	0,207	0,205	0,062
	V_B	0,97	0,72	0,35	0,22	0,13	
10	$m_{пр}$	0,201	0,203	0,181	0,207	0,203	0,069
	V_B	2,0	1,1	0,4	0,3	0,2	
11	$m_{пр}$	0,125	0,145	0,147	0,146	0,148	0,058
	V_B	0,7	0,54	0,27	0,20	0,08	
12	$m_{пр}$	0,203	0,132	0,139	0,131	0,098	0,058
	V_B	1,40	0,51	0,40	0,22	0,09	
13	$m_{пр}$	0,232	0,161	0,168	0,161	0,128	0,055
	V_B	1,51	0,62	0,47	0,32	0,08	
14	$m_{пр}$	0,204	0,125	0,135	0,125	0,095	0,053
	V_B	1,3	0,51	0,35	0,20	0,07	
15	$m_{пр}$	0,204	0,203	0,184	0,207	0,203	0,070
	V_B	2,1	1,2	0,45	0,37	0,22	

Продолжение табл. 7

№ в	время						[Ок] ₀
		10	20	30	40	50	
16	m _{np}	0,208	0,128	0,138	0,128	0,098	0,054
	V _B	1,31	0,51	0,36	0,25	0,07	
17	m _{np}	0,204	0,134	0,134	0,134	0,094	0,065
	V _B	1,41	0,53	0,41	0,24	0,09	
18	m _{np}	0,146	0,166	0,166	0,156	0,158	0,067
	V _B	0,94	0,74	0,53	0,35	0,08	
19	m _{np}	0,106	0,096	0,096	0,116	0,136	0,039
	V _B	0,31	0,21	0,13	0,05	0,05	
20	m _{np}	0,233	0,163	0,163	0,163	0,123	0,058
	V _B	1,50	0,62	0,49	0,32	0,09	
21	m _{np}	0,193	0,183	0,213	0,203	0,197	0,085
	V _B	1,96	0,94	0,521	0,31	0,16	
22	m _{np}	0,187	0,187	0,217	0,207	0,199	0,089
	V _B	1,99	0,95	0,52	0,32	0,16	
23	m _{np}	0,205	0,225	0,225	0,215	0,215	0,050
	V _B	0,90	0,70	0,51	0,34	0,09	
24	m _{np}	0,202	0,222	0,242	0,202	0,202	0,068
	V _B	0,96	0,73	0,35	0,22	0,13	
25	m _{np}	0,204	0,202	0,182	0,207	0,203	0,073
	V _B	2,1	1,0	0,5	0,3	0,2	
26	m _{np}	0,125	0,145	0,147	0,146	0,148	0,059
	V _B	0,71	0,53	0,26	0,21	0,08	
27	m _{np}	0,205	0,132	0,135	0,135	0,098	0,064
	V _B	1,41	0,52	0,41	0,22	0,09	
28	m _{np}	0,234	0,164	0,168	0,164	0,128	0,062
	V _B	1,50	0,60	0,49	0,32	0,08	
29	m _{np}	0,205	0,125	0,136	0,126	0,095	0,059
	V _B	1,31	0,52	0,37	0,21	0,07	
30	m _{np}	0,204	0,203	0,184	0,207	0,203	0,076
	V _B	2,15	1,27	0,48	0,39	0,23	

Практическая работа №4

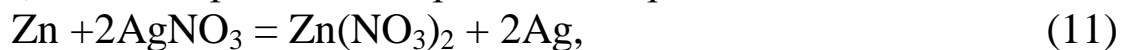
Химические источники электрической энергии. Электродные потенциалы

Окислительно-восстановительными процессами называют процессы, которые сопровождаются смещением электронов от одних свободных или связанных элементов к другим.

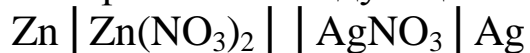
Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное перемещение электронов – электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическими источниками электрической энергии, или гальваническими элементами.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется *анодом*; электрод, на котором осуществляется восстановление, – *катодом*.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция



Изображается следующим образом:



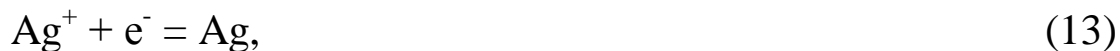
Эта же схема может быть изображена в ионной форме:



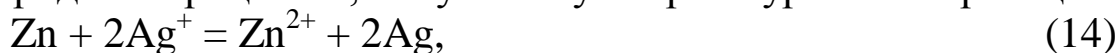
В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. На аноде цинк окисляется



и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается



и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов, получаем суммарное уравнение реакции:



Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой* E (ЭДС) элемента. Если реакция осуществляется в стандартных условиях, т. е. если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом ЭДС называется *стандартной электродвижущей силой* E^0 данного элемента.

