第 1 章 思考练习题

1．导出腐蚀速度 mm / a 与 g / m²·h 间的一般关系式。

推导如下：

$$\upsilon_{深}=\frac{\Delta h(\mathrm{mm})}{t(a)}=\frac{10\Delta h(\mathrm{cm})}{t(a)}$$

$$\Delta m=\Delta \mathrm{V}\rho=S(\mathrm{cm}^2)\Delta \mathrm{h(cm)}\rho$$

所以

$$\upsilon_{深}=\frac{10\Delta h(\mathrm{cm})}{t(\mathrm{a})}$$

$$=\frac{10\Delta m}{S(\mathrm{cm}^2)\cdot\rho\cdot t(\mathrm{a})}$$

$$=\frac{10\Delta m}{10^4 S(\mathrm{m}^2)\cdot\rho\cdot\frac{t(\mathrm{h})}{365\times 24}}$$

$$=8.76\times\frac{\Delta m}{S(\mathrm{m}^2)\cdot\rho\cdot t(\mathrm{h})}$$

$$=8.76\times\frac{v_{失}}{\rho}(\mathrm{mm}/a)$$

注意时间单位和长度单位的换算：将时间用 a、长度单位用 mm 表示。

因为推导的是量的单位之间的换算关系，故在推导过程中需要保持数值不变的条件下改变量的单位。

2．Mg 在海水中的腐蚀速度为 1.45g/m²·d，问每年腐蚀多厚？若 Pb 也以这个速度腐蚀，其 $v_{深}$(mm/a)多大？ 已知 Mg 的密度为 1.74 g·cm⁻³，Pb 的密度为 11.35g·cm⁻³。

解： $v_{失}$=1.45 g/m²•d=1.45×1/24 g/m²•h

$$v_{深(\mathrm{Fe})}=8.76\frac{v_{失}}{\rho}=8.76\times\frac{1.45}{24\times 1.74}=0.304\mathrm{mm/a}$$

$$v_{深\ (\mathrm{Pb})}=8.76\frac{v_{失}}{\rho}=8.76\times\frac{1.45}{24\times 11.35}=0.047\mathrm{mm/a}$$

尽管不同的金属用失重法表示的腐蚀速度相同，但用深度法表示腐蚀速度却相差很大。

3．已知铁在介质中的腐蚀电流密度为 0.1mA·cm⁻²，求其腐蚀速度 $v_{深}$和 $v_{失}$。试问铁在此介质中是否耐蚀？

解： $v_{失} = 3.73\times10^{-4}\times\frac{M\cdot i_{corr}}{n}$ (g/m²·h)

$= 3.73\times10^{-4}\times55.8\times0.1\times1000/2$

$= 1.04$ (g/m²·h)

$$v_{深(Fe)} = 8.76\frac{v_{失}}{\rho} = 8.76\times\frac{1.04}{7.87} = 1.16\text{mm/a}$$

根据我国耐蚀性的四级标准，可得出如下结论，铁在该腐蚀介质中可用，但腐蚀较重。

4．已知铁的密度为 7.87 g/cm³，铝的密度为 2.7 g/cm³，当两种金属的腐蚀速度均为 1.0g/m²·h 时，求以腐蚀深度指标(mm/a)表示的两种金属的腐蚀速度。

解：

$$v_{深(Fe)} = 8.76\frac{v_{失}}{\rho} = 8.76\times\frac{1.0}{7.87} = 1.11\text{mm/a}$$

$$v_{深(Al)} = 8.76\frac{v_{失}}{\rho} = 8.76\times\frac{1.0}{2.7} = 3.24\text{mm/a}$$

换算为深度指标，铁的腐蚀速度为 1.11mm/a，铝的腐蚀速度为 3.24mm/a 说明铁的密度大腐蚀浅些，铝的密度小腐蚀自然要深些。

第 2 章 腐蚀过程热力学 思考练习题

1．什么是电化学腐蚀？简述电化学腐蚀的基本原理。

金属在电解质溶液中进行的腐蚀叫电化学腐蚀。

金属发生电化学腐蚀时，金属本身起着将原电池的正极和负极短路的作用。因此，一个电化学腐蚀体系可以看作是短路的原电池，这一短路原电池的阳极使金属材料溶解，而不能输出电能，腐蚀体系中进行的氧化还原反应的化学能全部以热能的形式散失。

2．什么是平衡电位、非平衡电位、标准电位、稳定电位？

平衡电位是指一个电极反应处在平衡状态时电极上建立的电位。平衡状态是指：电极反应可逆；电荷转移平衡。电极上既没有净电流流过，也没有净化学反应。

当金属电极上只有一个确定的电极反应，即阳极过程和阴极过程互为逆反应，并且该反应达到了动态平衡，电极反应不仅存在电荷平衡，而且也存在物质平衡，即金属的溶解速度等于金属的沉积速度，这时在金属/溶液界面上建立起一个不变的电位差，这个电位差就是金属的平衡电极电位，也叫平衡电位。

