

**А. С. Неверов**

Белорусский государственный университет транспорта

## **ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ СТУДЕНТАМ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ**

Особенностью преподавания химии для технических специальностей вузов является преимущественно практическая направленность. По этой причине многие теоретические аспекты, которые подробно освещаются в курсах химии для химических специальностей, для «технарей» лишь упоминаются, а то и вообще опускаются. Но к тому, что оставить, а что убрать нужно подходить с предельной осторожностью, иначе «с водой

можно выплеснуть и ребенка». Многие, казалось бы, чисто теоретические вопросы, могут иметь колоссальное практическое значение.

Рассмотрим эти соображения с позиций электрохимии. Ее изложение начинается обычно с объяснения механизма возникновения электродного потенциала. Описывая процессы, сопровождающие это явление, обычно говорят, что имеет место как переход ионов металла в раствор, так и обратный ему процесс возврата ионов в металл. При некоторой критической концентрации этих ионов в электролите наступает равновесие этих двух процессов. Однако причина смещения равновесия в сторону перехода ионов либо не упоминается, либо объясняется чрезмерно сложно и непонятно для студентов. Можно, не слишком отступая от истины, объяснить это наглядно. Ионы, переходящие в раствор, гидратируются, мгновенно покрываясь «шубой» из полярных молекул воды. Для возврата их в металл необходимо эту «шубу» снять (разрушить), а это требует дополнительной энергии. Поэтому переход в электролит совершается легче, чем обратный переход, который становится возможным только при достижении определенной (критической) разности потенциалов между электролитом и металлом, достигаемой при определенной концентрации ионов металла в электролите (точнее при определенном превышении концентрации катионов металла по отношению к концентрации анионов).

При объяснении свойств ряда напряжений не следует возводить его в абсолют. Место в нем каждого элемента несколько условно, так как величина электродного потенциала зависит от температуры и состава раствора, в который погружены электроды, в частности от активности (или концентрации) ионов данного вещества в электролите. При изменении концентраций и растворителя последовательность веществ в ряду напряжений может изменяться, особенно для веществ, близко расположенных в этом ряду. Так, в обычном ряду напряжений металлы располагаются в следующем порядке  $Mg \rightarrow Al \rightarrow Ti \rightarrow Zn \rightarrow Fe \rightarrow Cd \rightarrow Ni \rightarrow Sn \rightarrow Pb \rightarrow Cu \rightarrow Ag$ . Тогда как в морской воде стационарные потенциалы металлов увеличиваются в ряду  $Mg \rightarrow Zn \rightarrow Al \rightarrow Cd \rightarrow Fe \rightarrow Pb \rightarrow Sn \rightarrow Ni \rightarrow Cu \rightarrow Ti \rightarrow Ag$ . В этом ряду титан занимает место рядом с благородными металлами, это объясняет его широкое применение в судостроении.

Далее объясняют работу гальванического элемента. На лабораторных занятиях это делают на примере элемента Даниэля – Якоби. Иногда студенты спрашивают, а что будет, если вместо электролитического ключа соединить два стаканчика, в которых находятся электроды, медной проволокой и обычно, даже опытные преподаватели, отвечают, что элемент не будет работать из-за концентрационной поляризации. Не

дай Бог, студенты настоят, чтобы это проверить, преподаватель покажет свою некомпетентность. Элемент работать будет, да еще как. Ведь электрическое сопротивление при этом уменьшится. В данном случае будет реализован вариант последовательного соединения гальванических элементов, аналогично тому, что имеет место в батареях элементов.

Рассмотрим более подробно механизм процессов, протекающих на электродах медно-цинкового элемента Даниэля-Якоби, погруженных, соответственно, в растворы одинаковой концентрации медного и цинкового купороса. Стаканы, в которые помещены электролиты и электроды, связаны медной перемычкой. При замыкании внешней цепи ионы цинка начинают переходить в электролит:  $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ . Освобождающиеся электроны перетекают на медный электрод по внешней цепи. В растворе цинкового купороса образуется разность потенциалов по отношению к медной перемычке, поэтому ионы цинка подходят к ней и забирают у нее электроны, восстанавливаясь при этом:  $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn^0$  (здесь имеет место определенный парадокс, однако эксперимент показывает, что цинк действительно осаждается на медной перемычке). Таким образом, эта часть перемычки заряжается положительным зарядом (катод), вторая часть, погруженная в медный купорос, отрицательным (анод). Анодная часть перемычки отдает ионы меди в раствор медного купороса:  $Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$  и компенсирует избыток отрицательного заряда в электролите, возникающий за счет протекания катодного процесса на медном электроде:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ .

Кстати, при описании вариантов гальванических элементов, обычно, упускают один, очень важный, работа которого основана на градиенте температур. При наличии разности температур электродов (или электролита) возможно образование гальванической пары даже при одинаковой природе электродов и одинаковом составе и концентрации электролитов. Это так называемые «термоградиентные» гальванические элементы. Их наличие необходимо учитывать при анализе коррозионных процессов. С другой стороны при определенных обстоятельствах их можно использовать как замену термопар при необходимости контроля температуры какого-либо процесса.

При объяснении темы «электролиз» обычно предполагается, что электрическое напряжение от внешнего источника тока должно поступать к электродам только по проводникам первого рода (то есть обладающим электронной проводимостью), непосредственно контактирующим с электродами. Однако описанный ниже эксперимент опровергает это предположение. Чрезвычайно интересным было поведение алюминиевого образца, который, находясь в электролите (водопроводная вода), не контактировал ни с одним из электродов и не был соединен

с источником электрического напряжения. На образце в этом случае протекали как анодный, так и катодный процессы (рисунок 1).

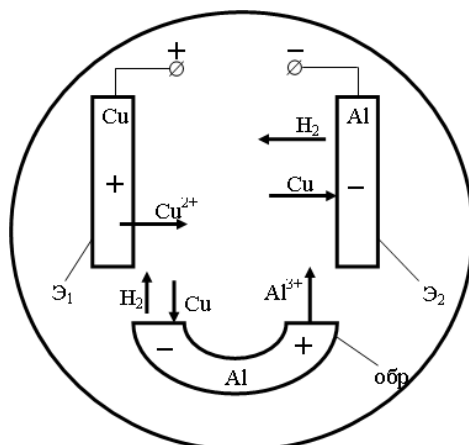


Рисунок 1 – Схема процессов, протекающих при электролизе на электродах (анод – медь), при участии алюминиевого образца (обр), не соединенного с источником электрического напряжения и не контактирующего с электродами (Э<sub>1</sub> и Э<sub>2</sub>)

При этом на том конце образца, который был ближе к аноду электролизера, протекали катодные процессы (в случае медного анода – вначале восстановление воды, затем восстановление ионов меди, переходящих в раствор при электролизе из медного анода; в случае алюминиевого анода – преимущественно первый процесс). На конце образца ближайшем к катоду протекало анодное растворение алюминия, имеющее характер язвенной коррозии (рисунок 2). В принципе эти процессы аналогичны тем, которые рассмотрены при описании элемента Даниэля-Якоби с медной перемычкой. В элементе в качестве внешнего источника напряжения по отношению к перемычке выступает разность потенциалов медного и цинкового электродов, а сама перемычка играет роль образца, обозначенного на рис. как «обр».

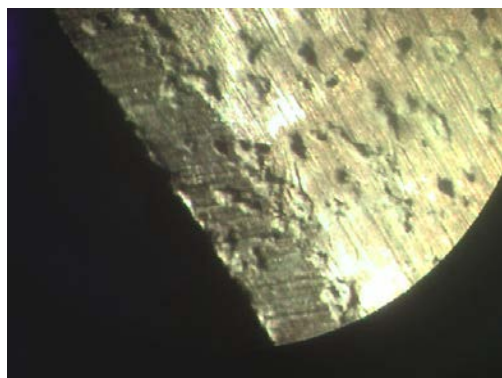


Рисунок 2 – Микрофотография анодной части алюминиевого образца («обр» на рисунке 1) после электролиза ( $U = 100 \text{ В}$ ,  $\tau = 1 \text{ час}$ )

Таким образом, очевидно, что при подаче на электрохимическую систему внешнего электрического потенциала электродные процессы могут протекать даже на металлических деталях не находящихся в непосредственном контакте с электродами. Это позволяет объяснить механизм протекания ряда коррозионных процессов.

При изложении темы «коррозия металлов» не лишним будет упоминание о том, что в качестве электролитов в электрохимической коррозии могут выступать не только жидкости, но и некоторые твердые вещества. Так, типичные изоляторы – полимеры при температурах меньших температуры плавления, но близких к ней могут обладать ионной проводимостью [1] и, следовательно, выполнять функцию электролита даже в том случае, когда они являются электроизоляционной (или антикоррозионной) прослойкой между двумя металлами. В результате может иметь место коррозия металлов, необъяснимая с классических позиций коррозионной науки.

### **Литература**

1 Белый, В. А. Об электрохимических свойствах металлополимерных систем / В. А. Белый, В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т. 18 Б. – № 8. – С. 575–578.