ЭДС гальванического элемента может быть представлена как разность двух *электродных потенциалов* φ , каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов. Так, для рассматриваемого выше серебряно-цинкового элемента ЭДС выражается разностью

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}}, \quad (15)$$

где φ_{Ag} и φ_{Zn} – потенциалы, отвечающие электродным процессам.

При вычислении ЭДС меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего. Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах и от температуры выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (16)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал, В;

R – газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, °С;

z – число электронов, участвующих в электродном процессе;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

$[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ – произведение концентраций (активностей) веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции.

При осуществлении процесса в стандартных условиях концентрация (активность) каждого вещества, участвующего в реакции, равна единице, так что логарифмическая часть уравнения Нернста обращается в нуль и, следовательно, $\varphi = \varphi^0$.

Таким образом, стандартным электродным потенциалом

называется потенциал данного электрода при концентрациях (активностях) всех веществ, участвующих в электродном процессе, равных единице.

Применительно к рассмотренным выше примерам электродных процессов уравнение Нернста после подстановки в него значений R, F и T приобретает для 25⁰С (298⁰К) следующий вид:

Электрод Электродный процесс Уравнение Нернста



Когда в электродном процессе участвует вода, электродный потенциал зависит от концентрации ионов Н⁺ (или ОН⁻), т. е. от рН раствора.

В качестве электрода сравнения, стандартный потенциал которого считается равным нулю, принят *стандартный водородный электрод*, на котором осуществляется процесс



при активности (концентрации) ионов водорода, равной единице (рН = 0), и парциальном давлении газообразного водорода, равном нормальному атмосферному давлению, условно принимаемому за единицу.

В справочниках приведены для ряда электрохимических систем значения стандартных электродных потенциалов φ^0 , измеренных по отношению к стандартному электроду (ПРИЛОЖЕНИЕ). Чем меньше (в алгебраическом смысле) значения φ^0 , тем сильнее выражены восстановительные свойства соответствующей электрохимической системы; напротив, чем больше значения φ^0 , тем более сильным окислительными свойствами характеризуется система.

Пусть гальванический элемент состоит из двух электродов (1 и 2), потенциалы которых равны φ_1 и φ_2 , причем $\varphi_1 > \varphi_2$. Это означает, что электрод 1 будет положительным, а электрод 2 – отрицательным полюсом элемента, ЭДС которого равна разности $\varphi_1 - \varphi_2$. На электроде 1 будет протекать полуреакция восстановления (катод), на электроде 2 – полуреакция окисления (анод).

Пример 5. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца.

Вычислить ЭДС элемента, написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента.

Решение. Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы. Для этого в справочной литературе находим стандартные электродные потенциалы систем Zn^{2+}/Zn (- 0,76 В) и Pb^{2+}/Pb (- 0,13 В), а затем рассчитываем значения φ по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 + 0,030(-1) = -0,79 \text{ В},$$

$$\varphi_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,13 + 0,030(-0,17) = -0,18 \text{ В}.$$

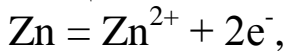
Находим ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т. е. он будет служить катодом:



На цинковом электроде будет протекать окисление

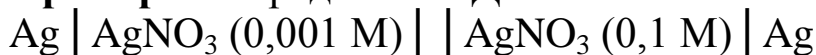


т. е. этот электрод будет анодом.

Схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид:



Пример 6. Определить ЭДС гальванического элемента



В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Решение. Стандартный электродный потенциал системы Ag/Ag^+ равен 0,80 В. Обозначив потенциал левого электрода через φ_1 , а правого - через φ_2 , находим:

$$\varphi_1 = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,62 \text{ В},$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 0,1 = 0,74 \text{ В}.$$

Вычисляют ЭДС элемента:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi_1 < \varphi_2$, то левый электрод будет служить отрицательным полюсом элемента и электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода к правому.