非平衡电位：

一个电极同时存在两个或两个以上不同物质参与的电化学反应，这种情况下的电极电位称为非平衡电极电位。

铁与 HCI 溶液间的氧化反应是 $Fe \rightarrow Fe^{2+}(aq)+2e^-$，但电极的还原反应却是 $2H^+(aq)+2e^- \rightarrow H_2$。在电极上氧化反应的物质和还原反应的物质是不相同的，它的氧化反应和还原反应也是不可逆的。这种电极电势的建立并不表示电极反应已达到平衡状态，因而称为非平衡电势。非平衡电势最后能达到一个恒定的数值，称为稳定电势。

标准电位为该电极与标准氢电极组成原电池，通过测定原电池的标准电动势，从而计算出该电极的标准电极电位。

所谓标准状态是指组成电极的离子的浓度（严格讲应为活度）为 1mol/L，气体的分压为 101.3kPa，液体和固体都是纯净物质。例如要测定 Zn/Zn 电对的标准电极电势，是将纯净的锌片放在 1mol·L 的 ZnSO4 溶液中，把它和标准氢电极用盐桥联接起来，组成一个原电池。金属与电解质溶液构成的体系中，在金属-溶液两相间，当金属离子在两相中的电化学位相等时，就建立起电化学平衡。这种单一电极反应的电荷和物质交换均达到了平衡电极电位。它与其溶液中金属本身的离子活度之间的关系符合能斯特公式（Nernst）。

Rest potential、混合电势（mixed potential）、稳定电位、稳态电势（stationary potential）。当金属浸入溶液中，有时在金属和溶液的界面上，即使没有净电流通过，仍有净的化学反应在进行着，这时所建立起的电极电位叫做稳态电位。

电极上可发生多个电极反应时称为多重电极。多重电极在无净电流通过时的电势称为静态电势。例如，锌插入硫酸中即构成多重电极（其上可发生锌的氧化和 H^+ 的还原两个反应）。即无净电流通过时仍可发生的化学反应（$Zn+2H^+ \rightarrow Zn^{2+}+H_2$)。在讨论腐蚀问题也称作腐蚀电势（corrosion potential）。

3．两块铜板用钢螺栓固定，将会出现什么问题？应采取何种措施？

4．什么是化学腐蚀和电化学腐蚀？举例说明之。并说明化学腐蚀和电化学腐蚀的不同特征。

答：化学腐蚀就是在金属表面直接发生化学反应使金属氧化、溶解，即氧化成离子或高价化合物；电化学腐蚀的特征是：主要发生在非均匀的金属表面上，在金属表面构成微电池(局部电池)，产生的局部电流，发生电化学反应，使金属氧化、溶解，能量以热的形式传给环境。

化学腐蚀与电化学腐蚀的特征

项　目	化学腐蚀	电化学腐蚀
反应类型	氧化还原反应	氧化还原反应
腐蚀介质	干燥气体或非电解质溶液	电解质溶液
过程推动力	化学位不同的反应相相互接触	电位不同的导体物质组成电路
过程规律	多相化学反应动力学	电极过程动力学
电子传递	在同一地点直接碰撞传递电子	在金属表面不同区域间接得失电子
反应区域	反应物在碰撞点处直接碰撞完成	在相对独立的阴、阳极区域同时完成
产物及特征	腐蚀产物膜比较致密	腐蚀产物膜疏松
温度	一般在高温条件下	通常在室温，少数在高温条件下

5．腐蚀电池与一般原电池有何差别？

在腐蚀电化学中，将这种只能导致金属材料的溶解而不能对外做有用功的短路原电池定义为腐蚀电池。

6．通过设计一个合理的化学实验，证明钢铁在有电解质存在的条件下发生的是电化学腐蚀。

盐水滴实验可以证明钢铁在有电解质存在的条件下发生的是电化学腐蚀。

7．腐蚀电池导致金属材料的破坏，如果溶液中没有可接受电子的氧化剂(阴极去极化剂)存在，是否还会导致金属材料的破坏？

8．腐蚀倾向的热力学判据是什么？以 Fe 为例，说明它在潮湿大气中可否自发生锈。

9．如何用电化学判据说明金属电化学腐蚀的难易程度，有何局限性？

10．以 Fe、Cu 及 16MnCu 钢（含 C 0.12%~0.20%，Si 0.20%~0.60%，Mn 1.20%~1.60%，Cu 0.20%~0.40%）为例说明它们在大气中的耐蚀性。

11．什么是腐蚀电池？有那些类型？举例说明可能引起的腐蚀种类。

12．举例说明腐蚀电池的工作历程。

1．阳极过程：$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

2.阴极过程：$H^{2+} + 2e \rightarrow H_2$

3．电流的流动：电流的流动在金属中是依靠从阳极流向阴极的电子，在溶液中则是依靠迁移的离子，即阳离子从阳极区向阴极区迁移，阴离子从阴极区向阳极区迁移。在阳极和阴极区界面上则分别发生上述的氧化和还原反应，实现电子的传递。这样，整个电池体系便形成了一个回路。

13．金属化学腐蚀与电化学腐蚀的基本区别是什么？

14．根据 Fe—H_2O 电势—pH 图回答下列问题：

(1) 铁在什么条件下最稳定?