Самостоятельная работа 5

Определить ЭДС гальванического элемента представленного в таблице 8. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при концентрации участвующих в реакции ионов [X] и [Y] (в моль/кг).

Таблица 8 – данные для расчета

№	Реакция	Концентрация ионов [X], моль/л	Концентрация ионов [Y], моль/л
1	2	3	4
1	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0101$	$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1001$
2	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0010$	$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0500$
3	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0200$	$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0601$
4	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$[\text{Ni}^{2+}] = 0,0101$	$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0112$
5	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0001$	$[\text{Ni}^{2+}] = 0,0212$
6	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,0012$	$[\text{Mg}^{2+}] = 0,0001$
7	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+} \text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 0,0001$	$[\text{Cr}^{2+}] = 0,0111$
8	$\text{Cr} \text{Cr}^{3+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$[\text{Cr}^{3+}] = 0,00210$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0222$
9	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$[\text{Ag}^+] = 0,0101$	$[\text{Cu}^{2+}] = 0,0002$
10	$\text{Fe} \text{Fe}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0112$	$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0101$
11	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0105$	$[\text{Cd}^{2+}] = 0,0212$
12	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0001$	$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0553$
13	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0012$	$[\text{Ag}^+] = 0,0023$
14	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0025$	$[\text{Co}^{2+}] = 0,0013$
15	$\text{Cr} \text{Cr}^{3+} \text{Al}^{3+} \text{Al}$	$[\text{Cr}^{3+}] = 0,0002$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,0002$
16	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,0110$	$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0553$
17	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,0120$	$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0512$
18	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	$[\text{Ni}^{2+}] = 0,0001$	$[\text{Co}^{2+}] = 0,0005$
19	$\text{Cd} \text{Cd}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	$[\text{Cd}^{2+}] = 0,0204$	$[\text{Co}^{2+}] = 0,0411$
20	$\text{Fe} \text{Fe}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0210$	$[\text{Co}^{2+}] = 0,1010$
21	$\text{Fe} \text{Fe}^{3+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0003$	$[\text{Co}^{2+}] = 0,0621$
22	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$[\text{Al}^{3+}] = 0,0015$	$[\text{Cr}^{3+}] = 0,0220$
23	$\text{Hg} \text{Hg}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$[\text{Hg}^{2+}] = 0,0011$	$[\text{Cu}^{2+}] = 0,0310$
24	$\text{Sn} \text{Sn}^{4+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$[\text{Sn}^{4+}] = 0,0104$	$[\text{Cu}^{2+}] = 0,0002$

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
25	Sn Sn ²⁺ Ni ²⁺ Ni	[Ni ²⁺] = 0,0100	[Sn ²⁺] = 0,0011
26	Al Al ³⁺ Pb ²⁺ Pb	[Pb ²⁺] = 0,0110	[Al ³⁺] = 0,0120
27	Mg Mg ²⁺ Ag ⁺ Ag	[Ag ⁺] = 0,0121	[Mg ²⁺] = 0,0002
28	Sn Sn ²⁺ Cu ²⁺ Cu	[Sn ²⁺] = 0,0022	[Cu ²⁺] = 0,0210
29	Ag Ag ⁺ Cu ⁺ Cu	[Cu ⁺] = 0,0002	[Ag ⁺] = 0,00014
30	Fe Fe ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Pb ²⁺] = 0,0004	[Fe ³⁺] = 0,0205
31	Sn Sn ²⁺ Cd ²⁺ Cd	[Cd ²⁺] = 0,0001	[Sn ²⁺] = 0,0220
32	Zn Zn ²⁺ Cd ²⁺ Cd	[Cd ²⁺] = 0,0201	[Zn ²⁺] = 0,0004
33	Sn Sn ²⁺ Fe ³⁺ Fe	[Fe ³⁺] = 0,0002	[Sn ²⁺] = 0,0015
34	Sn Sn ²⁺ Co ²⁺ Co	[Co ²⁺] = 0,0230	[Sn ²⁺] = 0,0055
35	Cr Cr ³⁺ Al ³⁺ Al	[Al ³⁺] = 0,0050	[Cr ³⁺] = 0,0054
36	Al Al ³⁺ Zn ²⁺ Zn	[Zn ²⁺] = 0,0150	[Al ³⁺] = 0,0057
37	Al Al ³⁺ Fe ²⁺ Fe	[Fe ²⁺] = 0,0002	[Al ³⁺] = 0,0145
38	Ni Ni ²⁺ Co ²⁺ Co	[Co ²⁺] = 0,0015	[Ni ²⁺] = 0,0114
39	Fe Fe ²⁺ Sn ²⁺ Sn	[Fe ²⁺] = 0,0051	[Sn ²⁺] = 0,0180
40	Ni Ni ²⁺ Sn ²⁺ Sn	[Ni ²⁺] = 0,0001	[Sn ²⁺] = 0,0250
41	Mg Mg ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Pb ²⁺] = 0,0045	[Mg ²⁺] = 0,0280
42	Sn Sn ²⁺ Ag ⁺ Ag	[Sn ²⁺] = 0,0121	[Ag ⁺] = 0,0510
43	Zn Zn ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Pb ²⁺] = 0,0001	[Zn ²⁺] = 0,0420
44	Ni Ni ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Pb ²⁺] = 0,0002	[Ni ²⁺] = 0,0010
45	Sn Sn ²⁺ Ni ²⁺ Ni	[Ni ²⁺] = 0,0013	[Sn ²⁺] = 0,0020
46	Mg Mg ²⁺ Ag ⁺ Ag	[Mg ²⁺] = 0,0250	[Ag ⁺] = 0,0520
47	Sn Sn ⁴⁺ Cu ²⁺ Cu	[Sn ⁴⁺] = 0,0150	[Cu ²⁺] = 0,0250
48	Fe Fe ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Fe ²⁺] = 0,0012	[Pb ²⁺] = 0,0022
49	Sn Sn ²⁺ Cd ²⁺ Cd	[Sn ²⁺] = 0,0025	[Cd ²⁺] = 0,0251
50	Zn Zn ²⁺ Pb ²⁺ Pb	[Zn ²⁺] = 0,0430	[Pb ²⁺] = 0,0032

Практическая работа №5

Электролитическое покрытие стали, как метод антикоррозионной защиты стали

Электролитический метод нанесения металлического покрытия состоит в электролизе растворов, содержащих соль осаждаемого металла. Анодом служит металл покрытия, катодом – образец (изделие). Под действием постоянного электрического тока, получаемого от внешнего источника (аккумулятора, выпрямителя), на катоде, куда притекают из внешней цепи электроны, происходит разряд положительно заряженных ионов металла из раствора и образование металлопокрытия. Растворяющийся при электролизе анод посылает в раствор, положительно заряженные ионы металла, поддерживая тем самым постоянство их концентрации.

Количественно электролиз подчиняется законам **Фарадея**:

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

2. *При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы вещества, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.*

Согласно этим законам:

$$m = K_{\text{Э}}Q \quad \text{или} \quad m = K_{\text{Э}}It, \quad (18) \text{ и } (19)$$

где m – масса выделившегося вещества, г;

Q – количество электричества, Кл;

I – сила тока, А;

t – время, ч;

$K_{\text{Э}}$ – коэффициент пропорциональности, называемый электрохимическим эквивалентом металла, г/А·ч;

По заданному режиму электролиза вычисляют величину тока, которая необходима для покрытия изделия, уравнение (20):

$$I = i_{\text{к}} \cdot S_{\text{к}}, \quad (20)$$

где I – сила тока, А;

$i_{\text{к}}$ – катодная плотность тока, А/см²;

$S_{\text{к}}$ – полная поверхность всех покрываемых образцов, см².

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньшей той,

которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы реально выделившегося вещества к теоретической и умноженное на 100, называют выходом по току V_T , уравнение:

$$V_T = \frac{m_{\text{экспр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad (21)$$

где $m_{\text{эксп}}$ – масса реально выделившегося вещества, г;

$m_{\text{теор}}$ – теоретическая масса вещества, г.

Толщина слоя покрытия вычисляют по формуле

$$h = \frac{i_k \cdot t \cdot K_{\text{Э}} \cdot V_T \cdot 100}{\rho}, \quad (22)$$

где h – толщина покрытия, мкм;

t – время, ч;

ρ – плотность осаждаемого металла, г/см³.