(2) 铁在什么介质中腐蚀最严重?

(3) 铁在什么电势、pH 条件下被腐蚀为 Fe^{2+}?

答: (1) Fe 在 $E<-0.5$, pH 值 比较低时最稳定。

(2) Fe 在 pH ＜ 6，和 $E>-0.4$ 时以及 $E\approx 0--0.8$, 和 pH≈8—14 间腐蚀最严重。

(3) 在 pH＜ 6， $-0.4<E<0.8$ 区成为 Fe^{2+}。

14．已知：在 25℃和 101325Pa 大气压下，判断 Cu 在无氧的纯 HCl 中和在有氧(P_{O2}=0.21×101325Pa)的 HCl 里是否发生金属腐蚀？

可能用到的数据如下：

物质	$\triangle_f G_m^\circ$(kJ·mol^{-1})
Cu^{2+}	64.98
H_2O	－237.19

答：1.无氧时

	Cu	$+2H^+$	$=Cu^{2+}$	$+H_2$
μ (kJ/mol)	0	0	64.98	0

$(\triangle G)_{T,P} = 64.98kJ>0$　　不腐蚀

2．有 O_2 时

	Cu	$+1/2\ O_2$	$+2H^+$	$=Cu^{2+}$	$+H_2O$
μ (kJ/mol)	0	0		64.98	－237.19

$$\mu_{O2} = \mu_{O2}^\circ + RT\ln\frac{P_{O2}}{P_{O2}^{\ 0}}$$

$$= 0 + 8.314\times 298\ln 0.21$$

$$= -1.93\ kJ$$

$(\triangle G)_{T,P}<0$　　腐蚀

15．在 25℃和 101325Pa 大气压下，求 Fe 在下列不同腐蚀介质中是否发生腐蚀?

(1) 在酸性水溶液中(pH=0)，

(2) 在同空气接触的纯水中(pH=7，$p_{O2}=0.21\times 101325Pa$)，

(3) 在同空气接触的碱性水溶液中(pH=14，p_{O2} = 0.21×101325Pa)

解：(1) 在酸性水溶液中(pH=0)，

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$

μ(kJ•mol^{-1})　0　0　－84.85　0

$$(\triangle G)_{T,P} = -84.85\ kJ\bullet mol^{-1}$$　能腐蚀

(2) 在同空气接触的纯水中(pH=7，P_{O2} = 0.21×101325Pa)，

$$Fe + 1/2O_2 + H_2O = Fe(OH)_2$$

μ(kJ•mol^{-1})　0　?　－237　－483.08

$$\mu_{O2} = \mu_{O2}^{\ominus} + RT\ln\frac{P_{O2}}{P_{O2}^{\ 0}}$$

$$=0 + 8.314\times298\times \ln 0.21$$

$$= -3.87\ kJ$$

$$(\triangle G)_{T,P} = -483.08 - [(-237) + \frac{1}{2}\times(-3.87)]$$

$$= -244.14kJ$$　能腐蚀

(3) 在同空气接触的碱性水溶液中(pH=14，P_{O2} = 0.21×101325Pa)

$$Fe + 1/2O_2 + OH^- = HFeO_2^-$$

μ(kJ•mol^{-1})　0　−1.93　−157.27　−378.82

$$(\triangle G)_{T,P} = -378.82 - [(-157.27) + \frac{1}{2}\times(-3.87)]$$

$$= -219.61kJ$$

Fe 在酸性、中性和碱性水溶液中都是不稳定的，都有发生腐蚀的倾向。

16．金属的电化学腐蚀是金属作原电池的阳极被氧化，在不同的 pH 条件下，原电池中的还原作用可能有下列几种：

酸性条件：$2H^+ + 2e = H_2\ (p^{\ominus})$　溶液中无 O_2

$O_2\ (p^{\ominus}) + 4H^+ + 4e = 2H_2O$　溶液中有 O_2

碱性条件：$O_2\ (p^{\ominus}) + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的浓度至少为 1×10^{-6}mol/kg。现有如下 6 种金属：Au、Ag、Cu、Fe、Pb 和 Al，试问哪些金属在下列 pH 条件下会被腐蚀：

(1) 强酸性溶液 pH=1　(2) 强碱性溶液 pH=14

(3) 微酸性溶液 pH=6　(4) 微碱性溶液 pH=8

所需的 $E^{\ominus}$值自己查阅，设所有的活度系数为 1。

解：南京大学物理化学（下）P153，21 题

发生还原作用(阴极)的电极电势分别为

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/078120051071006031