Пример 7: Электролитическим методом было нанесено покрытие из цинка на стальную деталь площадь поверхности, которой равна 130 см². Электролиз вели в следующем режиме: плотность тока 0,02 А/см², продолжительность процесса 0,5 часа. Определить толщину слоя покрытия, а также предполагаемую и фактически полученную массу выделившегося цинка, если выход по току составляет 80%.

Решение:

Предполагаемую или теоретическую массу выделившегося цинка определяем по формуле (8), величину $K_{\text{Э}}$ выбираем из приложения (табл.6)

$$m = K_{\text{Э}} I t = 1,22 \cdot 2,6 \cdot 0,5 = 1,59 \text{ г}$$

Сила тока

$$I = i_k \cdot S_k = 0,02 \cdot 130 = 2,6 \text{ А}$$

Из уравнения (11) выразим практически полученную массу

$$m_{\text{экспр}} = \frac{V_T \cdot m_{\text{теор}}}{100} = \frac{80 \cdot 1,59}{100} = 1,27 \text{ г}$$

Толщина слоя покрытия вычисляют по формуле

$$h = \frac{i_k \cdot t \cdot K_{\text{Э}} \cdot V_T \cdot 100}{\rho} = \frac{0,02 \cdot 0,5 \cdot 1,22 \cdot 80 \cdot 100}{7,14} = 13,67 \text{ мкм}$$

Самостоятельная работа 6

Электролитическим методом было нанесено покрытие из металла на стальную деталь площадь поверхности, которой равна S . Электролиз вели в следующем режиме: плотность тока i_k , продолжительность процесса τ . Определить толщину слоя покрытия, а также предполагаемую и фактически полученную массу выделившегося металла, если выход по току составляет B_T

Таблица 9 - Экспериментальные данные для расчета

№ в/в	Металл покрытия	Поверхность покрываемой детали S , г	Плотность тока i_k , А/см ²	Продолжительность процесса τ , час	Выход по току составляет B_T , %
1	Al	187	0,01	1,7	60
2	Cd	198	0,02	0,8	71
3	Cr	169	0,03	1,9	82
4	Cu	156	0,02	0,5	93
5	Mg	145	0,01	1,5	60
6	Ni	174	0,02	0,4	81
7	Pb	181	0,03	2,1	74
8	Sn	152	0,02	0,2	85
9	Zn	123	0,01	1,3	96
10	Al	116	0,04	2,6	68
11	Cd	135	0,01	1,5	67
12	Cr	164	0,01	1,4	94
13	Cu	157	0,03	1,7	81
14	Mg	148	0,01	0,8	72
15	Ni	179	0,02	1,9	85
16	Pb	186	0,03	0,6	96
17	Sn	195	0,02	0,3	63
18	Zn	164	0,01	0,2	90
19	Al	135	0,04	1,1	91
20	Cd	126	0,01	0,0	84
21	Cr	113	0,02	1,4	78
22	Cu	142	0,03	2,5	89
23	Mg	151	0,02	0,6	66
24	Ni	164	0,01	1,9	93

Продолжение табл.9

№ в/в	Металл покрытия	Поверхность покрываемой детали S, г	Плотность тока i_k , A/cm ²	Продолжительность процесса τ , час	Выход по току составляет V_T , %
25	Pb	135	0,04	0,8	82
26	Al	187	0,01	1,7	60
27	Cd	198	0,02	0,8	71
28	Cr	169	0,03	1,9	82
29	Cu	156	0,02	0,5	93
30	Mg	145	0,01	1,5	60
31	Ni	174	0,02	0,4	81
32	Pb	181	0,03	2,1	74
33	Sn	152	0,02	0,2	85
34	Zn	123	0,01	1,3	96
35	Al	116	0,04	2,6	68
36	Cd	135	0,01	1,5	67
37	Cr	164	0,01	1,4	94
38	Cu	157	0,03	1,7	81
39	Mg	148	0,01	0,8	72
40	Ni	179	0,02	1,9	85
41	Pb	186	0,03	0,6	96
42	Sn	195	0,02	0,3	63
43	Zn	164	0,01	0,2	90
44	Al	135	0,04	1,1	91
45	Cd	126	0,01	0,0	84
46	Cr	113	0,02	1,4	78
47	Cu	142	0,03	2,5	89
48	Mg	151	0,02	0,6	66
49	Ni	164	0,01	1,9	93
50	Pb	135	0,04	0,8	82

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 10 - Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

		Группы элементов											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
П Е Р И О Д Ы	1							1 H 1,0				1	Р Я Д Ы
	2	3 Li 6,9	4 Be 9,0	5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0				2	
	3	11 Na 22,9	12 Mg 24,3	13 Al 26,9	14 Si 28,1	15 P 30,9	16 S 32,1	17 Cl 35,5				3	
	4	19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,1	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,9	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	4	
		29 Cu 63,6	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 78,9	35 Br 79,9				5	
	5	37 Rb 85,4	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 99,0	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7	6	
		47 Ag 107,8	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9				7	
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,4	57 La 138,9	72 Hf 178,6	73 Ta 180,9	74 W 183,9	75 Re 186,3	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	8		
	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 211,0				9		
7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,1	89 Ac 227,0	90 Th 232,1	91 Pa 231,0	92 U 238,1					10		

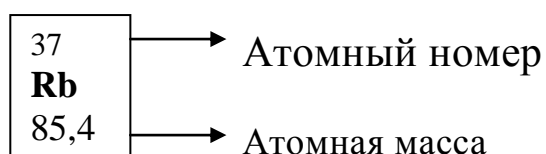


Таблица 11 - Плотность элементов и их оксидов

Формула	Плотность ρ , г/см ³	Формула	Плотность ρ , г/см ³	Формула	Плотность ρ , г/см ³
Al	2,70	Pb	11,34	Mo	10,23
Al₂O₃	4,00	PbO	9,53	MoO₂	6,47
Co	8,80	Zr	6,50	MoO₃	4,60
CoO	6,20	ZrO₂	5,73	Cd	8,64
Fe	7,86	Mg	1,74	CdO	8,15
FeO	5,7	MgO	3,58	Cr	7,16
Fe₂O₃	5,24	Ni	8,90	Cr₂O₃	5,21
Cu	8,93	NiO	7,45	Zn	7,14
Cu₂O	6,00	Sn	7,30	ZnO	5,60
CuO	6,4	SnO	6,45		
Ti	4,54	W	19,30		
TiO₂	4,26	WO₃	7,16		

Таблица 12 - Электрохимические эквиваленты металлов $K_{\text{Э}}$

Металл	$K_{\text{Э}}$, г/А·ч	Металл	$K_{\text{Э}}$, г/А·ч
Al	0,335	Mg	0,454
Cd	2,097	Ni	1,095
Cr	0,324	Pb	3,865
Cu	1,186	Sn	2,214
Fe	1,042	Zn	1,220

Таблица 13 - Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e = Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e = Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e = 1/2H ₂	+0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,521
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. [Текст] / Н. П. Жук, М.: Metallurgy, 1976. 472 с.
2. Пенько, А. С. Коррозия металлов и защита их покрытием оксидной и металлической пленкой. [Текст] / А. С. Пенько. М.: Metallurgy, 1962. 165 с.
3. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. [Текст] / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов. М.: Metallurgy, 1971. 280 с.
4. Фокин, М. Н. Методы коррозионных испытаний металлов. [Текст] / М. Н. Фокин, К. А. Жигалов. М.: Metallurgy, 1986. 272 с.
5. Грилихес, С. Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. [Текст] / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. Л.: Химия, 1990. 288 с.
6. Любимова Н. Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. Учебн. пособие для не хим. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1990. 351 с.
7. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. Учебн. пособие для вузов. / под ред. В. А. Рабиновича и Х. М. Рубинной. Л.: Химия, 1985. 264с.
8. Гольбрайх З. Е. Сборник задач и упражнений по химии. Для хим. Техн. Вузов. М.: Высшая шк., 1984. 224 с.
9. Кузнецова Л.П. Коррозия металлов: методические указания по выполнению контрольной работы для студентов направлений 190600.62, 190700.62 очной и заочной форм обучения / Юго-Зап. Гос. ун-т; сост.: Л.П. Кузнецова Курск, 2013. 36 с.: ил. 4, табл. 13, прилож. 1. Библиогр.: 8.: с. 36.
- 10 Кузнецова Л. П. Коррозия металлов [Электронный. курс] : учебное пособие / Л. П. Кузнецова, А. В. Петридис. - Курск : КурскГТУ, 2007. - 156 с.